



Università degli Studi di Cagliari

Scuola di Dottorato in Ingegneria e Scienze per l'Ambiente ed il Territorio

Dottorato di Ricerca

Geoingegneria e Tecnologie Ambientali

XXIV Ciclo

STUDIO PRELIMINARE PER LA VALUTAZIONE DELLA
FATTIBILITÀ DI UN PROGETTO DI CO₂-ECBM NEL BACINO
CARBONIFERO DEL SULCIS

Tutores:

Prof. Ing. Raimondo Ciccu

Prof. Fedora Quattrocchi

Dottorando:

Dott. Ing. Alessandro Mazzella

Co-Tutores

Dott. Ing. Caterina Tilocca

Dott.ssa Alessandra Sciarra

Coordinatore Dottorato:

Prof. Ing. Aldo Muntoni

Anno Accademico 2010-2011

Alla mia mamma ed al mio papà ...

... e a Boogy !

Abstract

Oggi giorno lo stoccaggio geologico dell'anidride carbonica rappresenta una importante alternativa per ottenere una riduzione delle emissioni di gas serra in atmosfera.

L'individuazione di aree idonee a contenere in sicurezza elevati quantitativi di gas richiede un complesso processo di valutazione di un vasto numero di parametri che devono considerare aspetti ambientali, geologici ed economici. La varietà e la variabilità di questi criteri rende, di fatto, ogni valutazione unica e, quindi, proibitivo per il responsabile del progetto (*Decision Maker, DM*) il ricorso alla sua sola ed esclusiva esperienza suggerendo l'utilizzo di un sistema di supporto alle decisioni (*Decision Support System, DSS*).

Nella ricerca orientata alle tecniche di stoccaggio geologico della CO₂, l'idea di unire GIS e DSS consente la realizzazione di strumenti analitici particolarmente potenti in grado di valutare differenti scenari progettuali dal punto di vista tecnico, economico ed ambientale in modo che sia sempre garantito il giusto compromesso tra fattibilità tecnica e sostenibilità ambientale.

L'obiettivo principale del presente lavoro di ricerca è stato quello di proporre un approccio innovativo per la valutazione di prefattibilità di un progetto di stoccaggio geologico di CO₂ con la liberazione del gas naturale imprigionato all'interno della sostanza organica (*Coal Bed Methane, CBM*) all'interno del Bacino Carbonifero del Sulcis (Sardegna Sud-Occidentale).

Le tecniche sviluppate ed utilizzate per la perimetrazione del serbatoio geologico più idoneo, per la caratterizzazione *in situ* dell'area e per le analisi di laboratorio sul carbone hanno richiesto un complesso studio sperimentale i cui metodi e risultati verranno presentati e discussi all'interno della presente tesi.

Abstract

Nowadays CO₂ geological storage represents a valuable alternative to reduce greenhouse gases release into atmosphere.

Correct identification of the location for a suitable reservoir is a complex decisional process because it must consider a great number of criteria mainly concerning environmental, geological and economical aspects. The variety and variability of these parameters make each evaluation unique and, for this reason, it is not advisable for the decision maker (DM) using only his own experience rather it would be advisable the use of a decision support system (DSS).

In the carbon sequestration research field, the combination of DSS and GIS technologies allows the realization of powerful tools able to identify and solve technical problems and to evaluate both technically and economically different alternatives in order to assure the right balance between the success of the project and its environmental sustainability.

The main objective of this research work was to propose a novel approach for the assessment of the pre-feasibility of a CO₂ geological storage within Sulcis Coal Basin coal seams (Italy, SW Sardinia) with enhanced coalbed methane recovery (ECBM).

All the techniques developed to assess suitable reservoirs, to perform the in-situ characterization and to evaluate "Sulcis" coal required a complex of studies and laboratory tests. All methods and results are introduced and discussed within this PhD thesis.

Indice

Capitolo I: Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni

I.1 Il problema CO ₂	1
I.2 Riduzione delle emissioni di CO ₂ in atmosfera: gli accordi internazionali.....	3
I.2.1 Il Protocollo di Kyoto	7
I.2.2 Il pacchetto europeo "clima-energia"	7
I.3 Riduzione delle emissioni di CO ₂ in atmosfera: il CCS	9
I.3.1 Cattura della CO ₂	9
I.3.2 Trasporto della CO ₂	10
I.3.3 Stoccaggio Geologico della CO ₂	11
I.3.3.1 Stoccaggio all'interno di cavità saline	13
I.3.3.2 Stoccaggio all'interno di acquiferi salini profondi	14
I.3.3.3 Stoccaggio all'interno di giacimenti petroliferi e/o gasiferi	15
I.3.3.4 Stoccaggio all'interno di letti di carbone non coltivabili	16
I.3.4 I costi del CCS.....	16
I.3.5 Rischi connessi al CCS	19
I.3.6 La nuova Direttiva Europea in materia di CCS	20
I.3.6.1 Sintesi dei contenuti della Direttiva 2009/31/CE	22
I.3.6.2 Oggetto, scopo ed ambiti di applicazione e definizioni della Direttiva 2009/31/CE	23
I.3.6.3 Scelta dei siti	23
I.3.6.4 Licenze di esplorazione ed autorizzazioni allo stoccaggio	26
I.3.6.5 Gestione, chiusura e fase di post-chiusura del sito di stoccaggio di CO ₂	28
I.3.6.6 Regole di accesso e controversie	34
I.4 La situazione in Europa	34
I.4.1 Panoramica di progetti di CCS a livello internazionale	36
I.5 La situazione in Italia	41
I.5.1 La situazione in Sardegna	49

Capitolo II: La tecnica del CO₂-ECBM nei corpi carboniferi non coltivabili

II.1 I giacimenti carboniferi	53
II.1.1 Genesi dei giacimenti carboniferi.....	53
II.1.1.1 Classificazione dei carboni	55
II.1.2 Il carbone come riserva di gas.....	56
II.1.3 Aspetti geo-giacimentologici dei depositi carboniferi	57
II.2 La tecnica del CO ₂ -ECBM nei giacimenti carboniferi non coltivabili.....	59
II.2.1 Meccanismi di trasporto di gas e fluidi all'interno dei giacimenti carboniferi.....	62
II.2.2 Meccanismo di trapping della CO ₂ all'interno di giacimenti carboniferi	64
II.2.2.1 Calcolo della capacità di stoccaggio di un deposito carbonifero.....	67
II.2.3 Meccanismo di rilascio del gas naturale	69
II.2.3.1 Composizione del Coal Bed Gas prodotto	71
II.2.4 Influenza delle caratteristiche del deposito carbonifero sul CO ₂ -ECBM	73
II.2.4.1 Influenza delle proprietà del carbone sul CO ₂ -ECBM	74
II.2.4.2 Influenza delle caratteristiche del giacimento sul CO ₂ -ECBM	83

II.3 CO ₂ -ECBM field tests.....	85
---	----

Capitolo III: Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis

III.1 Il problema della scelta del sito	91
<i>III.1.1 Criteri di screening e ranking per la scelta del sito</i>	93
III.1.1.1 Valutazione strategica a scala regionale.....	97
III.1.1.2 Valutazione di dettaglio del bacino di stoccaggio.....	101
III.1.1.3 Ranking dei siti di iniezione e di stoccaggio.....	102
III.1.1.4 Caratterizzazione del sito di iniezione e di stoccaggio	103
III.2 Il Bacino Carbonifero del Sulcis.....	103
<i>III.2.1 Inquadramento geografico</i>	103
<i>III.2.2 Inquadramento morfologico</i>	105
<i>III.2.3 Inquadramento climatico</i>	106
<i>III.2.4 Inquadramento geologico-strutturale</i>	107
<i>III.2.5 Inquadramento giacimentologico</i>	110
<i>III.2.6 Il carbone "Sulcis"</i>	113
<i>III.2.7 Inquadramento paesaggistico</i>	113
<i>III.2.8 Inquadramento economico</i>	116
III.3 Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO ₂ -ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.....	118
<i>III.3.1 Materiali e metodi</i>	119
III.3.1.1 Proposta di procedura per lo screening e di ranking di potenziali siti di iniezione/stoccaggio nel Bacino Carbonifero del Sulcis	120
III.3.1.2 Raccolta dei dati disponibili	121
III.3.1.3 Elaborazione di modelli per la definizione di profondità, potenza e tenori di zolfo del deposito carbonifero	122
III.3.1.3 Descrizione ed utilizzo dei criteri di valutazione.....	124
III.3.1.4 Determinazione dell'influenza di ciascun criterio sul processo decisionale mediante l'Analytic Hierarchy Process (AHP)	133
III.3.1.5 Elaborazione della Su.S.E.	138
<i>III.3.2 Risultati e discussione</i>	141

Capitolo IV: Caratterizzazione del sito di stoccaggio della CO₂: calcolo della *baseline* pre-iniezione

IV.1 Caratterizzazione in situ dei potenziali siti di stoccaggio	143
<i>IV.1.1 Iniettabilità</i>	144
<i>IV.1.2 Contenimento</i>	145
<i>IV.1.3 Capacità</i>	146
IV.2 Caratterizzazione dei bacini carboniferi	146
IV.3 La campagna di Matzaccara 2010.....	148
<i>IV.3.1 Inquadramento dell'area</i>	149
<i>IV.3.2 Metodi</i>	151
IV.3.2.1 Misure di flussi di CO ₂ e CH ₄	152
IV.3.2.2 Misure di concentrazione di ²²² Rn e ²²⁰ Rn.....	154
IV.3.2.3 Misure di concentrazione di geogas.....	155
IV.4 Risultati e discussione.....	156

IV.5 Conclusioni.....	165
-----------------------	-----

Capitolo V: Caratterizzazione del carbone “Sulcis” e misura sperimentale della capacità di adsorbimento della CO₂

V.1 Il carbone “Sulcis”	169
V.1.1 <i>Analisi bibliografica sul carbone “Sulcis”</i>	169
V.1.2 <i>Caratterizzazione di laboratorio del carbone “Sulcis”</i>	173
V.1.2.1 Preparazione dei campioni	174
V.1.2.2 Analisi granulometriche.....	176
V.1.2.3 Analisi della massa volumica	177
V.1.2.4 Analisi immediate (Proximate Analysis)	179
V.1.2.5 Analisi elementare (CHN Analysis)	180
V.1.2.6 Analisi chimica	181
V.1.2.7 Analisi mineralogica	184
V.2 Studio della capacità di adsorbimento della CO ₂ del carbone “Sulcis”	186
V.2.1 <i>Materiali e metodi</i>	188
V.2.1.1 Preparazione dei campioni	189
V.2.1.2 Strumento di misura	190
V.2.1.3 Procedura sperimentale	191
V.2.1.4 Interpretazione dei dati di adsorbimento	192
V.2.2 <i>Risultati e discussione</i>	195
V.2.2.1 Superficie Specifica	195
V.2.2.2 Calore isosterico di adsorbimento.....	196
V.2.2.3 Dimensione media dei pori.....	196
V.2.2.4 Porosità	197
V.2.2.5 Isotherme di adsorbimento	199
V.3 Conclusioni.....	207
Conclusioni e sviluppi futuri.....	209
Bibliografia	213
Ringraziamenti	229

Capitolo I

Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni

I.1 Il problema CO₂

Secondo gli ultimi dati pubblicati dall'*International Energy Association* (IEA), i combustibili fossili soddisfano ancora oggi circa l'80% del fabbisogno energetico mondiale e più del 95% di quello del comparto dei trasporti (IEA, 2011) (Fig. I.1). La relativa abbondanza in termini di disponibilità all'interno della crosta terrestre, il loro facile immagazzinamento, la semplicità delle tecnologie di sfruttamento e, specialmente, i bassi costi di produzione e di utilizzo, sono i principali vantaggi nell'impiego di tali fonti energetiche non rinnovabili.

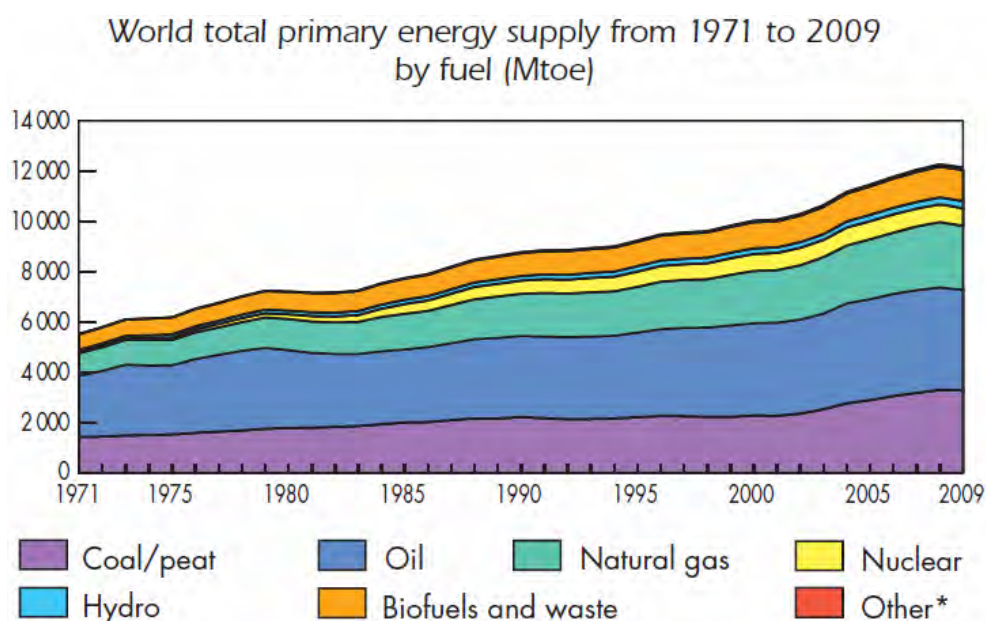


Fig. I.1 Evoluzione della produzione energetica mondiale nel periodo 1971-2009 (IEA, 2011)

D'altra parte, il loro utilizzo comporta delle gravi problematiche ambientali dovute al rilascio in atmosfera di elevati quantitativi di gas serra (principalmente CO₂, CH₄ e N₂O) prodotti durante la loro combustione. Per questo motivo la concentrazione di CO₂ presente in atmosfera ha subito, a partire dagli anni della Rivoluzione Industriale e per effetto del sempre più elevato impiego di carbone, petrolio e gas naturale, un incremento del 30%: si è passati da valori di concentrazioni prossimi a 280 ppm a quelli odierni superiori ai 365 ppm

(Fig. 1.2). Questo aumento delle emissioni antropiche di CO₂ e, di conseguenza, della sua concentrazione in atmosfera, è ritenuto essere il maggior responsabile delle gravi problematiche ambientali di *global warming* (IPCC, 2007).

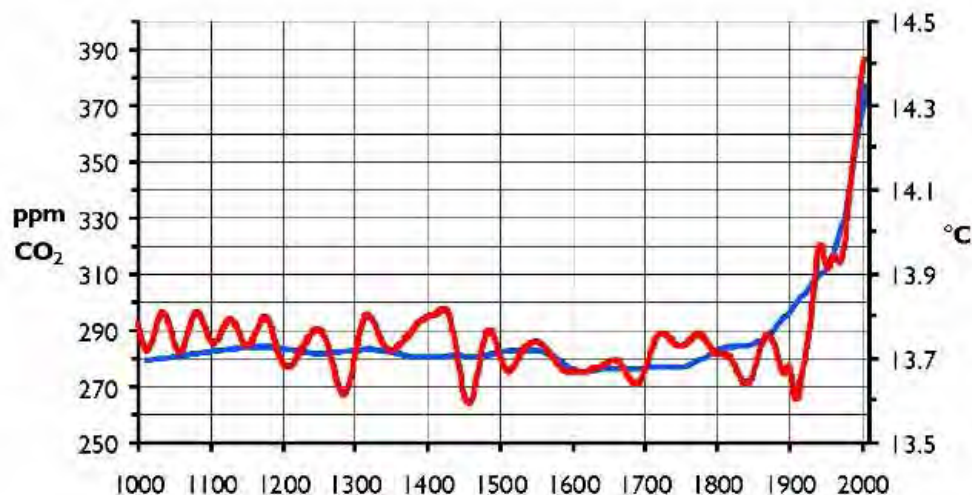


Fig. 1.2 Confronto tra emissioni di CO₂ in atmosfera, in blu, e l'andamento della temperatura media mondiale, in rosso (Central Connecticut State University, 2007)

Poiché, però, l'energia rappresenta un fattore di primaria importanza per sostenere lo sviluppo economico mondiale, i combustibili fossili rimarranno una fonte energetica strategica fino a quando non saranno disponibili tecnologie efficienti di produzione energetica a partire da fonti *rinnovabili*. Le proiezioni dell'IPCC indicano che, a livello mondiale, non sarà possibile la completa sostituzione dei combustibili fossili con le fonti energetiche *pulite* prima di almeno altri 100 anni (IPCC, 2007).

Con gli attuali tassi di produzione energetica e senza immediate e funzionali misure di riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera le ripercussioni ambientali rischiano di essere gravi. Gli studi redatti dall'IPCC e pubblicati all'interno dell'ultimo *Special Report on Emissions Scenarios* (IPCC, 2000) indicano che nell'anno 2100 la concentrazione di CO₂ in atmosfera potrebbe essere superiore ai 541 ppm. Lo scenario ambientale prodotto da tali valori di CO₂ in atmosfera verosimilmente sarà caratterizzato da:

- un'accelerazione del ciclo dell'acqua nell'atmosfera e nel suolo, con conseguente aumento globale delle precipitazioni atmosferiche con distribuzione non-uniforme sul pianeta;

- un aumento delle temperature medie compreso tra 1.1°C e 6.4°C a seconda delle zone;
- un aumento della frequenza degli eventi meteorologici estremi come siccità, alluvioni e tempeste e degli eventi ad essi collegati (come ad esempio smottamenti, frane, allagamenti, ecc...);
- un aumento del livello medio del mare per effetto dello scioglimento dei ghiacciai perenni, con un conseguente aumento della frequenza delle inondazioni;
- un aumento del rischio di desertificazione nelle zone tropicali e subtropicali con forti modificazioni delle fasce climatiche;
- forti mutazioni climatiche che potrebbero implicare gravi ripercussioni negative sulla salute degli ecosistemi ambientali.

Tutti questi aspetti hanno scosso la sensibilità dei governi mondiali e l'interesse della comunità scientifica internazionale verso la definizione di un vasto numero di soluzioni idonee a scongiurare i rischi connessi al verificarsi di un aumento incontrollato delle concentrazioni dei gas serra in atmosfera.

1.2 Riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera: gli accordi internazionali

La crescente attenzione dei governi mondiali verso le tematiche ambientali, ha prodotto, già dalla fine degli anni ottanta una crescente preoccupazione a livello internazionale riguardo le problematiche di *global warming* e la presa di coscienza della necessità di azioni di cooperazione internazionale volte a fronteggiare tale problema.

Storicamente il primo studioso a prevedere l'eventualità che l'emissione in atmosfera della CO₂ prodotta dalla combustioni dei combustibili possibili avrebbe potuto causare un surriscaldamento globale del pianeta fu il chimico svedese Svante August Arrhenius (1859-1927). Nel 1896, infatti, Arrhenius pubblicò l'articolo *On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground* nel quale, partendo dai risultati delle prove sperimentali compiute presso l'Osservatorio Allegheny di Pittsburgh sull'assorbimento della radiazione infrarossa da parte della CO₂ atmosferica e del vapore acqueo, formulò la sua legge sull'effetto serra (Arrhenius, 1896).

L'allarme lanciato dai risultati degli studi del chimico svedese venne sottovalutato a lungo e trascurato fino alla fine degli anni '70.

Nel 1979, davanti all'evidenza dei primi segnali dei cambiamenti climatici mondiali, venne indetta la *Prima Conferenza Mondiale sul Clima* nel corso della quale gli esperti delle nazioni partecipanti, riconobbero come urgente il problema dei mutamenti climatici. In tale circostanza il mondo scientifico indicò la responsabilità delle aumentate emissioni di gas serra in atmosfera sulle variazioni climatiche e denunciò l'influenza nefasta che tali alterazioni avrebbero presto avuto sull'uomo e sull'ambiente. La Conferenza terminò con una dichiarazione rivolta a tutti i governi mondiali affinché tenessero conto degli sconvolgimenti in atto e studiassero le politiche necessarie al benessere delle collettività. Tra gli importanti risultati dei lavori della Conferenza, si ricordano inoltre la creazione del *World Climate Programme* (WCP) sotto la diretta responsabilità della *World Meteorological Organization* (WMO), l'*United Nations Environment Programme* (UNEP) e l'*International Council of Scientific Unions* (ICSU).

Seguendo la scia di quanto successo precedentemente, tra la fine degli anni '80 ed i primi anni '90 vennero indette un vasto numero di conferenze intergovernative per discutere ed affrontare le problematiche ambientali connesse ai cambiamenti climatici in atto. Tra le più importanti vanno menzionate: *Villach Conference* (Ottobre 1985), *Toronto Conference* (Giugno 1988), *Ottawa Conference* (Febbraio 1989), *Tata Conference* (Febbraio 1989), *Hague Conference* (Marzo 1989), *Noordwijk Conference* (Novembre 1989), *Cairo Conference* (Dicembre 1989), *Bergen Conference* (Maggio 1990) e la *Seconda Conferenza Mondiale sul Clima* (Novembre 1990).

Nel Dicembre del 1990, l'Assemblea Generale delle Nazioni Unite approvò l'avvio di un negoziato per la stesura di un trattato internazionale. La Commissione incaricata della stesura del protocollo di intesa indisse 5 conferenze preliminari fra Febbraio 1991 e Maggio 1992 con l'obiettivo di presentare il documento finale alla *Conferenza sull'Ambiente e sullo Sviluppo delle Nazioni Unite* (ingl. *United Nations Conference on Environment and Development, UNCED*) fissata a Rio de Janeiro nel Giugno 1992.

La Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici, presentata a Rio de Janeiro, è un trattato entrato in vigore nel 1994 cui aderirono 154 nazioni ed il cui

obiettivo principale può essere riassunto con la frase tratta dal report dell'UNCED (United Nations, 1992): “[...] *stabilization of greenhouse gas concentrations in the atmosphere at a level that would prevent dangerous anthropogenic interference with the climate system.*” (trad. “[...] *raggiungere la stabilizzazione delle concentrazioni dei gas serra in atmosfera a un livello sufficientemente basso da prevenire interferenze antropiche dannose per il sistema climatico terrestre.*”). Queste azioni erano dirette principalmente ai paesi industrializzati, con l'obiettivo finale di ridurre e stabilizzarne le emissioni di gas serra ai livelli del 1990 entro l'anno 2000.

1.2.1 Il Protocollo di Kyoto

Con l'entrata in vigore della *Convenzione di Rio de Janeiro*, i paesi aderenti decisero inoltre di fissare degli incontri annuali della *Conferenza delle Parti* (COP) per analizzare i progressi raggiunti e discutere in merito ad eventuali aggiornamenti (denominati *protocolli*) riguardanti i limiti obbligatori di emissioni. Il principale tra questi venne siglato durante i lavori della *Conferenza COP3* nella città giapponese di Kyoto l'11 Dicembre 1997 da più di 160 paesi.

Il trattato, entrato ufficialmente in vigore il 16 febbraio 2005 dopo la ratifica da parte della Russia, prevede:

- l'obbligo per i paesi industrializzati di operare una drastica riduzione delle emissioni degli elementi inquinanti (ovvero biossido di carbonio, metano, protossido di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoro di zolfo) in una misura non inferiore al 5% rispetto alle emissioni registrate nel 1990 (considerato come anno di riferimento) nel periodo 2008-2012;
- una riduzione differenziata sulla base del grado di sviluppo dei diversi stati firmatari (l'8% per l'Unione Europea, il 7% per gli Stati Uniti ed il 6% Giappone);
- il ricorso a meccanismi di mercato (i cosiddetti *Meccanismi Flessibili*) con l'obiettivo di ridurre le emissioni al costo minimo possibile, ovvero, massimizzare le riduzioni ottenibili a parità di investimento;

I. Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni.

- la possibilità di servirsi di un sistema di meccanismi flessibili per l'acquisizione di crediti di emissioni (come il *Clean Development Mechanism*, il *Joint Implementation*) e/o di un sistema di scambio di crediti di emissione (detto *Emissions Trading ET*).

Il protocollo di Kyoto, non introduce alcuna limitazione alle emissioni di gas serra per i Paesi in via di sviluppo. Tale concessione, seppure necessaria per non ostacolare il progresso verso condizioni economiche e sociali più favorevoli, potrebbe vanificare l'impegno dei Paesi industrializzati: le stime più recenti dell'UNFCCC indicano che le emissioni di gas serra nei Paesi in via di sviluppo stanno crescendo ad un ritmo triplo rispetto a quello osservato nei Paesi sviluppati.

Questa situazione, in assenza di altri provvedimenti, potrebbe portare allo scenario allarmante di un aumento globale di gas serra immessi in atmosfera superiore al 30% rispetto ai livelli del 1990 entro l'anno 2012.

Il Protocollo di Kyoto, pur con i suoi limiti, rappresenta un importante punto di partenza per la risoluzione dei problemi climatici e dello sviluppo sostenibile, soprattutto per aver innescato un processo di cooperazione internazionale volto al raggiungimento di uno sviluppo sostenibile per il futuro stesso dell'umanità (United Nations, 1998).

1.2.2 Il pacchetto europeo "clima-energia"

Nel Dicembre 2008, il Parlamento Europeo ha approvato il nuovo *pacchetto clima-energia* (noto anche come *pacchetto 20-20-20*) al fine di conseguire entro il 2020 gli obiettivi definiti dal Consiglio dell'UE nel marzo del 2007 di:

- ridurre del 20% le emissioni di gas-serra rispetto al 2005;
- portare al 20% la quota di energie rinnovabili sul consumo di energia; e
- migliorare del 20% l'efficienza energetica.

Il pacchetto comprende provvedimenti sul sistema di scambio di quote di emissione e sui limiti alle emissioni delle automobili e si compone di sei provvedimenti, tra Direttive, Decisioni e Regolamenti:

1. **Direttiva 2009/29/CE:** Nuovo sistema di scambio delle emissioni di gas a effetto serra. Con la Direttiva 2009/29/CE il Parlamento Europeo ha adottato una serie di misure volte a perfezionare ed estendere il sistema comunitario di scambio delle quote (ETS),

prevedendo che, a partire dall'anno 2013, queste vengano vendute con un sistema di aste e non più assegnate gratuitamente (fatta eccezione per le industrie manifatturiere);

2. **Decisione n. 406/2009/CE:** Ripartizione degli sforzi per ridurre le emissioni. Con la Decisione 406/2009/CE il Parlamento Europeo ha introdotto una serie di misure per la riduzione del 10% le emissioni di gas-serra prodotte nei settori esclusi dal sistema di scambio di quote (come ad esempio il comparto del trasporto stradale e marittimo o l'agricoltura);

3. **Direttiva 2009/31/CE:** Cattura e stoccaggio geologico del biossido di carbonio. La Direttiva 2009/31/CE rappresenta il primo quadro giuridico relativo allo stoccaggio geologico della CO₂ con la finalità di contribuire alla lotta contro il cambiamento climatico. Tra le misure previste le principali riguardano: lo stanziamento di 300 milioni di euro attinti dall'*emission trading system* per finanziare 12 progetti pilota di cattura e stoccaggio della CO₂ e l'obbligo per le grandi centrali elettriche di dotarsi di sistemi di cattura e stoccaggio in sotterraneo;

4. **Direttiva 2009/28/CE:** Accordo sulle energie rinnovabili. La direttiva stabilisce gli obiettivi nazionali obbligatori (17% per l'Italia) per garantire che, nel 2020, una media del 20% del consumo di energia dell'UE provenga da fonti rinnovabili;

5. **Regolamento (CE) n. 443/2009:** Riduzione della CO₂ da parte delle auto. Il Regolamento fissa, a partire dal 2012, il livello medio delle emissioni di CO₂ delle nuove auto a 130 g CO₂/km ed una riduzione di ulteriori 10 g dovrà essere ricercata attraverso l'utilizzo di tecnologie innovative e/o il ricorso ai biocarburanti. Il Regolamento stabilisce anche l'obiettivo per il livello medio delle emissioni delle nuove auto a 95 g CO₂/km entro il 2020 e prevede un sistema di multe progressive per ogni grammo di CO₂ in eccesso, ma anche agevolazioni per i costruttori che sfruttano tecnologie innovative e per i piccoli produttori.

6. **Direttiva 2009/30/CE:** Riduzione dei gas a effetto serra nel ciclo di vita dei combustibili. La direttiva, per ragioni di tutela della salute e dell'ambiente, fissa specifiche tecniche per i carburanti e stabilisce un obiettivo di riduzione del 6% delle emissioni di gas-serra prodotte durante il ciclo di vita dei combustibili, da conseguire entro fine 2020 (ricorrendo, ad esempio, ai biocarburanti).

1.3 Riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera: il CCS

Tra tutte le alternative applicabili per ottenere una mitigazione delle emissioni di gas serra in atmosfera (quindi idonee a contrastare i cambiamenti climatici) quelle che occupano una posizione di maggiore importanza sono: il miglioramento dell'efficienza dei sistemi di produzione, conversione ed utilizzo dell'energia; il ricorso a fonti energetiche alternative a minore contenuto di carbonio; il ricorso all'energia nucleare e/o alle fonti energetiche pulite e rinnovabili.

Gli interventi volti al risparmio energetico, che rappresentano le strategie più sensate per ottenere una forte riduzione delle emissioni antropiche di CO₂ in atmosfera, sono difficilmente applicabili a causa dell'elevata domanda globale di energia. Le misure indirizzate a migliorare l'efficienza di combustione, ovviamente, non sono in grado di ottenere ottimi risultati se non affiancate da altre iniziative. Il ricorso all'energia nucleare, pur consentendo una riduzione delle emissioni di CO₂ senza influire negativamente sui processi produttivi, è accompagnata dai ben noti svantaggi relativi allo stoccaggio finale delle scorie radioattive altorchè dalle problematiche legate alla bassa *public acceptance* dell'energia nucleare. Le fonti energetiche rinnovabili, pur essendo fortemente promettenti, non sono ancora in grado di soddisfare l'intero fabbisogno energetico mondiale.

Per i motivi brevemente richiamati, risulta evidente la necessità di ulteriori soluzioni che possano contribuire in maniera significativa ad ottenere una riduzione delle emissioni entro i limiti stabiliti dai trattati internazionali senza determinare un grave ed improvviso collasso dei sistemi produttivi e, dunque, dell'economia globale.

Una delle opzioni possibili che nel corso degli ultimi anni ha assunto una particolare importanza a livello internazionale è rappresentata dalla **cattura e stoccaggio della CO₂** (ingl. Carbon Capture and Storage - CCS). Già da diversi anni, le tecniche di CCS sono considerate a livello internazionale tra quelle più promettenti a contribuire in modo sensibile alla riduzione dei gas serra in atmosfera: le stime pubblicate nell'ultimo report dell'*Intergovernmental Panel on Climate Change* indicano che lo sviluppo a scala mondiale delle tecniche di CCS potrebbero contribuire pesantemente sulle riduzione della CO₂ in atmosfera determinandone una riduzione del 20% entro il 2050 (Bates et al., 2008). Per questo motivo la tecniche di CCS sono riconosciute come in grado di ridurre le emissioni di CO₂ in atmosfera

permettendo ai combustibili fossili di continuare a soddisfare il fabbisogno energetico globale durante il periodo di transizione verso le tecnologie zero emission (Herzog et al., 1997; IPCC, 2005; MIT, 2007).

Le tecniche di CCS sono basate sulla cattura della CO₂ antropica direttamente in corrispondenza delle unità di emissione, il suo trasporto ed il suo confinamento in condizioni tali da evitarne la diffusione in atmosfera (Fig. I.3).

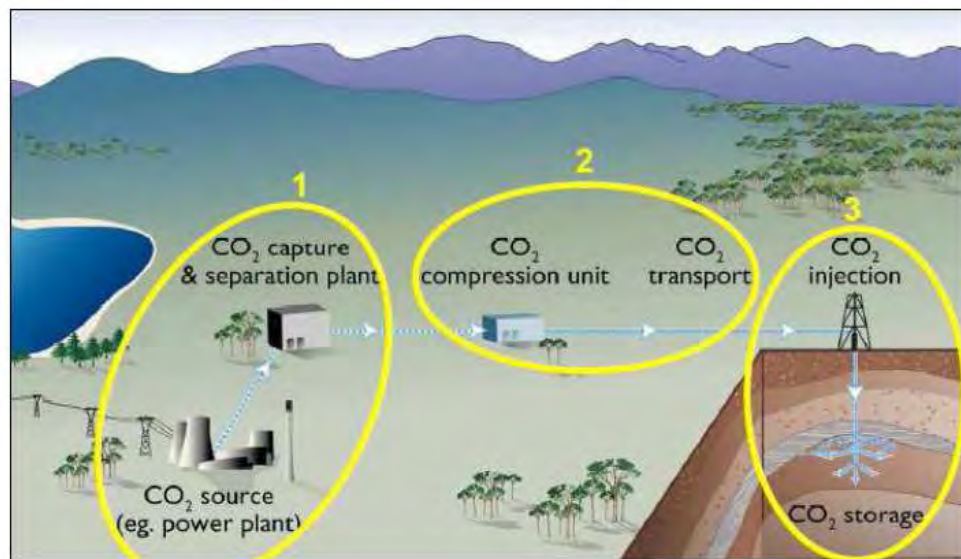


Fig. I.3 Schematizzazione delle tre fasi operative del CCS: cattura, trasporto ed iniezione

1.3.1 Cattura della CO₂

Lo scopo della cattura è quello di produrre una corrente concentrata di CO₂ che possa essere successivamente trasportata e stoccata.

La cattura della CO₂ si realizza in modo più efficiente presso le fonti principali di emissione, quali: impianti per la produzione di energia elettrica, di cemento, di acciaio, di carta, nonché impianti petrolchimici, di fertilizzazione e processo dei gas. Solo presso grandi fonti di emissione puntuali si ha la possibilità di costituire una soluzione tecnicamente ed economicamente percorribile per ridurre l'immissione di anidride carbonica.

Per le fonti diffuse, come le auto, gli aerei o gli allevamenti, e per la CO₂ già presente in atmosfera i metodi di sequestro più efficaci sono ancora quelli di tipo naturale: l'immagazzinamento biologico, mediante vegetali o alghe.

Esistono molteplici fattori che possono influenzare la scelta della tecnologia di cattura e dipendono principalmente dal tipo di impianto e dal combustibile utilizzato:

- la **quantità** è la massa o volume di CO₂. Nonostante le centrali elettriche costituiscano percentualmente la maggior fonte di emissione, il processo di cattura a partire da tali impianti risulta particolarmente oneroso, a causa delle basse concentrazioni di CO₂ nei *flue gas*. Le economie di scala possono tuttavia rendere questa opzione percorribile.

- la **qualità** è la percentuale di contenuto nei *flue gas* e la sua composizione complessiva. Una bassa concentrazione di CO₂ comporta la necessità di maneggiare un grande volume di gas, rende necessari macchinari grandi e costosi e, inoltre, necessita di potenti solventi, la cui rigenerazione richiede grandi quantità di energia.

- la **pressione**. Tanto maggiore è la pressione con cui il *flue gas* viene emesso, tanto minori sono i costi di cattura dal momento che per i gas a pressione più elevata possono essere trattati con la *cattura fisica*, evitando così l'impiego di solventi che contribuiscono ad accrescere i costi operativi di esercizio e di smaltimento dei residui di lavorazione.

I metodi per la separazione della CO₂ dagli altri componenti di una corrente gassosa possono dividersi in due grandi categorie:

- metodi che consentono di trattare i *flue gas* ed ottenere direttamente una corrente di CO₂ sufficientemente pura (ad esempio il metodo *oxyfuel*); e

- metodi che realizzano la separazione della CO₂ attraverso l'impiego di particolari sostanze/composti nelle fasi di pre- e/o di post-combustione.

Rimandando a testi specifici per una più esaustiva trattazione sui metodi di cattura, si ritiene importante evidenziare che il processo di cattura della CO₂ richiede un dispendio di energia molto elevato. Quindi perché possa essere realizzato in maniera economicamente sostenibile il CCS è associabile esclusivamente a centrali termoelettriche di moderna concezione che possono, cioè, raggiungere rendimenti superiori al 45%.

1.3.2 Trasporto della CO₂

A valle dell'impianto di cattura e separazione, è presente il sistema di trasporto della CO₂ dall'impianto fino al sito di stoccaggio. La soluzione tecnica maggiormente utilizzata in relazione alla sua efficienza è rappresentata dal trasporto tramite *pipeline*.

Tale tecnologia viene considerata da molti esperti come il mezzo di trasporto economicamente più vantaggioso e affidabile quando grandi quantità di CO₂ devono essere trasportate grazie al fatto che assicura un flusso continuo dalla sorgente di emissione al sito finale di stoccaggio.

Le condotte realizzate per il trasporto di grandi quantità di CO₂ sono progettate per sopportare la presenza di impurità presenti nel flusso di CO₂ proveniente dall'impianto di separazione (principalmente: H₂S, N₂ e H₂O) e le caratteristiche di pressione e temperatura della CO₂ (dato che solitamente per ottimizzare il processo viene trasportata ad elevata densità ovvero in condizioni supercritiche: pressione > 7.38 MPa).

Nelle condizioni standard di utilizzo le condotte di CO₂ non rappresentano un rischio per l'ambiente e per le popolazioni direttamente esposte: difatti la CO₂ non è tossica fino a concentrazioni relativamente alte e non è infiammabile quindi il pericolo di incendi da una rottura della condotta è pressoché inesistente. Inoltre le norme di legge relative alla sicurezza rendono, in ogni caso, obbligatoria l'installazione di valvole di chiusura a intervalli regolari lungo il percorso e prevedono l'installazione di efficienti sistemi di individuazione delle perdite.

1.3.3 Stoccaggio Geologico della CO₂

Tra le alternative di CCS (Fig. 1.4), le tecniche di stoccaggio geologico (ing. Carbon Geological Sequestration, CGS) hanno assunto già da almeno 20 anni particolare rilevanza a livello internazionale. Bachu definisce il CGS come *“la cattura della CO₂ direttamente dalla sorgente antropica di emissione in atmosfera ed il suo confinamento in sottterraneo per tempi geologicamente significativi”* (Bachu, 2000); in tali condizioni l'instaurarsi di meccanismi di *trapping* chimico e/o fisico all'interno del serbatoio geologico, ne impediscono la risalita verso la superficie. Le esperienze condotte già da alcuni anni negli USA, in Canada ed in Australia (Gunter et al., 2004, Wong et al., 2007, Yamaguchi et al., 2006, Van Bergen et al., 2006, Litynski et al., 2008, Reeves, 2004) hanno evidenziato i fattori di successo delle tecniche di stoccaggio geologico:

- ubicazione dei serbatoi geologici in grado di contenere elevati quantitativi di CO₂ a lungo termine in prossimità delle sorgenti di emissione;

- il CGS può essere realizzato in modo sicuro all'interno dei confini nazionali, evitando così qualsiasi problematica diplomatica internazionale;
- elevata capacità di contenimento dei serbatoi geologici (in White et al., 2005 viene indicato che, a scala mondiale, possono essere confinate fino a 10.000 Gt di CO₂);
- possibilità di realizzare il GCS con tecnologie provenienti dal mondo dell'industria petrolifera e, per questo, già esistenti, affidabili ed economiche (come evidenziato in Bates et al., 2008);
- il GCS non risente delle condizioni climatiche e, soprattutto, non interferisce con le attività produttive agricole e/o industriali che insistono nel medesimo territorio;
- possibilità di intervenire già dalla fase di pianificazione territoriale raggruppando, quando possibile, le sorgenti di CO₂ in prossimità dei siti di stoccaggio;
- un buon livello di *public acceptance* (specie in confronto all'energia nucleare e/o alle discariche per rifiuti).

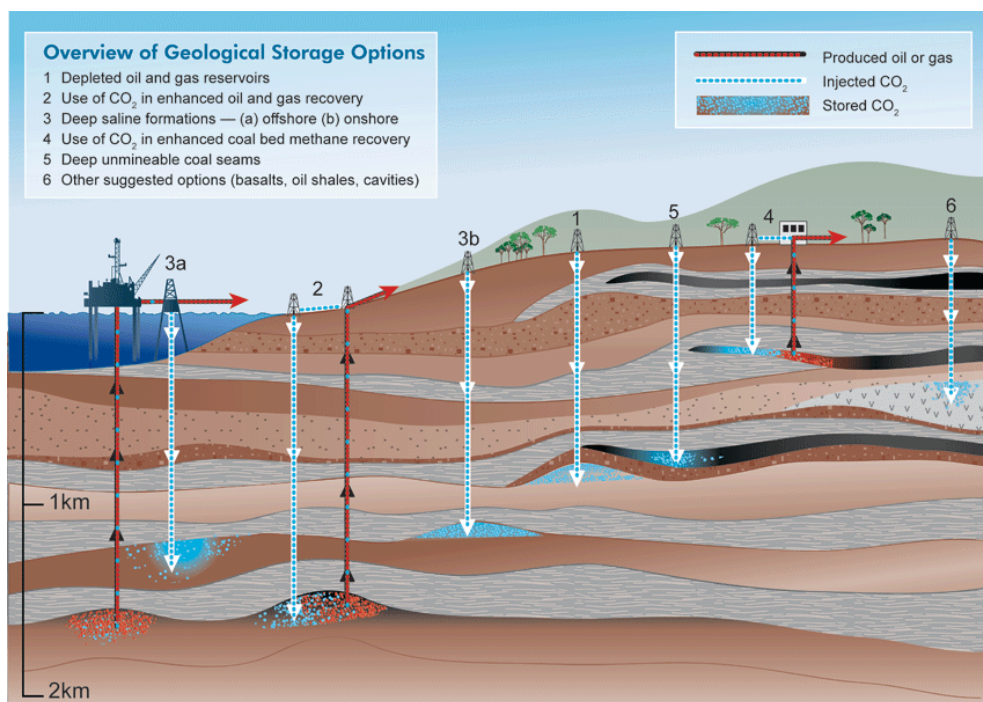


Fig. I.4 Rappresentazione delle principali tecniche di CCS (IPCC, 2005)

Tra le differenti possibilità realizzative del CGS, oggi le tecniche maggiormente diffuse sono rappresentate da (Fig. I.4):

- stoccaggio **all'interno di cavità saline** (seppure le cavità all'interno di sale o roccia abbiano una grande capacità teorica di stoccaggio, i costi di realizzazione sono molto elevati ed i problemi ambientali connessi a questo tipo di soluzione sono significativi);
- stoccaggio **all'interno di acquiferi salini profondi**;
- stoccaggio **all'interno di giacimenti petroliferi e/o gasiferi** in fase di esaurimento (la CO₂ è in grado di ridurre la viscosità del petrolio e favorisce le operazioni di recupero del petrolio fino al 40% del petrolio residuo lasciato in un serbatoio attivo dopo la produzione primaria (Blunt et al.));
- stoccaggio **all'interno di letti di carbone non coltivabili** (cfr. Capitolo II).

Le altre alternative possibili per lo stoccaggio definitivo di elevati quantitativi di CO₂ sono rappresentate principalmente da:

- **stoccaggio nelle profondità oceaniche** sfruttando il fatto che ad adeguate profondità (>1000m) l'anidride carbonica tende a solubilizzarsi oppure a formare un strato che si deposita sul fondale oceanico (>3000m); e
- **sequestro minerale**, attraverso cui si procede a *fissare* la CO₂ attraverso la carbonatazione di materiali reattivi (ad esempio gli minerali contenenti ossidi di metalli alcalini, silicati come olivina o serpentino o residui industriali alcalini, come loppe d'altoforno o ceneri da impianti di combustione ed incenerimento).

Per una più esaustiva trattazione di queste alternative si rimanda a testi specifici.

1.3.3.1 Stoccaggio all'interno di cavità saline

Questa tecnologia (Fig. 1.5) offre un'ottima alternativa per il contenimento di elevati quantitativi di CO₂ a lungo termine. Questo tipo di stoccaggio è già stato studiato ed applicato con successo per il contenimento di riserve strategiche di petrolio, gas naturale e aria compressa per usi pubblici e industriali (Crossley ,1998).

Una singola cavità salina, avente un volume che può arrivare fino a circa $5 \times 10^5 \text{ m}^3$, è in grado di contenere fluidi ad alta pressione (fino all'80% della soglia di rottura).

Sebbene le cavità saline teoricamente hanno un'elevata capacità di contenimento sono una soluzione scarsamente utilizzata a causa dei costi operativi molto elevati e delle forti problematiche ambientali connesse.

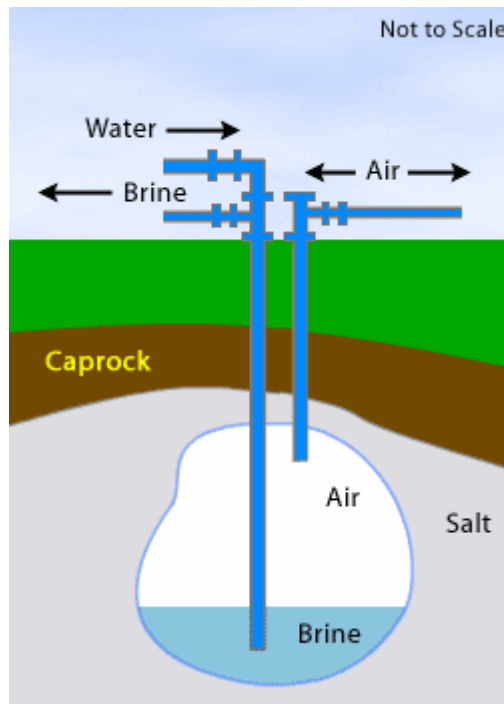


Fig. 1.5 Rappresentazione schematica delle operazioni di stoccaggio all'interno di cavità saline (Crossley, 1998)

1.3.3.2 Stoccaggio all'interno di acquiferi salini profondi

In questi casi la CO₂ viene iniettata in condizioni ipercritiche ($T > 31^{\circ}\text{C}$ e $p > 73$ bar) all'interno di acquiferi salini profondi delimitati, solitamente, da *caprock* impermeabili silicatici. Tale situazione risulta una soluzione tra le più efficaci poiché si dispone di una grande quantità di siti idonei di questo tipo distribuiti capillarmente nella crosta terrestre.

Le condizioni termobariche presenti a profondità superiori agli 800m per effetto del gradiente geotermico e della pressione esercitata dalla colonna di roccia sovrastante, riescono a mantenere la CO₂ sotto forma di fluido supercritico. In queste condizioni la densità della CO₂ varia tra il 50% e l'80% di quella dell'acqua tendendo a galleggiare su di essa e restando intrappolata tra l'acqua stessa ed il *caprock* impermeabile.

Gli studi bibliografici internazionali in materia (Kopp et al., 2009a; Kopp et al., 2009b; De Silva et al., 2011) indicano che durante la fase di iniezione l'anidride carbonica comprime i pori delle rocce del serbatoio allontanandone parzialmente il fluido interstiziale presente; in dette condizioni il potenziale volume di stoccaggio di un acquifero salino può raggiungere il 30% del volume totale della roccia del serbatoio.

In questo tipo di stoccaggio il meccanismo di *trapping* della CO₂ all'interno del serbatoio è riconducibile a fenomeni fisico-chimici principali:

- **dissoluzione della CO₂ all'interno dell'acqua interstiziale** con conseguente deposizione sul fondo dell'acquifero; e
- **reazione chimica della CO₂ con i minerali del serbatoio** con conseguente trasformazione parziale di questi ultimi in carbonati stabili.

1.3.3.3 Stoccaggio all'interno di giacimenti petroliferi e/o gasiferi

Il processo di sfruttamento dei giacimenti di petrolio e/o di gas determina una riduzione della pressione interna al serbatoio che conduce, inevitabilmente, all'esaurimento del giacimento stesso. I serbatoi geologici petroliferi e/o gasiferi esauriti (o in fase di esaurimento) rappresentano delle soluzioni ottimali per un efficace stoccaggio della CO₂ (Fig. I.6).

Infatti:

- i *reservoir* di idrocarburi solitamente costituiti da trappole strutturali e stratigrafiche rappresentano eccellenti serbatoi per il contenimento sicuro di gas pericolosi essendo solitamente costituiti da rocce porose sigillate da un *caprock* impermeabile;
- sono ben conosciuti dal punto di vista geologico e, dunque, non sono necessari elevati costi di esplorazione preliminare;
- consentono il riutilizzo di alcune attrezzature dell'impianto di produzione degli idrocarburi per il trasporto e l'iniezione della CO₂.

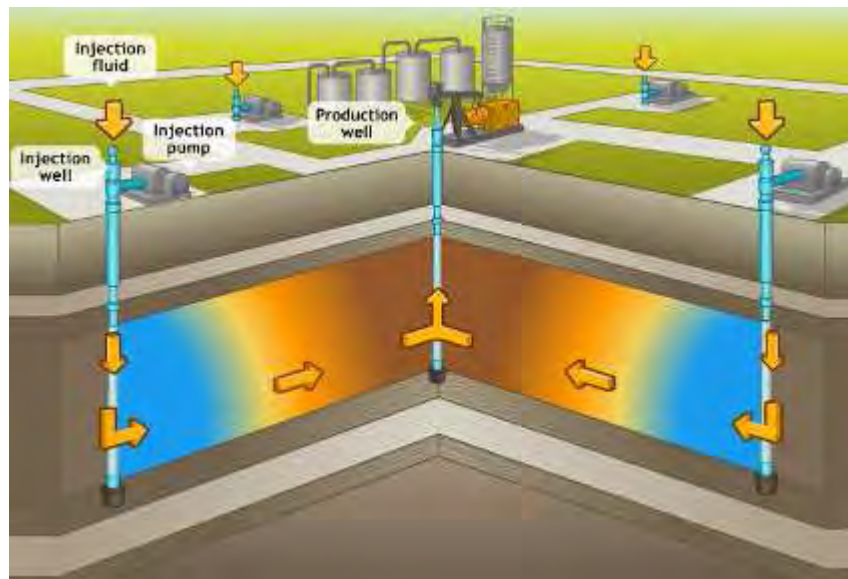


Fig. I.6 Rappresentazione schematica di un impianto EOR (Blunt et al., 1993)

Oltre agli aspetti già richiamati, esiste l'ulteriore vantaggio legato al fatto che la CO₂ è un ottimo solvente per composti organici dato che riduce la viscosità del petrolio e la tensione superficiale (pressione capillare) (Blunt et al., 1993). Tale proprietà favorisce la mobilità dell'olio (258 API o superiore) rimasto in posto e, dunque, consente un potenziamento del recupero ottenibile esclusiva produzione primaria del 40%-50% (ingl. Enhanced Oil Recovery, EOR).

1.3.3.4 Stoccaggio all'interno di letti di carbone non coltivabili

Le caratteristiche del processo di stoccaggio all'interno di letti di carbone non coltivabili, oggetto principale del presente lavoro di ricerca, verrà discusso in dettaglio nel Capitolo II.

1.3.4 I costi del CCS

A conclusione della breve panoramica sulle tecnologie CGS attualmente applicate si introduce, molto schematicamente, l'argomento riguardante i costi del CCS attuali e le proiezioni per il futuro.

La direttiva europea sullo stoccaggio geologico (cfr. I.3.6), pur affrontando gli aspetti fondamentali relativi alla sicurezza delle persone e dell'ambiente ed alle responsabilità collegate, non esclude l'aspetto dei costi. Il meccanismo proposto dalla Direttiva 2009/31/CE

(Comunità Europea, 2009), oltre agli incentivi per il rafforzamento delle attività di ricerca e sviluppo in questo settore (tra quelli per l'installazione entro il 2015 di un massimo di 12 impianti CCS), prevede che la CO₂ catturata e stoccata venga considerato come *non emessa* nell'ambito del meccanismo dell'*emission trading system*.

La tecnica CCS nelle sue differenti applicazioni è da considerarsi relativamente recente e, fino ad ora, non si è ricorsi allo stoccaggio in termini industriali per grandi impianti. È per questo che, oltre all'incertezza sul futuro della sua applicazione su vasta scala, oltre ai requisiti di sicurezza, occorre un'attenta valutazione dell'aspetto economico attuale con adeguate previsioni dei costi una volta che la tecnologia potrà considerarsi matura.

L'aspetto della stima dei costi del CCS assume particolare rilevanza anche alla luce delle contestazioni che sono state sollevate da diversi settori del mondo ambientalista circa la effettiva necessità di investimenti in ambito CCS: secondo alcune organizzazioni ecologiste l'applicazione del CCS potrebbe rappresentare una giustificazione per incrementare lo sviluppo delle centrali a combustibili fossili e non, invece, una tecnologia momentanea rivolta ad una progressiva riduzione delle centrali convenzionali e ad una sempre maggiore ricorso alle energie rinnovabili.

Nella Tab. I.1 è riportata a stima dei costi operativi medi per ciascuna delle componenti del CCS pubblicata dall'IPCC (IPCC, 2005).

Dall'analisi della Tab. I.1 si evince come la spesa necessaria per il processo di cattura rappresenti la voce di costo più significativa all'interno del CCS. Il processo di separazione comporta, difatti, il costo maggiore e dipende sia dalla concentrazione di anidride carbonica nei fumi, sia dal tipo di processo e dunque risente della spesa energetica (cfr. I.3.1). Contrariamente alle spese per la cattura, le spese per il trasporto e quelle per lo stoccaggio sono relativamente modeste.

Un'ulteriore stima dei costi del CCS ed un confronto a breve e medio termine con le tecnologie convenzionali e rinnovabili è riportato in un recente studio di Al-Juaied e Whitmore (Al-Juaied et al., 2009). Le stime pubblicate dagli autori indicano per il CCS (esprese come \$ 2008/t CO₂ evitate) un costo complessivo di 120-180 US \$/t CO₂ mentre la previsione dei costi prevista per il 2030 sarebbero di 35-70 US \$/t CO₂.

Tab. I.1 Stima dei costi operativi per le componenti del CCS (IPCC, 2005)

Componente CCS [descrizione]	Costo [US \$/t CO ₂]
Cattura da centrale termoelettrica alimentata a gas, ad olio combustibile o a carbone.	15 - 75
Cattura da impianti di produzione di idrogeno, ammoniacca o trattamento di gas.	5 - 55
Cattura da altri impianti industriali.	25 - 115
Trasporto (con <i>pipeline</i> fino a 250km e portate tra 5-50 Mt CO ₂ /anno)	1 - 8
Stoccaggio Geologico (esclusi i benefit dell'EOR, EGR, ECBM)	0.5 - 8
Monitoraggio ambientale (pre- e post-iniezione)	0.1 - 0.3

Il confronto dei costi della CCS con altre tecnologie tradizionali e rinnovabili indica che sia costi attuali che quelli nel breve termine di generazione di energia con CCS sono generalmente paragonabili con quelli del nucleare e dell'eolico *offshore*, l'eolico *onshore* produrrebbe costi inferiori, mentre il solare superiori e con più alto indice di variabilità (Fig. I.7).

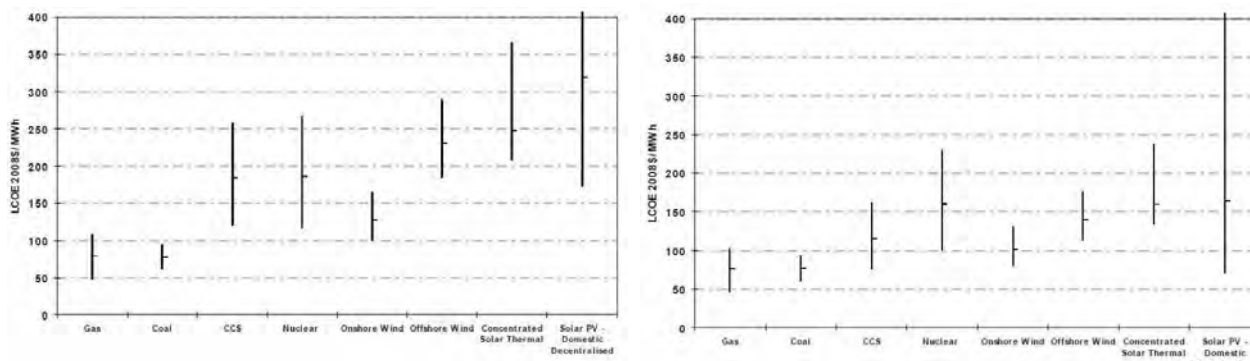


Fig. I.7 Confronto dei costi relativi alla generazione di energia elettrica a basso contenuto di carbonio. riferiti all'anno 2008 e stime per il 2030 (Al-Juaied e Whitmore, 2009)

Le stime dei costi riferiti al 2030, invece, diminuiscono (principalmente per effetto del consolidamento e dell'innovazione delle tecnologie) attestandosi intorno a valori medi di 150 \$/MWh, con l'eolico *onshore* che mostra anche in questo caso i costi più bassi e le altre

fonti di generazione di energia a basso contenuto di carbonio che tendono a diminuire il gap con le tecnologie tradizionali, carbone e gas naturale, con valori intorno a 80 \$/MWh (Fig. I.7).

1.3.5 Rischi connessi al CCS

Come per tutte le tecnologie, anche nella cattura e nel confinamento geologico della CO₂ esistono dei rischi per le persone e per gli ecosistemi ambientali direttamente esposti. Poiché i principali rischi sono connessi alla fase di trasporto ed a quella di confinamento della CO₂, la valutazione che dovrà essere effettuata sarà da un lato quella relativa all'accettabilità del rischio, dall'altro quella relativa al confronto tra tali rischi e quelli connessi a sistemi alternativi di riduzione della CO₂.

Per quanto concerne l'aspetto del trasporto le esperienze condotte negli U.S.A. (Reeves, 2004; White et al., 2003) indicano che, a fronte di una estesa rete di condotte di CO₂ (circa 3.100 km), la statistica degli incidenti per tale rete indica un totale di 10 eventi nel periodo tra il 1990 ed 2001 senza alcuna conseguenza per le persone. Sebbene, almeno in linea di principio, un incidente con terribili effetti possa avvenire quando la CO₂ viene trasportata in grande quantità, le conseguenze possono essere ridotte al minimo mediante il ricorso a soluzioni efficienti di controllo e sicurezza. In questo modo il rischio che si verifichi un incidente è inferiore a quello relativo alle condotte di gas naturale presenti in molti paesi europei. Inoltre, non essendo la CO₂ esplosiva o infiammabile (al contrario del gas naturale), le conseguenze del verificarsi di uno scenario incidentale sono comunque di entità inferiore rispetto al caso del gas naturale.

Per quanto concerne la fase operativa di confinamento della CO₂, va evidenziato che i rischi principali sono correlati principalmente a due aspetti:

- la non idoneità del serbatoio geologico scelto come *target* per il contenimento della CO₂. Per questo motivo il processo di individuazione del sito rappresenta lo *step* operativo fondamentale perché sia garantito il successo dell'impresa di CCS; e
- il verificarsi di errori nella progettazione e/o nell'installazione dei pozzi ovvero l'insorgere di problematiche nel sistema di iniezione della CO₂ che determini una conseguente fuga di CO₂ verso la superficie. A tale proposito gli studi compiuti a

livello internazionale indicano che le probabilità di una simile fuoriuscita della CO₂ immagazzinata in un serbatoio naturale sotterraneo è estremamente ridotta e paragonabile alla fuga di gas naturale da un pozzo, evento peraltro piuttosto raro.

In caso di fuoriuscita e/o migrazione incontrollata della CO₂ iniettata, la legge obbliga il responsabile a provvedere alla riparazione del danno ambientale prodotto.

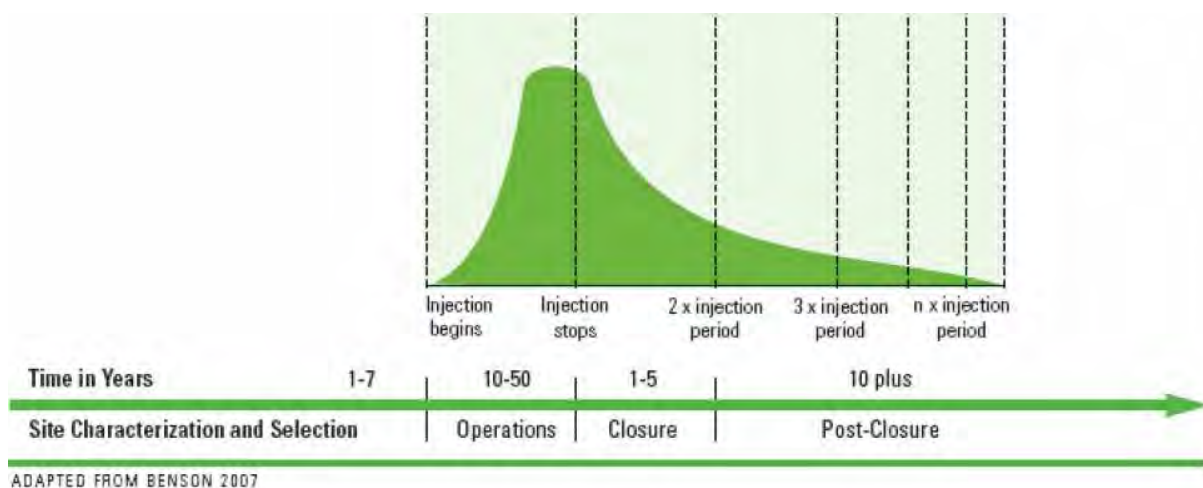


Fig. 1.8 Profilo del rischio ambientale associato allo stoccaggio geologico di CO₂ (Benson, 2007)

Sulla base di quanto detto risulta evidente la necessità di predisporre, già in fase di progettazione preliminare, un idoneo piano di monitoraggio per verificare l'insorgere di problematiche a livello di ciascuna componente del sistema CCS (impianti di cattura e separazione, sistema di trasporto, impianto di iniezione/estrazione), valutare il comportamento della CO₂ iniettata, individuare e quantificare le eventuali perdite ed esaminare le interferenze prodotte dai gas ritornati in superficie con tutte le matrici ambientali esposte (terreni, acque, organismi animali e vegetali, persone).

1.3.6 La nuova Direttiva Europea in materia di CCS

Il crescente interesse internazionale nei confronti delle tecniche di stoccaggio geologico della CO₂ ha promosso, da un lato una serie di iniziative atte a sostenere la ricerca e lo sviluppo di tale tecnologia, dall'altro a regolamentarne l'applicazione. In questo frangente si colloca l'emissione della "Direttiva 2009/31/CE del 23 Aprile 2009 relativa allo Stoccaggio Geologico di Biossido di Carbonio" (Comunità Europea, 2009) che va a colmare un vuoto

legislativo in materia, ponendo uno speciale accento sulle questioni di sicurezza e di protezione dell'ambiente e della salute umana.

Il provvedimento, fondato su 41 articoli, distribuito su otto capi e due allegati, inquadra un insieme di punti atti a regolamentare tutti gli aspetti amministrativi e tecnici e può essere così sintetizzato:

Capo 1

Riguarda l'oggetto, l'ambito di applicazione e l'apparato definitorio. In questa parte dell'articolato si stabilisce, nello specifico, che l'obiettivo dello stoccaggio geologico è il confinamento permanente del CO₂, mentre resta vietato il deposito nelle profondità marine (Stoccaggio oceanico).

Capo 2

Detta le disposizioni per la scelta dei siti, rimandando all'allegato I per le modalità d'accertamento della loro idoneità. Disciplina inoltre la materia dell'esplorazione e relative licenze e le prerogative degli Stati membri per la designazione delle aree disponibili allo stoccaggio, e per la definizione delle condizioni per l'utilizzo dei siti.

Capo 3

Disciplina la materia delle autorizzazioni allo stoccaggio e connesse procedure, prevedendo, in particolare, i contenuti della domanda, le condizioni per il rilascio dell'autorizzazione e i suoi contenuti. È altresì prescritto un preventivo invio alla Commissione delle domande di autorizzazione e annessa documentazione tecnico-progettuale, per un esame ed eventuale parere non vincolante.

Capo 4

Riguarda le disposizioni sulla gestione dei siti di stoccaggio, dalle garanzie finanziarie iniziali, ai provvedimenti in caso di rilasci di CO₂, dal monitoraggio alle obbligazioni in fase di chiusura o post-chiusura dei depositi, fino al conclusivo trasferimento della responsabilità del sito in capo all'Autorità Competente, quando a giudizio di quest'ultima ne sussistano le condizioni.

Capo 5

Fissa disposizioni in materia di accesso al trasporto e allo stoccaggio della CO₂.

Capo 6

Riguarda disposizioni generali riguardanti le autorità competenti, e i loro adempimenti, la cooperazione transfrontaliera, le sanzioni, la comunicazione delle informazioni, le procedure di comitato, ecc...

Capo 7

Prevede le modifiche/integrazioni del quadro normativo concorrente, per la piena armonizzazione della nuova direttiva con la restante legislazione europea.

Capo 8

Prevede le usuali disposizioni finali, come la data di entrata in vigore della direttiva e il termine per l'attuazione da parte degli Stati membri.

Allegato I

Detta i criteri specifici ai fini della caratterizzazione del sito e della valutazione dei rischi di cui all'articolo 4.

Allegato II

Fornisce i criteri specifici per il monitoraggio di cui all'articolo 13

1.3.6.1 Sintesi dei contenuti della Direttiva 2009/31/CE

La direttiva parte da una serie di considerazioni, elencate in 51 punti, che derivano da un lungo lavoro svolto negli anni precedenti da commissioni e gruppi di lavoro di progetti europei che ne costituiscono la premessa e stabiliscono le linee guida.

In particolare tale direttiva nasce a fronte di diverse motivazioni, tra cui:

- l'obiettivo ultimo della convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici, approvato con decisione 94/69/CE del Consiglio, è quello di stabilizzare le concentrazioni di gas a effetto serra nell'atmosfera a un livello tale da escludere qualsiasi pericolosa interferenza delle attività umane sul sistema climatico;
- la Comunità Europea si impegna conseguire tra il 2008 e il 2012 una riduzione dell'8% di emissioni di gas a effetto serra rispetto ai livelli del 1990, e del 50% entro il 2050;
- secondo stime preliminari si potrebbero stoccare 7 milioni di tonnellate di CO₂ entro il 2020 e fino a 160 milioni entro il 2030, ipotizzando una riduzione del 20% delle emissioni di gas a effetto serra entro il 2020;
- il CCS è una tecnologia che può contribuire a mitigare i cambiamenti climatici;

- promozione di azioni volte alla ricerca e allo sviluppo di tale tecnologia;
- il quadro normativo per la CCS intende assicurare che questa tecnologia sia utilizzata in modo sicuro sotto il profilo ambientale e attuare provvedimenti legislativi atti a gestire alcuni rischi ambientali connessi alla cattura e al trasporto di CO₂.

1.3.6.2 Oggetto, scopo ed ambiti di applicazione e definizioni della Direttiva 2009/31/CE

Gli articoli 1, 2 e 3 della direttiva definiscono l'oggetto, gli ambiti di applicazione e divieti e forniscono un elenco di definizioni dei termini.

La finalità espressa chiaramente nell'articolo 1 è quella di contribuire alla lotta contro i cambiamenti climatici attraverso l'istituzione di un quadro giuridico per lo stoccaggio geologico sicuro per l'ambiente del biossido di carbonio.

La direttiva si applica allo stoccaggio geologico di CO₂ entro i confini degli Stati membri dell'Unione Europea, nelle zone economiche esclusive e sulle rispettive piattaforme continentali (secondo la definizione delle Nazioni Unite sul diritto del mare, UNCLOS, ratificata in Italia con Legge n. 689, 1994).

La direttiva non si applica allo stoccaggio geologico per volumi inferiori a 100.000 tonnellate di CO₂ effettuato ai fini di ricerca, sviluppo e sperimentazione di nuovi prodotti e processi.

Sono espressamente vietati stoccaggi di CO₂ nella colonna d'acqua e in complessi di stoccaggio che si estendono oltre le aree sopra definite dei territori degli Stati membri (e rispettive piattaforme continentali e zone economiche esclusive).

Le definizioni dei termini geologico tecnici maggiormente utilizzati nella direttiva sono contenute nell'articolo 3 della direttiva e riguardano lo stoccaggio geologico di CO₂ e siti di stoccaggio e i termini legati ad esplorazione, licenze e sicurezza.

1.3.6.3 Scelta dei siti

La scelta delle zone da adibire a siti di stoccaggio resta affidata agli Stati membri. Ciò comprende il diritto degli Stati a non permettere lo stoccaggio in alcune parti o anche nella totalità del territorio. Quegli Stati che intendono acconsentire allo stoccaggio geologico di CO₂, valutano le capacità disponibili (in alcune parti o nell'intero territorio), per mezzo anche

I. Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni.

dell'esplorazione, cioè di attività di prospezione che agiscono sugli strati sub-superficiali o, se è il caso, la realizzazione di prove di iniezione ai fini della caratterizzazione del sito.

I criteri per stabilire l'idoneità di una formazione geologica ad essere utilizzata come sito di stoccaggio sono definiti nell'Allegato 1 della direttiva.

Allegato 1 - Caratterizzazione e valutazione del complesso di stoccaggio

Il processo di caratterizzazione e valutazione del complesso di stoccaggio si articola in tre fasi: raccolta dei dati, creazione di un modello geologico 3-D e caratterizzazione del comportamento dinamico (con valutazione dei rischi). Di seguito sono elencati i contenuti principali delle tre fasi elencate.

Fase 1: raccolta dati

I dati raccolti devono essere sufficienti a creare un modello geologico statico 3-D e comprendere il *caprock* e un'area circostante comprendente le zone collegate per via idraulica. Essi devono riferirsi alle caratteristiche del complesso di stoccaggio riguardanti geologia e geofisica, idrogeologia, caratterizzazione geotecnica delle rocce serbatoio (volume dei vuoti ai fini dell'iniezione di CO₂ e della capacità di stoccaggio complessiva), geochimica (tassi di dissoluzione e mineralizzazione), geomeccanica (permeabilità e pressione di fratturazione), sismicità, presenza di possibili vie di fuga di CO₂ (sia naturali, faglie e sistemi di fratturazione, sia artificiali, pozzi e trivellazioni che possano interferire).

È richiesta inoltre la documentazione di altre possibili caratteristiche dell'area circostante quali altri possibili domini di stoccaggio che possano essere condizionati dalla presenza del sito di stoccaggio, distribuzione della popolazione nella regione sovrastante il sito, vicinanza di risorse naturali (ad esempio aree protette, acque freatiche potabili e idrocarburi), attività nell'area circostante il sito e possibili interazioni e vicinanza del sito di stoccaggio dalle possibili fonti di CO₂ e a adeguate reti di trasporto

Fase 2: Modello geologico

I dati rilevati servono a costruire un modello geologico statico e tridimensionale del complesso di stoccaggio, del *caprock* e delle aree collegate per via idraulica o una serie di

modelli utilizzando simulazioni al computer del comportamento della roccia serbatoio e tali da caratterizzare la struttura geologica della trappola fisica, caratteristiche geomeccaniche, geochimiche e di flusso della roccia serbatoio e delle formazioni circostanti, la caratterizzazione del sistema di fratturazione (e di ulteriori vie di uscita), superficie ed estensione verticale del complesso, volume dei vuoti (e distribuzione della porosità, distribuzione dei fluidi). È necessario inoltre valutare i margini di incertezza associati ai parametri utilizzati elaborando una serie di scenari per ciascun parametro e calcolando i limiti di confidenza.

Fase 3: Comportamento dinamico e valutazione dei rischi

Utilizzando varie simulazioni di iniezione nel sito di stoccaggio a vari intervalli temporali e il modello geologico 3D (o i modelli) della fase 2 si deve caratterizzare e valutare il comportamento dinamico a breve e lungo termine (comportamento nei decenni e nei millenni, compreso il tasso di dissoluzione di CO₂ in acqua). Tale caratterizzazione deve consentire di determinare i seguenti elementi:

- pressione e temperatura della formazione di stoccaggio (funzione del tasso di iniezione e della quantità cumulata di iniezione nel tempo);
- estensione areale e verticale di CO₂ nel tempo;
- natura del flusso di CO₂ nella roccia serbatoio incluso il comportamento di fase;
- rischio di fratturazione delle formazioni geologiche e del caprock;
- rischio di penetrazione di CO₂ nel caprock;
- rischio di fuoriuscita dal sito di stoccaggio (per es. da pozzi abbandonati o non adeguatamente impermeabilizzati);
- tasso di migrazione (in serbatoi non confinati) e di impermeabilizzazione delle fratture;
- cambiamenti nella chimica dei fluidi e conseguenti reazioni (es. modifica pH, minerali di neoformazione);
- spostamento di fluidi nella formazione; e
- deformazione a livello superficiale ed aumento della sismicità.

Ulteriori azioni necessarie consistono nella caratterizzazione dei pericoli e nella valutazione dei rischi. In base al modello geodinamico i pericoli da considerare possono

essere costituiti da: potenziali vie di fuoriuscita e relativa entità (tasso di flusso), parametri critici che possono portare a fuoriuscite (per esempio pressione massima del serbatoio, tasso massimo di iniezione, temperatura).

Al fine di testare la sicurezza del complesso di stoccaggio, la caratterizzazione dei pericoli dovrebbe comprendere la gamma completa delle potenziali condizioni di esercizio. La valutazione dei rischi deve considerare l'esposizione, cioè le caratteristiche dell'ambiente naturale, la distribuzione e le attività della popolazione che vive al di sopra del sito ed il comportamento di CO₂ che potrebbe in parte fuoriuscire dalle vie individuate dalla modellazione. La valutazione dei rischi deve inoltre considerare la sensibilità (di specie, comunità, habitat particolari) a concentrazioni elevate di CO₂ nei sedimenti marini, nelle acque bentoniche, nei suoli e in generale nella biosfera. Tale valutazione deve anche considerare gli effetti di altre sostanze eventualmente presenti nei flussi di CO₂ (impurità nel flusso di iniezione o nuove sostanze che si formano durante lo stoccaggio di CO₂ e poi possono fuoriuscire). Infine la valutazione del rischio deve considerare la sicurezza e l'integrità del sito a breve e a lungo termine, alle condizioni di utilizzo proposte e considerare gli impatti su ambiente e salute nello scenario peggiore.

1.3.6.4 Licenze di esplorazione ed autorizzazioni allo stoccaggio

Riguardo alle licenze di esplorazione occorre evidenziare che l'autorità competente dello Stato, che dovrà essere nominato o costituito al recepimento della direttiva, deve stabilire se, per l'ottenimento delle informazioni richieste sulla capacità di stoccaggio disponibile, è necessaria un'attività di esplorazione. In questo caso l'autorità preposta provvede al rilascio di un'apposita licenza che può comprendere anche prove di iniezione e relativo monitoraggio.

In Italia insieme ai provvedimenti di recepimento della direttiva dovrà essere definito l'organo tecnico competente per lo stoccaggio geologico del biossido di carbonio.

In caso di fuoriuscite o irregolarità importanti il gestore informa le autorità competenti e adotta i provvedimenti correttivi necessari. Il gestore sarà tenuto ad informare anche l'autorità competente ai sensi della direttiva 2003/87/CE che stabilisce lo scambio di quote

di emissione dei gas a effetto serra, cioè in Italia il "Comitato nazionale per la gestione della Direttiva 2003/87/CE" (D. Lgs. 4 Aprile 2006, n. 216 e successive modificazioni).

Sono definiti alcuni criteri sulla durata delle licenze ed è stabilito che esse possano essere rilasciate per un "volume" limitato, senza ulteriori precisazioni, se non indirettamente quelle che definiscono il potenziale sito e complesso di stoccaggio riportate nelle definizioni e nell'allegato 1.

La gestione dei siti di stoccaggio potrà essere avviata dopo il rilascio, da parte dello Stato membro, di un'autorizzazione allo stoccaggio e che viene data la precedenza, a determinate condizioni, al titolare della licenza di esplorazione. Tali condizioni sono che la fase di esplorazione sia stata ultimata e la domanda di autorizzazione sia fatta durante il periodo di validità della licenza di esplorazione.

All'interno della Direttiva vengono stabiliti i contenuti che deve avere una domanda di autorizzazione, che oltre alla denominazione ed alle prove di competenza tecnica del gestore, conterrà le informazioni essenziali sul sito e complesso di stoccaggio (allegato 1), compatibili condizioni di sicurezza (piano di monitoraggio, piano sui provvedimenti correttivi, informazioni previste per la valutazione di impatto ambientale, piano provvisorio per la fase di post-chiusura) e solidità finanziaria (prove della validità ed efficacia di una garanzia finanziaria o altro mezzo equivalente, prima dell'inizio delle operazioni di stoccaggio).

L'autorità competente rilascia un'autorizzazione allo stoccaggio che contenga:

- denominazione del gestore;
- ubicazione e precisa delimitazione del sito e complesso di stoccaggio;
- prescrizioni in materia di gestione dello stoccaggio (quantitativo totale di CO₂ consentito, limiti di pressione per le rocce serbatoio, i tassi e le pressioni massimi di iniezione, requisiti sulla composizione del flusso di CO₂);
- piano di monitoraggio (obbligo di attuazione del piano, disposizioni per suo aggiornamento e istruzioni per il rilascio di relazioni periodiche);
- obblighi in caso di fuoriuscite e irregolarità importanti;
- obbligo di costituzione di garanzia finanziaria (o mezzo equivalente).

1.3.6.5 Gestione, chiusura e fase di post-chiusura del sito di stoccaggio di CO₂

In materia di gestione dei siti di stoccaggio sono definite le regole di composizione dei flussi di CO₂, del monitoraggio e degli interventi in caso di fuoriuscite o irregolarità importanti.

Composizione

Un flusso di CO₂ è, ovviamente, prevalentemente costituito da biossido di carbonio. Tuttavia può contenere "accidentalmente" sostanze associate provenienti:

- dalla fonte;
- dal processo di cattura o iniezione;
- traccianti aggiunti a scopo di monitoraggio e verifica della migrazione di CO₂.

In ogni caso tali concentrazioni devono essere inferiori a livelli tali da comportare rischi significativi per l'ambiente o la salute umana o tali da violare le norme legislative comunitarie o che possano incidere negativamente sull'integrità delle pipelines o del sito di stoccaggio stesso e dei loro componenti. È espressamente vietato aggiungere rifiuti o altro materiale a scopo di smaltimento.

Il gestore può immettere flussi di CO₂ solo se sono state effettuate analisi di composizione dei flussi (comprese le sostanze corrosive) ed una valutazione dei rischi e se questi sono compatibili con i criteri sopra esposti. Il gestore ha l'obbligo di conservare un registro delle quantità e della composizione dei flussi di CO₂ trasportati ed iniettati.

Monitoraggio

Il gestore nel corso delle attività di iniezione dei flussi di CO₂ nel sito di stoccaggio, provvede al monitoraggio degli impianti di iniezione, del complesso di stoccaggio ed eventualmente dell'ambiente circostante, seguendo un *Piano di Monitoraggio* appositamente predisposto.

Lo scopo è quello di confrontare il comportamento effettivo con quello previsto dai modelli, rilevare eventuali irregolarità importanti, rilevare migrazioni di CO₂, rilevare fuoriuscite di CO₂, rilevare eventuali concentrazioni tali da provocare effetti ambientali negativi (su acqua potabile, sulla popolazione umana ed in generale sulla biosfera),

aggiornare i modelli per la valutazione della sicurezza e l'integrità del complesso di stoccaggio, valutare l'efficacia di eventuali provvedimenti correttivi.

Il piano di monitoraggio, a cui si è accennato poco sopra è predisposto dal gestore secondo i criteri definiti nell'**Allegato 2** della Direttiva. La redazione di tale piano avviene da parte del gestore ed è trasmesso all'autorità competente all'atto della domanda di autorizzazione allo stoccaggio e da questa approvato. È previsto l'aggiornamento del piano almeno ogni 5 anni ed anche l'aggiornamento deve essere sottoposto ed approvato dall'autorità competente.

Allegato 2 - Piano di monitoraggio

Il piano di monitoraggio è predisposto in conformità con l'analisi di valutazione del rischio i cui criteri sono riportati nella Fase 3 dell'Allegato 1 della Direttiva.

Predisposizione del Piano di Monitoraggio

Il piano di monitoraggio dovrà essere riferito alle diverse fasi del progetto di stoccaggio di CO₂, comprendendo il monitoraggio di fondo (ingl. *baseline monitoring*), il monitoraggio in fase di esercizio e quello durante la fase di post-chiusura.

Il testo dell'Allegato 2, precisando che le tecniche devono essere scelte tra le migliori prassi disponibili al momento della progettazione e i parametri da monitorare devono essere tali da soddisfarne le finalità e cioè fornire gli elementi sul comportamento di CO₂ e di eventuali fuoriuscite per le valutazioni sulla sicurezza e l'integrità del sito di stoccaggio, non fornisce indicazioni sulle tecnologie da adottare né sui parametri specifici, ma solo indicazioni generiche.

Nel piano devono essere specificati i parametri monitorati, la tecnica utilizzata (e la motivazione della scelta), l'ubicazione delle stazioni di monitoraggio (e base logica del campionamento spaziale), frequenza di campionamento (e base logica del campionamento temporale).

I parametri da monitorare sono le eventuali fughe di CO₂ dall'impianto di iniezione, il flusso volumetrico di CO₂ a testa pozzo, la pressione e temperatura di CO₂ a testa pozzo,

l'analisi chimica del materiale iniettato, temperatura e pressione del serbatoio (per la determinazione dello stato fisico e del comportamento di fase di CO₂).

Non sono presenti indicazioni sulla frequenza di campionamento, ma è indicato che il monitoraggio dei vari parametri possa essere continuo o intermittente.

In base alla migliore pratica disponibile al momento della progettazione devono essere considerate e utilizzate appropriatamente le tecniche in grado di rilevare (in superficie e negli strati sub-superficiali) la presenza, la posizione e la migrazione di CO₂, informazioni di volume/pressione e distribuzione del *plume* di CO₂ (per il perfezionamento dei modelli di simulazione e dei modelli geologici in 3D) e infine tecnologie a vasta copertura areale per il monitoraggio di superfici anche al di fuori del complesso di stoccaggio.

Aggiornamento del Piano di Monitoraggio

I risultati del monitoraggio devono essere elaborati, interpretati e confrontati con il comportamento dinamico previsto dal modello definito nella Fase 3 dell'Allegato 1 della Direttiva.

Nel caso sia rilevata un differenza importante tra il comportamento previsto e quello osservato, il modello 3D di simulazione deve essere ricalibrato sulla base delle osservazioni dei dati ottenuti durante il monitoraggio (se necessario con l'acquisizione di altri dati supplementari). I modelli 3D ricalibrati devono servire per produrre nuovi scenari di pericolosità ed aggiornare la valutazione dei rischi.

L'aggiornamento del piano di monitoraggio è necessario nel caso in cui in base al confronto con i dati storici e la ricalibrazione del modello siano individuate nuove sorgenti di CO₂, vie di fuga o tassi di flusso o significative variazioni rispetto alle valutazioni precedenti.

Il monitoraggio nella fase di post-chiusura si dovrà basare sui dati raccolti ed i risultati della modellazione avvenuta durante la fase di gestione operativa del sito di stoccaggio. Il monitoraggio in questa fase serve a fornire le indicazioni riportate a proposito del trasferimento di responsabilità, cioè che siano verificate tutte le condizioni affinché il CO₂ stoccato sia confinato in via permanente e sia trascorso un periodo minimo, determinato dall'autorità competente.

Relazioni periodiche di gestione, ispezioni e interventi in caso di fuoriuscite o irregolarità

La periodicità delle relazioni sarà fissata dall'autorità competente e comunque almeno annuale. Saranno forniti all'autorità i risultati del monitoraggio e informazioni sulla tecnologia utilizzata, le quantità ed i flussi di CO₂ conferiti e iniettati.

Gli enti competenti, designati dagli Stati membri dovranno predisporre una serie di ispezioni per verificare e incentivare il rispetto di tutte le disposizioni della direttiva. Le ispezioni dovrebbero comprendere diverse attività come i sopralluoghi presso gli impianti, la visione e la valutazione delle operazioni di iniezione e monitoraggio e la verifica dei dati conservati dal gestore.

La Direttiva fissa una periodicità di almeno una volta all'anno (durante la gestione e fino a tre anni dopo la chiusura) e poi ogni 5 anni durante la chiusura fino all'avvenuto trasferimento di responsabilità. Oltre che le ispezioni periodiche sono da prevedere ispezioni occasionali se l'autorità è informata o viene a conoscenza di irregolarità importanti di fuoriuscite, a seguito di denunce che riguardano l'ambiente o la salute umana e se le relazioni di gestione rivelano inadempimenti. Ad ogni ispezione segue una relazione da parte dell'autorità competente con gli esiti e le conformità alla direttiva che indicherà se sono necessari provvedimenti. La relazione sarà trasmessa al gestore e resa pubblica entro i due mesi successivi.

In caso di fuoriuscite o irregolarità importanti il gestore informa le autorità competenti e adotta i provvedimenti correttivi necessari. Il gestore sarà tenuto ad informare anche l'autorità competente ai sensi della direttiva 2003/87/CE che stabilisce lo scambio di quote di emissione dei gas a effetto serra, cioè in Italia il CTE (Comitato Tecnico Emissioni dei Gas Serra), in caso di fuoriuscite (o importanti irregolarità che comportino il rischio di fuoriuscite).

I provvedimenti correttivi saranno adottati in base al piano trasmesso dal gestore in fase di presentazione della domanda di autorizzazione allo stoccaggio all'autorità competente e approvato da questa. L'autorità può adottare direttamente i provvedimenti correttivi e di tutela della salute umana in caso di inadempienza del gestore, recuperando i costi anche attingendo alla garanzia finanziaria.

Chiusura

Un sito è chiuso su richiesta del gestore e previa autorizzazione dell'autorità competente o su decisione dell'autorità competente in seguito di una revoca di autorizzazione allo stoccaggio. Secondo quanto stabilito dalla Direttiva, il gestore dopo la chiusura continua ad essere responsabile del monitoraggio, della trasmissione delle informazioni, nonché della restituzione delle quote di CO₂ eventualmente emesse in caso di fuoriuscita e degli obblighi sulla prevenzione e sicurezza. Questo fino al trasferimento di responsabilità dal gestore all'autorità competente. Sono anche compresi gli obblighi di sigillare i pozzi del sito di stoccaggio e lo smantellamento degli impianti. Tali obblighi sono previsti nel piano provvisorio per la fase di post-chiusura (che è una parte costitutiva del piano di monitoraggio che il gestore deve fornire all'atto della presentazione della domanda di autorizzazione allo stoccaggio).

Tale piano provvisorio deve essere aggiornato durante la fase di esercizio del sito di stoccaggio (anche tenendo conto dei dati ottenuti durante questa fase e delle conseguenti nuove modellazioni e analisi di rischio), trasmesso all'autorità competente e approvato da questa quale piano definitivo per la fase di post-chiusura, prima della chiusura del sito.

Qualora il sito di stoccaggio venga chiuso a seguito di una revoca dell'autorizzazione allo stoccaggio su decisione dell'autorità competente, tale autorità diventa responsabile del monitoraggio e dei provvedimenti correttivi, nonché degli obblighi relativi (restituzione delle quote di emissione per fuoriuscita, azioni di prevenzione e riparazione) fissati nel piano provvisorio per la fase di post-chiusura, eventualmente aggiornato. L'autorità in questo caso recupererà i costi dal gestore attingendo alla garanzia finanziaria.

Trasferimento di responsabilità

Dopo la chiusura di un sito di stoccaggio tutti gli obblighi giuridici relativi al monitoraggio e ai provvedimenti correttivi sono trasferiti all'autorità competente. Questo avviene se ci sono tutti gli elementi che indicano che il CO₂ sarà confinato in modo permanente e sia trascorso un tempo minimo, determinato dall'autorità competente, non inferiore a venti anni.

Il notevole periodo di tempo stabilito dalla direttiva evidenzia in questa fase il suo aspetto sicuramente cautelativo, che nella migliore delle ipotesi lascia al gestore la responsabilità per venti anni prima del trasferimento di responsabilità. Viene comunque lasciata all'autorità competente degli Stati membri la possibilità di una riduzione dei tempi se questa è convinta che il criterio della stabilità e del confinamento permanente di CO₂ possa essere soddisfatto prima di questo termine.

Altre condizioni necessarie sono che siano soddisfatti gli obblighi finanziari e che il sito sia stato sigillato e gli impianti di iniezione smantellati. L'adempimento di questi obblighi ed in particolare la condizione di confinamento permanente di CO₂ stoccata dovrà essere documentata da una relazione che dimostri l'assenza di fuoriuscite, la conformità tra comportamento di CO₂ iniettato e comportamento individuato dai modelli e che il CO₂ stoccato evolve verso una situazione di stabilità.

Il processo decisionale per il trasferimento di responsabilità dal gestore all'autorità competente prevede che il gestore trasmetta all'autorità competente la relazione di cui sopra. L'autorità prepara un progetto di decisione sull'approvazione del trasferimento di responsabilità che trasmette alla Commissione insieme alla relazione del gestore e altro materiale ha preso in considerazione ai fini della propria decisione. La Commissione può esprimere un parere non vincolante entro 4 mesi dalla ricezione, oppure notifica entro un mese, indicandone i motivi, che decide di non esprimere un parere. Il trasferimento di responsabilità è regolato anche nel caso di chiusura del sito di stoccaggio su decisione dell'autorità competente per revoca dell'autorizzazione allo stoccaggio.

Meccanismo finanziario e garanzia

Il gestore sarà tenuto a mettere a disposizione un contributo finanziario, prima dell'attuazione del trasferimento di responsabilità, che tenga conto degli obblighi successivi al trasferimento e copra i costi del monitoraggio per almeno trenta anni.

Dopo il trasferimento di responsabilità un ulteriore recupero dei costi non è più possibile, salvo i casi di colpa grave da parte del gestore (occultamento di informazioni, negligenza, frode o mancato esercizio della dovuta diligenza).

1.3.6.6 Regole di accesso e controversie

Tutti i potenziali utilizzatori potranno avere accesso alle reti di trasporto e ai siti di stoccaggio per potere effettuare lo stoccaggio geologico di CO₂ prodotto e catturato, secondo modalità trasparenti e non discriminatorie stabilite dagli Stati membri.

Per questo dovrà essere tenuto conto delle capacità di trasporto e stoccaggio disponibili, della parte degli obblighi di riduzione di CO₂ da ottemperare con la cattura e lo stoccaggio geologico, della necessità di negare l'accesso in caso di incompatibilità delle specifiche tecniche e di rispettare le ragionevoli esigenze di proprietari o gestori (della rete di trasporto o del sito di stoccaggio) e gli interessi degli utilizzatori.

Gli operatori o i gestori della rete di trasporto e dei siti di stoccaggio possono negare l'accesso per mancanza di capacità e tale diniego deve essere debitamente motivato.

È previsto che gli Stati membri per le risoluzioni delle controversie si affidino ad un'autorità indipendente dalle parti. In caso di controversie si applicano le regole di risoluzione delle controversie dello Stato che ha giurisdizione su rete di trasporto o siti per i quali l'accesso è stato negato.

1.4 La situazione in Europa

Da un punto di vista energetico, gli stati della Comunità Europea rappresentano uno dei maggiori consumatori energetici del pianeta. La politica improntata su un massiccio utilizzo di combustibili fossili ne ha da sempre fatto uno dei maggiori produttori di gas serra. Inoltre le già scarse risorse interne in rapide esaurimento, collocano l'Unione Europea tra i maggiori importatori di petrolio e gas naturale al mondo.

Davanti a queste problematiche, nella ricerca di una strategia mirata ad affrontare una politica energetica economicamente sostenibile e nel rispetto degli accordi ambientali internazionali stipulati, l'Unione Europea si impegna nella strategia europea 20/20/20 a raggiungere tre obiettivi principali entro il 2020:

- riduzione del 20% delle emissioni di gas serra rispetto ai valori registrati nel 1990;
- raggiungimento della quota delle fonti rinnovabili del 20% rispetto all'intero consumo finale lordo;
- miglioramento dell'efficienza dei consumi finali del 20%.

Ridurre le emissioni di gas serra e stabilizzarne il contenuto in atmosfera sono i principali obiettivi da raggiungere per mitigare i cambiamenti climatici e il riscaldamento globale come indicato nel programma World Energy Outlook 2007 dell'IEA (IEA, 2011c). In questo contesto le tecnologie CCS, ed in particolare quelle di CGS, possono fornire un valido contributo in quanto consentono il confinamento geologico della CO₂ catturata direttamente nelle sorgenti di emissione che utilizzano combustibili fossili.

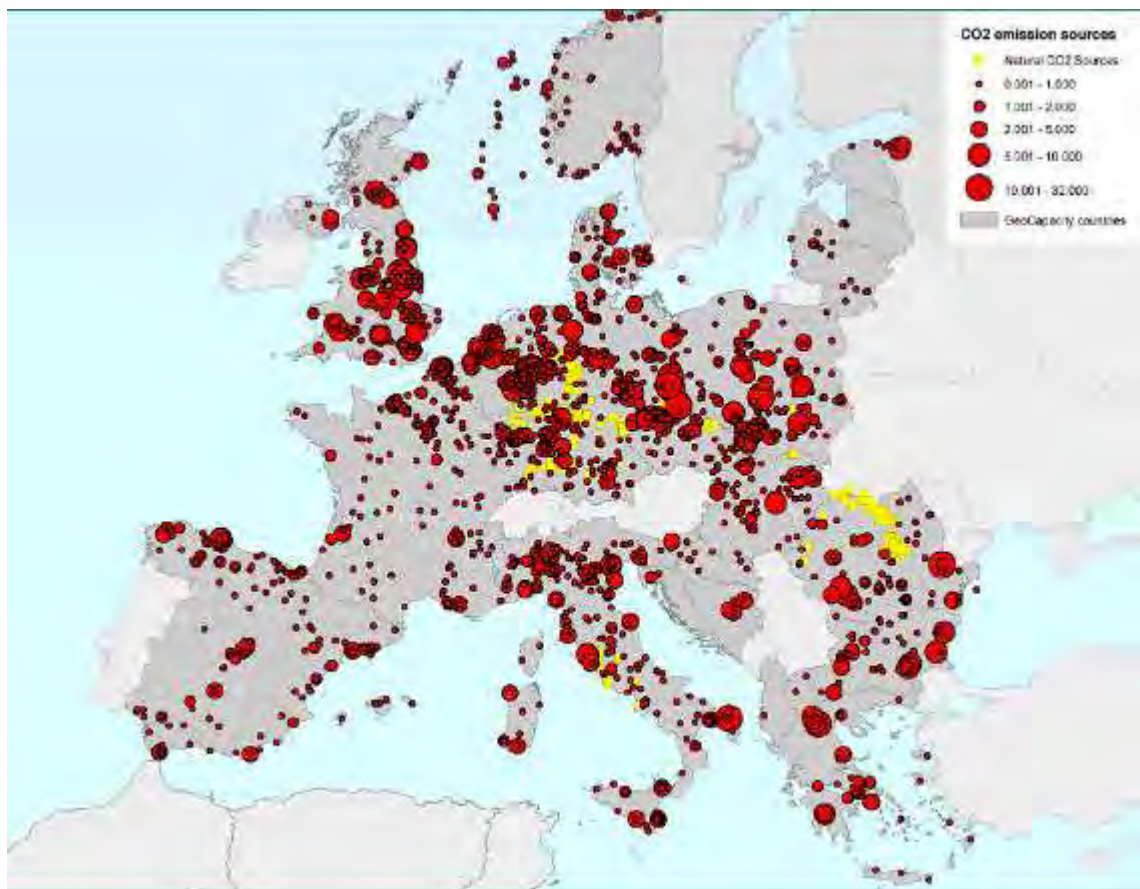


Fig. I.9 Localizzazione delle sorgenti di CO₂ antropica in Europa (fonte: Geological survey of Denmark and Greenland, 2009)

Nella recente Direttiva 2009/31/CE del 23 Aprile 2009 del Parlamento Europeo relativa allo stoccaggio geologico del biossido di carbonio (cfr. I.3.6) vengono identificate le prospettive del CCS all'interno dell'Unione Europea: più di 7 milioni di tonnellate di CO₂ entro il 2020 e fino a 160 milioni di tonnellate entro il 2030 potrebbero essere stoccate, a

I. Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni.

condizione che il CCS ottenga un adeguato sostegno privato, nazionale e comunitario e, specialmente, si dimostri una tecnologia sicura e sostenibile.

Le emissioni di CO₂ evitate nel 2030 potrebbero, dunque, corrispondere al 15% circa delle riduzioni richieste nell'Unione. Diversi sono i progetti finanziati dalla Commissione, cui partecipano imprese di produzione elettrica e/o petrolifere con i più importanti centri di ricerca geologica europei.

1.4.1 Panoramica di progetti di CCS a livello internazionale

I dettami degli accordi internazionali e la sensibilità verso i sistemi di cattura e stoccaggio hanno dato vita ad una serie di accordi tra diversi stati, istituti di ricerca, grosse compagnie petrolifere ed imprese allo scopo di promuovere dettagliate strategie di ricerca e sviluppo di impianti pilota e progetti *in situ*.

Nella Fig. 1.10 sono rappresentati i progetti internazionali di CGS distinti per tipologia di stoccaggio e dimensione.

Una rassegna dei progetti esistenti sulla cattura e lo stoccaggio geologico di CO₂ è già stata oggetto del documento di sintesi del progetto relativo alla caratterizzazione dei siti di stoccaggio di CO₂ del Piano Annuale di Realizzazione 2008 (Moia F., 2009).

Tra i progetti più significativi verranno presentati i più importanti:



Fig. 1.10 Panoramica mondiale dei progetti di CGS già attivi (a sinistra) e di quelli proposti (a destra) distinti per tipologia e dimensione (IEA, 2009)

Sleipner, Mare del nord

Il progetto di CO₂-EGR di Sleipner, cofinanziato dalla Comunità Europea e dal gruppo Statoil, ricopre grande importanza a livello mondiale sia per la sua posizione geografica che per le dimensioni dell'impianto. Si tratta di un serbatoio costituito da una formazione sabbiosa avente un'estensione di oltre 400km, uno spessore di 200-300m e posto ad una profondità compresa tra gli 800 ed i 1000m al di sotto del Mare del Nord; il *caprock* impermeabile è costituito da uno strato di 600-700m di argille.



Fig. I.11 Vista aerea dell'impianto di Sleipner

Il gas che viene estratto presenta delle concentrazioni di anidride carbonica che sono superiori ai limiti imposti dalle leggi norvegesi e quindi, prima di poter essere commercializzato, viene sottoposto direttamente in piattaforma ad un trattamento di rimozione dell'eccesso di CO₂.

Le indagini recentemente eseguite dalla società proprietaria dell'impianto, hanno evidenziato che, sebbene il *plume* di CO₂ sia migrato orizzontalmente verso strati maggiormente permeabili, non vi è stata alcuna risalita del gas verso l'atmosfera.

Salah, Algeria

Il giacimento di Salah rappresenta una delle più importanti fonti di approvvigionamento di gas naturale per l'area del Mediterraneo.

Dal 2004 all'interno dell'area mineraria di Salah è in funzione un pionieristico progetto dimostrativo a scala industriale per la cattura e lo stoccaggio della CO₂. L'intero complesso, di proprietà di BP, Sonatrach e Statoil, è in grado di catturare e stoccare circa un 1Mt di CO₂ all'anno proveniente dalla produzione di gas naturale algerino.



Fig. I.12 Vista aerea dell'impianto di Salah

La formazione di Krechba, nella quale viene effettuata l'iniezione, è costituita da uno strato di 20m di arenarie del Carbonifero con porosità del 12% e permeabilità di 10 millidarcy, poste ad una profondità di circa 2000m.

Weyburn, Canada

Il progetto di stoccaggio della CO₂ è realizzato all'interno di un giacimento petrolifero scoperto nel 1954. Dall'anno 2000 è in corso un progetto di CO₂-EOR (Fig. I.13) per incrementare la produzione di petrolio sfruttando l'iniezione della CO₂ proveniente da un impianto di massificazione del Nord Dakota e trasportata tramite una *pipeline* 330 Km.



Fig. I.13 Sistema di iniezione della CO₂ all'interno del campo di Weyburn

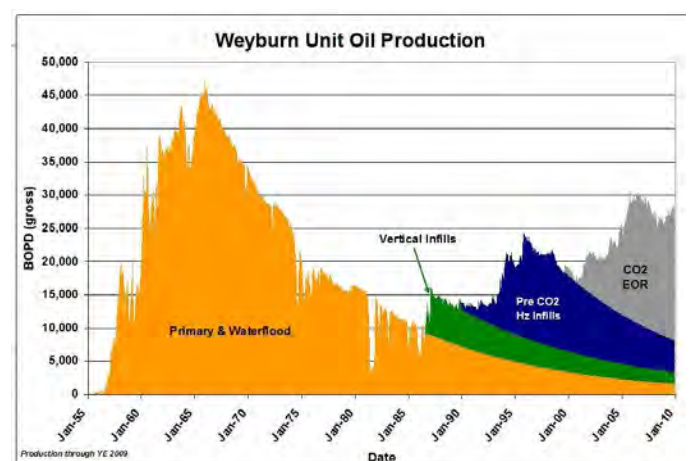


Fig. I.14 Andamento della produzione del campo petrolifero di Weyburn

I dati pubblicati dal Petroleum Technology Research Center (PTRC) evidenziano che l'iniezione di 8800 t di CO₂/giorno attraverso i due impianti di Cenovus e Apache, la produzione petrolifera è aumentata di 18000 barili/giorno (Fig. I.14).

Rangely Weber Sand Unit, Stati Uniti

Il giacimento petrolifero di Rangely Weber Sand Unit è un vasto giacimento petrolifero scoperto nel 1933 e situato, ad una profondità di 1900m, tra le Montagne Rocciose.

Dal 1986 è in corso il progetto Rangely CO₂ Project che sfrutta l'iniezione di gas (CO₂ e CH₄) all'interno del serbatoio per facilitare l'estrazione del petrolio.

Il tasso di iniezione è di circa 4 milioni di metri cubi al giorno, che permette di estrarre circa 15000 barili di petrolio al giorno.

Snovit, Mare di Barents

Nel 2001 la STATOIL con alcuni partner industriali ha presentato un progetto che prevede lo sfruttamento del giacimento di gas di Snovit posto ad una profondità di 2600m al di sotto del livello del mare, all'interno di una formazione di arenarie con potenza compresa tra i 50-75m. Il progetto di CO₂-EGR prevede la realizzazione di 1 pozzo di iniezione della CO₂ e di 21 pozzi di estrazione del gas naturale.

Ketzin, Germania

Il sito è stato inaugurato nel 2007 nell'ambito del progetto CO₂-SINK finanziato dalla Comunità Europea.

Il giacimento è prossimo alla città di Ketzin, a ovest di Berlino, e veniva utilizzato fin dagli anni '60 per immagazzinare nel sottosuolo il gas naturale importato e proveniente dalla Siberia. La struttura geologica è costituita da un anticlinale e il gas era stoccato ad una profondità piuttosto superficiale compresa tra i 400 e 700 m.. Da indagini esplorative è emerso che il serbatoio si spinge anche per profondità maggiori. La copertura del serbatoio è costituita da Gesso e argille impermeabili.

I. Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni.



Fig. I.15 Panoramica dell'impianto di stoccaggio di Ketzin

Il progetto prevede di iniettare nel sottosuolo da 10000 a 30000 tonnellate in un periodo di tre anni.

K12-B, Mare del Nord

Il giacimento gasifero è situato a circa 100 Km dalla costa dei Paesi Bassi ad una profondità di circa 3800m. Da questo giacimento si estrae, già dal 1987, CH₄ con una percentuale di anidride carbonica superiore del 13%, superiore al limite del 2% prevista dalle norme di legge. Per abbattere la concentrazione di CO₂ al di sotto del 2% e rendere, quindi, commercialmente valido il prodotto, la CO₂ veniva originariamente catturata e rilasciata in atmosfera; dal 2004, sfruttando la tecnologia CO₂-EOR la CO₂ catturata viene compressa ed iniettata nel giacimento per realizzare un aumento della produzione di gas.



Fig. I.16 Impianto di CO₂-EGR K12-B

1.5 La situazione in Italia

La storia energetica italiana è fortemente improntata sull'utilizzo di combustibili fossili fino dagli anni '60. L'accantonamento dell'energia nucleare alla fine degli anni '80, unitamente ad uno scarso impegno verso forme di energia alternative, ha favorito un vertiginoso aumento dei consumi energetici e delle emissioni di gas serra in atmosfera. In particolare il quindicennio compreso tra il 1990 ed il 2005 è stato contraddistinto da un costante aumento sia dei consumi energetici (+18%, Fig. I.17) che delle emissioni di CO₂ in atmosfera (+20%, Fig. I.18).

In linea con gli obblighi internazionali accordati, nell'ultimo decennio, il settore energetico nazionale è stato interessato da significativi cambiamenti avvenuti in ambito istituzionale e di mercato, che hanno avuto come obiettivo la riforma del mercato elettrico e del gas, lo sviluppo delle fonti rinnovabili, la promozione dell'efficienza e del risparmio energetico e della sicurezza degli approvvigionamenti.

Nella ricerca di una strategia volta ad affrontare una politica energetica economicamente sostenibile e nel rispetto dei vigenti accordi internazionali, l'Italia si sta impegnando a realizzare un duplice obiettivo vincolante entro il 2020:

- riduzione delle emissioni dei gas serra del 14% rispetto al 2005;
- raggiungimento di una quota di energia rinnovabile pari al 17% del consumo finale lordo.

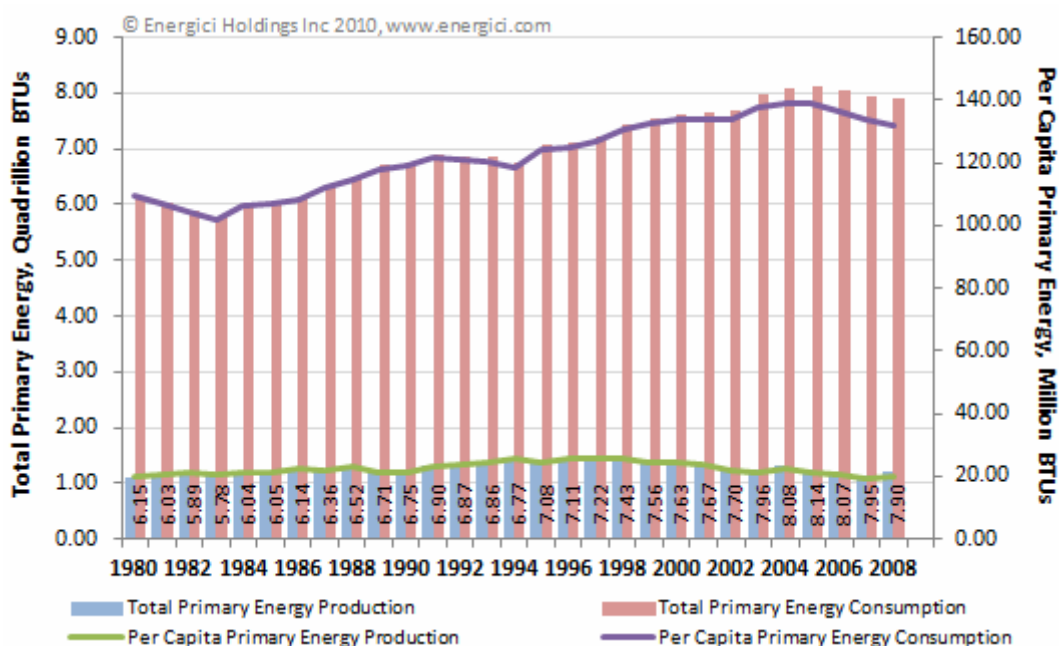


Fig. I.17 Andamento della produzione e del consumo di energia primaria in Italia (fonte: US EIA, 2010)

Gli ultimi dati pubblicati dell'IEA (IEA, 2011) indicano che la produzione energetica in Italia è ancora fortemente dipendente dai combustibili fossili (Fig. I.19). Attualmente, quindi, a fronte di una popolazione di 60.19 milioni di abitanti, vengono prodotte 27.01 Mtoe ed importate 141.21 Mtoe di energia; le emissioni totali di CO₂ in atmosfera sono pari a 389.28 Mt/anno corrispondenti a 6.47 t CO₂/persona anno. L'odierna situazione italiana, nonostante gli sforzi attuati negli ultimi anni, non riesce dunque ancora a tenere il passo delle grandi potenze europee.

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

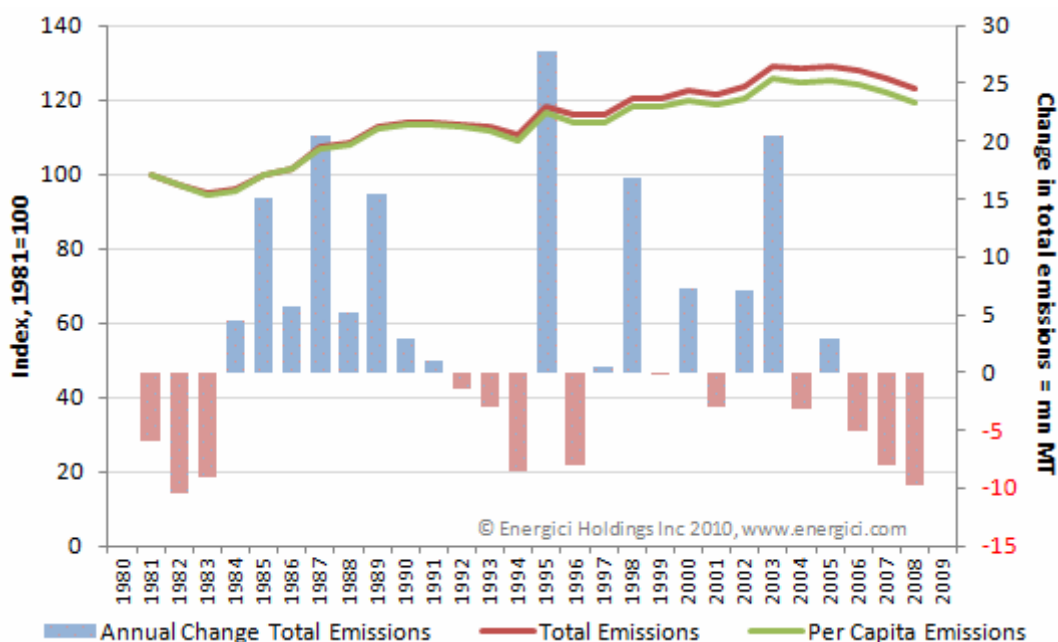


Fig. I.18 Andamento delle emissioni di CO₂ in atmosfera in Italia tra il 1981 ed il 2009 (fonte: US EIA, 2010)

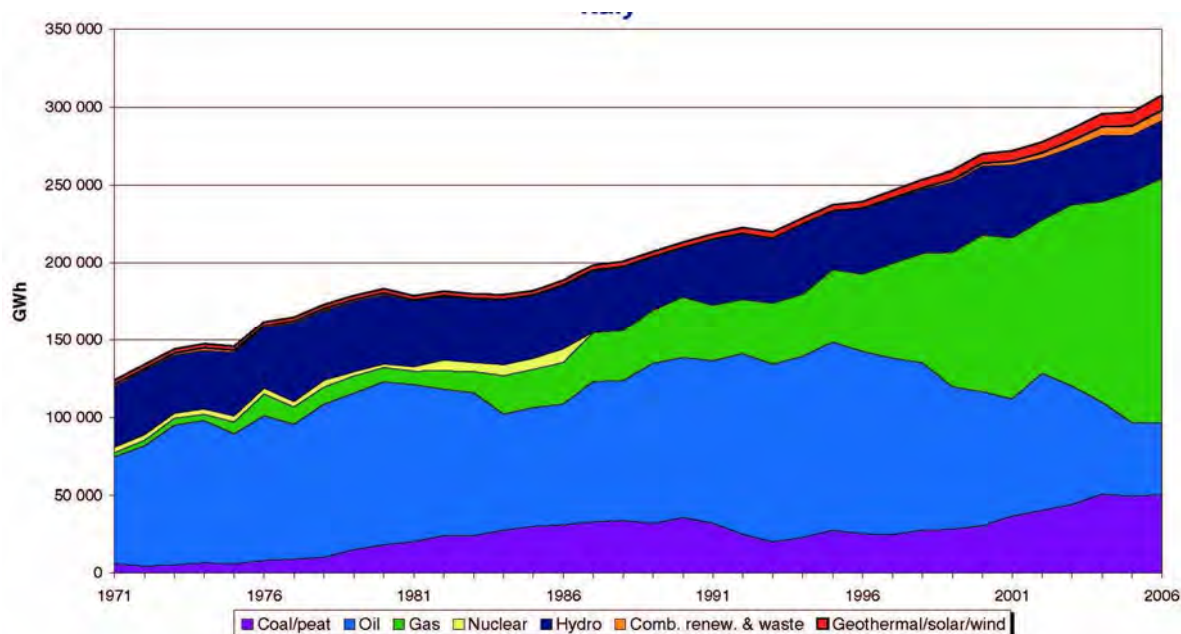


Fig. I.19 Produzione energetica in Italia (GWh) distinta per fonte energetica (fonte: IEA, 2010)

Le principali problematiche del sistema energetico italiano possono riassunte nei seguenti punti:

- i dati registrati nel 2010 (IEA, 2010) non sono ancora in linea con quelli dei maggiori paesi europei. Rispetto al 1990, anno di riferimento per l'obiettivo di riduzione delle

- emissioni di anidride carbonica, si registra una crescita di circa il 7% di emissioni, a fronte della media europea che registra un calo del 4.3% rispetto allo stesso anno;
- con circa 390 Mt di CO₂ prodotte, l'Italia è attualmente il terzo paese europeo per emissioni di gas-serra;
 - l'incremento delle emissioni si è avuto maggiormente nel settore dei trasporti (+24%), produzione di energia elettrica (+14%), usi civili (+5%);
 - il nostro Paese si colloca agli ultimi posti sia dal punto di vista dell'autosufficienza energetica sia per quanto riguarda la dipendenza dagli idrocarburi (l'Italia importa dai paesi esteri l'85% delle risorse, a fronte di una media europea del 53%);
 - l'approvvigionamento di combustibili fossili, quali petrolio e gas, proviene maggiormente da paesi politicamente instabili, come Medio Oriente e Libia;
 - nonostante le condizioni climatiche e ambientali siano favorevoli, la produzione energetica da fonti rinnovabili, seppur in crescita, non ricopre ancora un ruolo significativo nella produzione energetica nazionale (la percentuale di energie rinnovabili rispetto ai consumi finali interni lordi si ferma al 6.8%, molto distante dall'obiettivo del 17% entro il 2020 e comunque al di sotto della media europea pari al 10.3%);
 - i combustibili fossili soddisfano circa l'80% del fabbisogno energetico nazionale (di cui circa il 10% è rappresentato dai prodotti petroliferi, il 55% dal gas naturale ed il 15% dal carbone), mentre le energie pulite contribuiscono soltanto con il 20% alla produzione complessiva di energia elettrica (Fig. I.19); e
 - rispetto alle altre nazioni europee, in ambito nazionale non esiste ancora un indirizzo e un piano di ricerca organico volto allo stoccaggio geologico della CO₂ prodotta dagli impianti di generazione termoelettrica a combustibili fossili e/o da altri complessi industriali come cementifici, raffinerie e siderurgia.

A tale proposito va evidenziato che il Ministero dello Sviluppo Economico (MSE), nell'ambito del Fondo *Ricerca di Sistema Elettrico* ha promosso, a partire dal 2006 importanti iniziative di ricerca, che comprendono non solo lo stoccaggio geologico della CO₂ ma anche la sua cattura alla fonte (Decreto MAP, 2006 e successivi).

L'aumento della sensibilità delle amministrazioni centrali e locali e la crescita della sensibilità delle comunità scientifiche nazionali ha prodotto una prima serie di programmi di ricerca e di progetti pilota inerenti l'applicazione delle tecniche di CCS nel territorio nazionale (Fig. I.20).

Progetto	Durata	Riferimento
COHYGEN Produzione di idrogeno da carbone con cattura della CO ₂ in scala 5 MWt	2004-2008	Sotacarbo
ZECOMIX Produzione di idrogeno ed energia elettrica dal carbone in cicli avanzati ad alta efficienza con cattura della CO ₂	2006-2010	ENEA
CERSE Attività di ricerca di sistema sulle tecnologie CCS	2006-2009	MSE / ENEA
ENEL CCS1 - "Brindisi CO₂ Capture" Cattura della CO ₂ da fumi di centrali convenzionali a carbone	2007-2012	ENEL
ISOTHERM Ossicombustione di miscele acqua-carbone in scala pilota 5MWt	2007-2009	ITEA
ENEL CCS2 Ossicombustione in scala dimostrativa da 35-70 MWe	2008-2012	ENEL
FUSINA Impianto Turbogas alimentato a idrogeno da 12 MWe	2007-2009	ENEL
ENI CCS Modellazione geochimica e monitoraggio emissioni in vista della prossima realizzazione di un infrastruttura pilota di iniezione nel sottosuolo	2005-2007	ENI
SURVEY sullo storage CO₂ Inventario dei siti geologici potenzialmente idonei al confinamento	2006-2007	CESIRICERCA
SURVEY sullo storage CO₂ Studi di fattibilità per l'iniezione della CO ₂ in serbatoi geologici	2006-2008	INGV OGS
Accordo di collaborazione ENI-ENEL Test di un impianto di produzione elettrica integrato con sistemi CCS	2008-2012	ENI/ENEL
Carbosulcis ECBM Project Campagne sismiche, perforazioni profonde e attività di modellazione per la caratterizzazione di siti a tecnologia ECBM	2007-2008	CARBOSULCIS

Principali progetti e temi di ricerca e dimostrazione sulle tecnologie di cattura e stoccaggio in Italia

Fig. I.20 Principali progetti e temi di ricerca sulle tecnologie CCS in Italia (fonte: ERSE, 2010)

In questo frangente, si collocano alcune delle attività di ricerca svolte dall'Università degli Studi di Cagliari, dall'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Roma, dall'Università di Roma La Sapienza, dall'Istituto di Oceanografia e Geofisica Sperimentale di Trieste nonché lo sviluppo dei primi progetti pilota (Cavicchioli e Federici, 2010):

- Porto Tolle, Brindisi, Civitavecchia (Fig. I.21 A, B) - Il progetto proposto da ENEL Ingegneria e Innovazione S.p.A per Porto Tolle, cofinanziato dalla Comunità europea prevede l'installazione di tecnologie CCS in un nuovo impianto di 660 MW di produzione di energia elettrica a carbone. La cattura riguarderà i gas di combustione corrispondenti alla produzione elettrica di 250 MW. Lo stoccaggio di CO₂ avverrà in un acquifero salino ubicato nelle vicinanze dell'impianto. ENEL da qualche anno ha anche promosso studi finalizzati alla valutazione dello stoccaggio geologico di CO₂ in

bacini dell'Alto Adriatico di fronte alla centrale di Porto Tolle, dell'*offshore* del Tirreno prospiciente la centrale a carbone di Civitavecchia e dello Ionio in prossimità della centrale di Brindisi. ERSE è coinvolto nelle attività di ricerca riguardanti il bacino dell'Alto Adriatico, come pure l'Istituto Nazionale di Oceanografia e Geofisica Sperimentale - OGS di Trieste e l'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia - INGV di Roma.

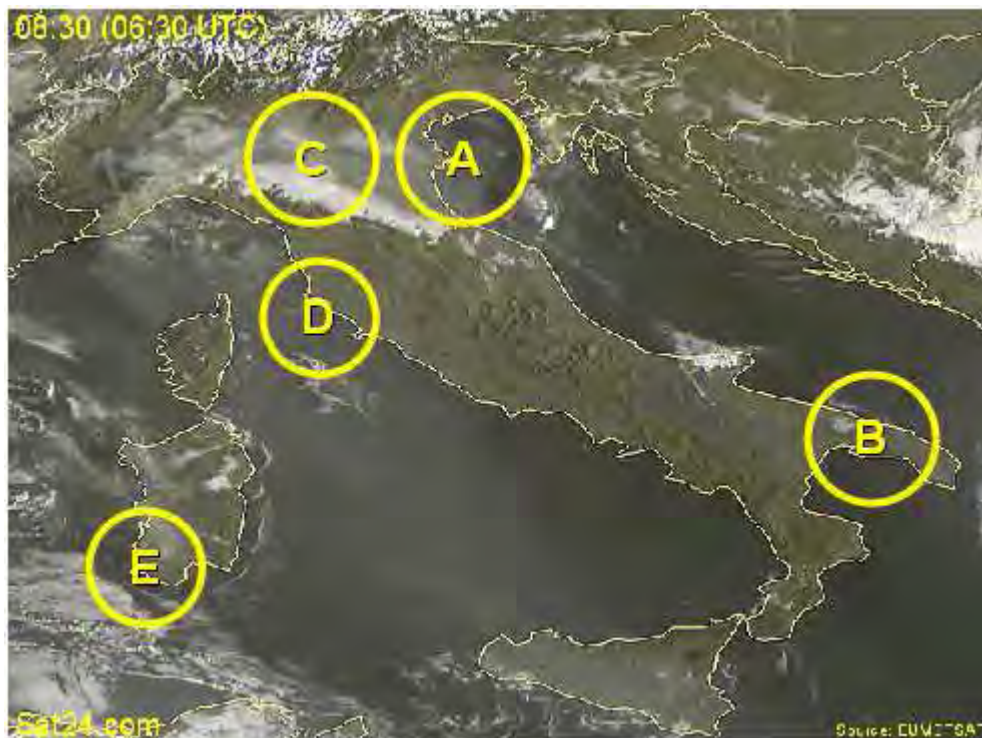


Fig. I.21 Principali progetti e temi di ricerca sulle tecnologie CCS in Italia (fonte: ERSE, 2010)

- Cortemaggiore (Fig. I.21 C) – Accordo ENEL-ENI e Ministero dell'Ambiente. Contestualmente alla firma del protocollo d'intesa tra il Ministero dell'Ambiente, l'ENEL e l'ENI finalizzato alla verifica ed alla diffusione di tecniche CCS, citato in precedenza (protocollo d'Intesa, 2008), l'ENEL e l'ENI hanno stipulato un accordo strategico di cooperazione con il quale intendono realizzare un primo progetto pilota CCS integrato che consenta la sperimentazione dell'intero processo, dalla cattura di CO₂ all'iniezione nel sottosuolo, al monitoraggio e alla verifica della stabilità e della sicurezza del deposito. L'accordo prevede la cattura della CO₂ presso l'impianto pilota

di Brindisi, il suo trasporto e confinamento come *cushion gas* nella concessione di stoccaggio di Cortemaggiore in pianura padana. La quantità di CO₂ inizialmente iniettata sarà di circa 8000 tonnellate che seppur modesto come quantitativo, rappresenta una prima opportunità industriale nazionale vera e propria. L'inizio dello stoccaggio è previsto nell'autunno 2010.

- Techint/Tenaris - Bacino medio-padano - Da una collaborazione fra TECHINT S.p.A. e la Divisione Power Plants di TENARIS Dalmine in provincia di Bergamo, e con il supporto tecnologico di istituti di ricerca come ENEA, CESI RICERCA e POLITECNICO di Milano, nasce il progetto di applicazione delle tecniche CCS per una significativa e sostenibile riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera. Il progetto, attualmente in fase di studio di pre-fattibilità, prevede la realizzazione di un impianto di cattura di CO₂ presso la centrale termoelettrica da 120MWe annessa allo stabilimento siderurgico TENARIS di Dalmine. La tecnologia che si intende adottare per la cattura di CO₂ è quella nota come "post-combustione" con separazione di CO₂ nei fumi di combustione in uscita dal camino, mediante l'utilizzo di adeguati assorbenti della famiglia delle ammine. L'iniziativa è un vero e proprio progetto CCS: a regime si prevede di iniettare nel sottosuolo circa 0.3 Mt CO₂/anno. La zona circostante l'impianto presenta delle condizioni che possono essere piuttosto favorevoli per lo stoccaggio profondo di CO₂ in giacimenti a idrocarburi depleti e anche negli acquiferi salini potenzialmente presenti sotto le coperture argillose.
- Miniera di Ribolla (Fig. I.21 D) - L'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, in collaborazione con l'ENEL (Enel Ricerca di Pisa) ha annunciato la realizzazione nel deposito carbonifero profondo di Ribolla, in provincia di Grosseto di un impianto pilota per la cattura e lo stoccaggio geologico di CO₂. Sono in corso di valutazione le potenzialità del sito per l'estrazione di metano (ECBM). Il sito è ubicato a sud del campo geotermico di Larderello, dove come è noto il vapore acqueo (con impurità di CO₂) è utilizzato per la produzione di energia elettrica. Il CO₂ sarebbe separato e reiniettato nella formazione carbonifera ed è in corso di valutazione la potenzialità del sito per l'estrazione di metano (ECBM). (Comunicato Stampa INGV del 14/11/2006).

- Miniera del Sulcis (Fig. I.21 E) - L'azienda Carbosulcis S.p.A è titolare della concessione mineraria Monte Sinni nel Sud-Ovest della Sardegna per la coltivazione del giacimento carbonifero del Sulcis che rappresenta l'unica realtà italiana nell'estrazione del carbone. In collaborazione con alcuni tra i più importanti istituti di ricerca nazionali ed internazionali, la Carbosulcis ha impostato un progetto di confinamento di CO₂ nei letti profondi di carbone non coltivabili con estrazione assistita di gas metano secondo quella che è nota come tecnologia Enhanced Coal Bed Methane-ECBM. Il progetto prevede anche la possibilità di iniettare CO₂ nel presunto acquifero salino sottostante i letti di carbone non coltivabili: attualmente è in corso di realizzazione il primo dei due sondaggi profondi previsti e alcune indagini di sismica a riflessione sono state programmate. A questo riguardo la legge 2009 n. 99 (art. 38, comma 4) prevede che alla gestione della miniera e alla produzione di energia elettrica si aggiunga la cattura e lo stoccaggio di CO₂ prodotto da queste attività, nell'ambito della concessione integrata della miniera di carbone del Sulcis e della produzione di energia elettrica (Legge n. 99, 2009 e Disegno di legge A.S. n. 1781).

Come conseguenza di ciò, recentemente anche in Italia la tematica del CCS è stata posta al centro di seminari e/o *workshop* allo scopo di fare il punto sulle attività di studio condotte in ambito nazionale sulla tecnica CCS. Si ricordano ad esempio:

- il Seminario della AIGE (Associazione Italiana Gestione Energia), "Da Kyoto allo stoccaggio della CO₂", Bologna 28 febbraio 2006;
- il Convegno dell'ENEA, "Carbone: Obiettivo Zero Emission", Roma 12 dicembre 2007
- il Workshop organizzato da CESI Ricerca, "Cattura e sequestro della CO₂. Risultati delle ricerche in ambito italiano", Milano 29 febbraio 2008;
- il Convegno organizzato da ANIMP (Associazione Nazionale di Impiantistica Industriale) e ATI (Associazione Termotecnica Italiana), "Il controllo della CO₂ negli impianti di Produzione Energia", Milano 10 luglio 2008.

1.5.1 La situazione in Sardegna

Per ottenere il raggiungimento degli obiettivi del Protocollo di Kyoto gioca un ruolo fondamentale il coinvolgimento delle Regioni nel processo di conversione del trend nazionale relativo alle emissioni di CO₂ con misure e interventi normativi e tecnici a livello locale.

La Sardegna, nonostante una serie di interventi normativi volti alla riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera (tra cui l'ultimo in ordine cronologico è rappresentato dal progetto di *green economy* denominato "Sardegna CO2.0"), rappresenta ancora una realtà in ritardo per quanto concerne l'utilizzo delle fonti alternative: nonostante le condizioni climatiche e ambientali siano particolarmente favorevoli, la produzione energetica da fonti rinnovabili, seppur in crescita, non ricopre ancora un ruolo significativo nella produzione energetica regionale. Attualmente solo il 10.7% del fabbisogno energetico regionale viene soddisfatto mediante l'utilizzo dell'eolico e del solare (fonte: Fondazione Impresa 2010).

D'altro canto, la presenza di un vasto numero di poli industriali e di centrali termoelettriche alimentate a combustibili fossili (principalmente carbone), rendono il problema delle emissioni di gas serra in atmosfera un problema molto serio in Sardegna.

A tale proposito in Fig. I.22 sono riportati graficamente i dati dell'*European Pollutant Release and Transportation Register* (EPRTR, 2011) relativi alle emissioni di CO₂ da parte dei poli industriali aventi sede all'interno del territorio regionale.

Il diagramma di Fig. I.22 indica che, a fronte di un'emissione totale in atmosfera di circa 12 Mt CO₂/anno (ben oltre i limiti previsti dalle vigenti normative), più del 70% delle emissioni provengono da due poli localizzati nel settore SW:

- il Polo Industriale Petrolchimico *Saras* di Sarroch (6.07 Mt CO₂/anno); e
- la Centrale termoelettrica ENEL *Grazia Deledda* di Portoscuso (2.24 Mt CO₂/anno) i cui dati di dettaglio sono rappresentati in Tab. I.2.

I. Inquinamento atmosferico: il problema della CO₂ e possibili soluzioni.

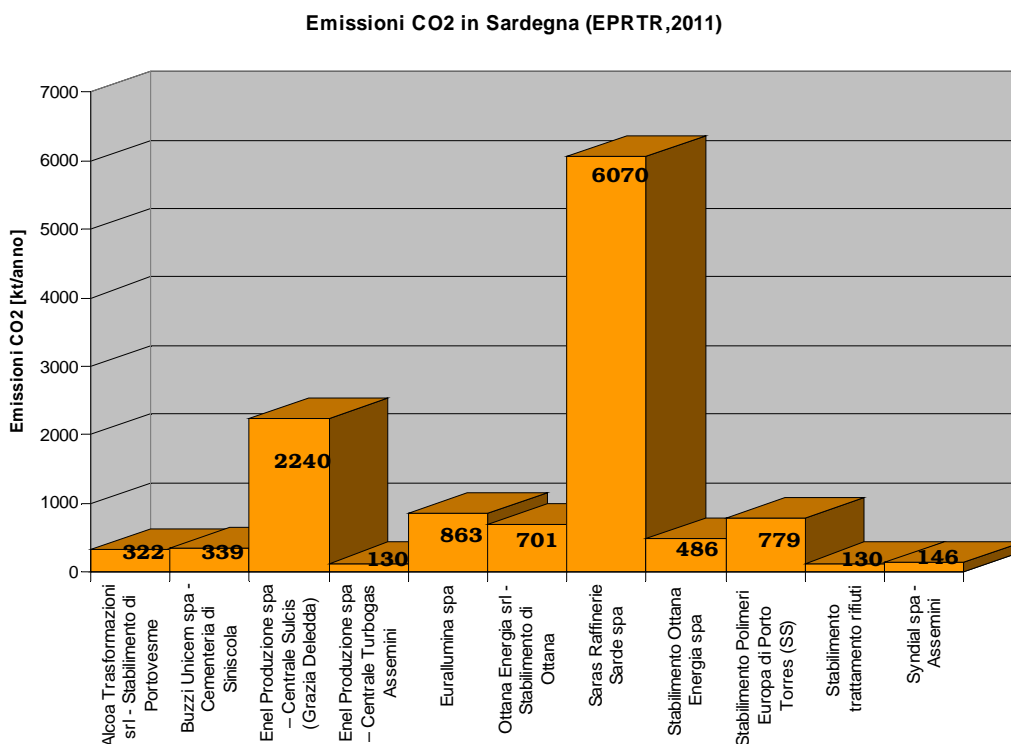


Fig. I.22 Emissioni di CO₂ in Sardegna (EPRTTR, 2011)

Tab. I.2 Dati sulle emissioni delle unità della Centrale ENEL Grazia Deledda. L'unità Nuova Sulcis (NS*) è attualmente in fase di realizzazione; i dati relativi alle emissioni sono stimati sulla base di calcoli numerici (dati CITL, 2008).

Unità	Pot.Installata [MW]	Emissioni CO ₂ [Mt/anno]	Limiti [Mt/anno]	Δ [Mt/anno]
SU3	240	2.24	1.44	+0.8
CFBC	360			
NS*	700*	4.00*	1.30*	+2.7
Totale	1300* (600)	6.24* (2.24)	2.77* (1.44)	+3.5 (+0.8)

La situazione brevemente richiamata, unitamente alla presenza nel settore SW della Sardegna di un bacino carbonifero di notevole estensione, ha spinto diversi enti di ricerca (tra cui l'Università di Cagliari e l'INGV) ancorché la stessa Carbosulcis (società titolare della concessione di sfruttamento del giacimento) allo studio della possibilità di realizzare un progetto di CCS con CO₂-ECBM all'interno del bacino carbonifero del Sulcis. Tale progetto

potrebbe rappresentare un metodo idoneo a ridurre le emissioni di CO₂ in atmosfera con perfetta integrazione tra attività produttiva ed ecosistema nel periodo necessario per realizzare un sistema di produzione energetica efficace ed efficiente dipendente principalmente da fonti rinnovabili.

Capitolo II

La tecnica del CO₂-ECBM nei corpi carboniferi non coltivabili

II.1 I giacimenti carboniferi

Poiché gli aspetti geologico-giacimentologici del deposito di carbone rappresentano dei parametri di estrema importanza per la riuscita tecnica di un progetto di CO₂-ECBM, verranno ora brevemente richiamate alcune nozioni principali sui giacimenti carboniferi.

II.1.1 Genesi dei giacimenti carboniferi

Il carbone è un combustibile fossile chimicamente complesso costituito da una miscela di elementi organici (derivanti da un processo di alterazione di residui vegetali), inorganici, gas e acqua. Nella maggior parte dei casi il carbone si forma attraverso una tipica sequenza clastica deposizionale in ambientazioni fluviali, deltizie e marine costiere costituita prevalentemente dall'alternarsi di lenti cicli di accumulo di sostanza organica (Flores, 1993 indica che i tassi di accumulo siano compresi tra 20 e 200 cm/1.000 anni) e repentina sommersione sotto il livello dell'acqua (tale da prevenirne l'ossidazione) (Fig. II.1).

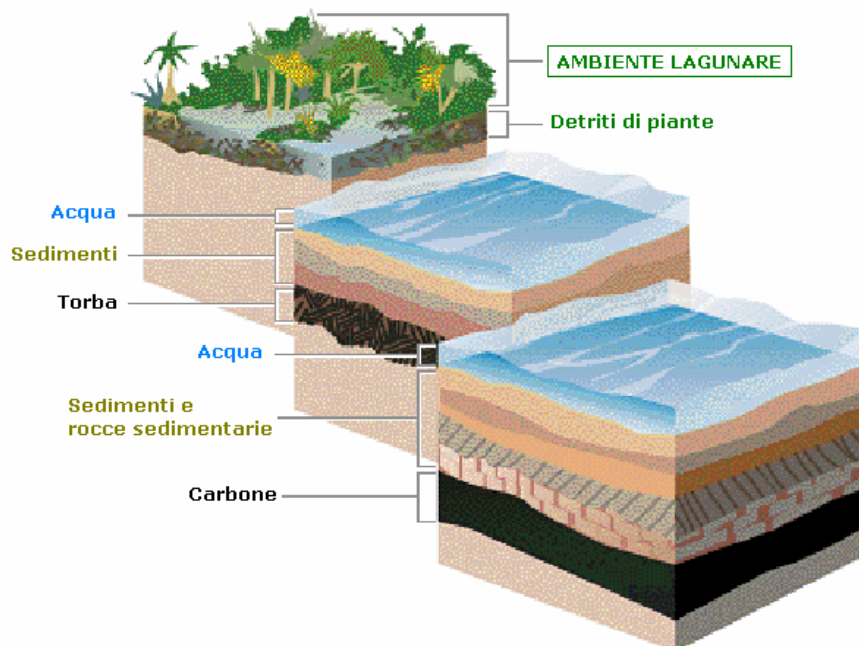


Fig. II.1 Ambientazione genetica dei giacimenti carboniferi (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2008)

L'iniziale maturazione che avviene sugli accumuli sciolti di materiale organico consiste in un insieme di processi di compattazione ed espulsione dell'acqua interstiziale con produzione di *torba*. Associate a questo processo avvengono delle reazioni biochimiche, come l'umificazione e la gelificazione, che trasformano la materia organica nei precursori dei macerali del carbone e che possono produrre una significativa quantità di CO₂ e di CH₄ (Stach, 1975).

Con l'ulteriore seppellimento degli accumuli organici, le temperature aumentano e i processi geochimici dominano sui processi fisici. La *torba* evolve dapprima in *lignite* e, successivamente per espulsione di acqua, monossido di carbonio, biossido di carbonio, solfuro di idrogeno e ammoniaca, in *carbone sub-bituminoso*, lasciando una struttura arricchita in carbonio e idrogeno. Alla temperatura di circa 104 °C i legami carbonio-carbonio iniziano a rompersi, generando idrocarburi liquidi e gassosi che vengono intrappolati all'interno della matrice organica del carbone.

Quando i *carboni bituminosi* vengono a trovarsi a profondità maggiori, il loro contenuto di idrocarburi si scinde producendo metano termogenico (Fig. II.2).

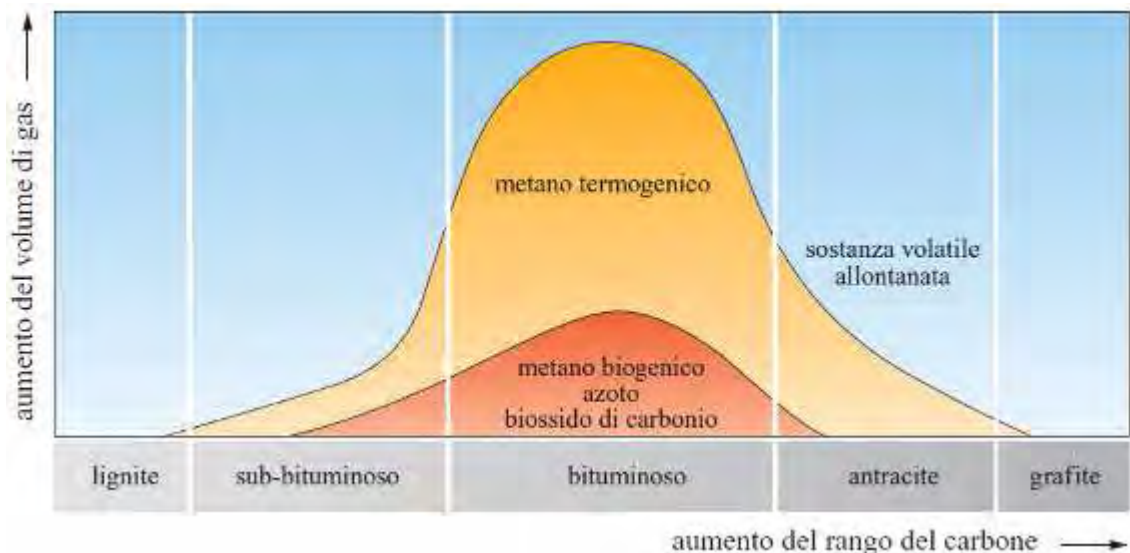


Fig. II.2 Generazione del metano in funzione del rango del carbone (Anderson et al., 2003)

La generazione e l'espulsione degli idrocarburi sono accompagnate da profondi mutamenti della struttura, della composizione e dell'umidità del carbone (Levine, 1993). La riorganizzazione della struttura atomica del carbone ne aumenta la microporosità, ne riduce la densità da 1.5 g/cm³ (per *carboni bituminosi con alto contenuto in volatili*) a meno di 1.2 g/cm³ (per *carboni bituminosi con basso contenuto in volatili*) e la resistenza meccanica, facilitando la formazione di sistemi di fratture a spaziatura molto ristretta (ingl. *cleats*), che ne aumentano la permeabilità (Close, 1993).

A temperature superiori ai 300 °C i *carboni bituminosi* vengono trasformati in *antracite* (C > 92%). Con la maggiore compattazione della struttura del carbone la metanogenesi rallenta, mentre la densità aumenta da 1.3 g/cm³ a oltre 1.8 g/cm³. I contenuti di metano delle *antraciti* sono di norma abbastanza elevati ma la permeabilità è spesso più bassa rispetto ai *carboni bituminosi* a causa della formazione di fratture per contrazione termica (*cleat annealing*).

L'eventuale ulteriore maturazione produce un allontanamento degli idrocarburi residui ed una compattazione della struttura del carbone portando alla formazione di carboni molto densi, con un elevato contenuto di carbonio ed una composizione simile alla *grafite* (Levine, 1993).

II.1.1.1 Classificazione dei carboni

In geologia i carboni vengono descritti e classificati principalmente in base al **tipo** (ovvero la **composizione macerale**), al loro **grado di maturità** (ovvero il **rango**) ed al **grado di purezza** (ovvero la **composizione minerale** ed il **grado di umidità**). In Tab. II.1 e nella Fig. II.25 è riportato un confronto tra le caratteristiche dei carboni di differenti ranghi (Levine, 1993; ASTM, 2005).

Poiché ogni specie di macerale genera volumi differenti di gas durante il processo di maturazione del carbone, il **tipo di carbone** rappresenta un parametro fondamentale per la valutazione del contenuto in gas di un giacimento carbonifero. La composizione macerale, inoltre, influisce sui meccanismi di diffusione incidendo fortemente sui meccanismi di sviluppo e propagazione delle fratture naturali (ingl. *cleats*) nella matrice organica del carbone (Mukhopadhyay e Hatcher, 1993).

Tab. II.1 Confronto tra la composizione chimica e le proprietà misurate del carbone (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2008)

Materiale	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]	Ash [%]	P.C. [kcal/kg]
Legna	50-54	6.0-6.5	43.5-44	0.3-0.5	0.0	0.5-1.2	2500-4500
Torba	50-60	5.5-6.5	30-48	0.8-0.3	0.1-0.2	3-25	3000-4500
Lignite	60-75	5-6	20-45	0.7-2	1-12	3-8	4000-6200
Litantrace	75-90	4.5-5.5	5-15	0.7-2	0.5-4	0.5-4	7600-9000
Antracite	92-95	2-2.5	3	0.5-1	0.5-2	0.5-2	8300-9000

Il **rango di un carbone** rappresenta la misura del grado di maturità della sostanza organica che vi è contenuta. Il processo di maturazione avviene per effetto dell'esposizione della sostanza organica al calore dovuto al gradiente geotermico (o alla presenza di intrusioni magmatiche) ed alla pressione esercitata da forze tettoniche e/o dal carico litostatico (Stach, 1975). Il rango rappresenta un indice fondamentale per la valutazione del contenuto di metano dei giacimenti di carbone (Fig. II.2) risultando il contenuto di gas, la composizione e la presenza di *cleats* fortemente correlati al grado di maturità del carbone stesso.

Il **grado di un carbone** rappresenta una misura della quantità e del tipo di sostanza non organica contenuta nel carbone. Questa misura include la valutazione di tutte quelle frazioni non carboniose che, diluendo la sostanza organica presente, riducono la quantità di gas presente e la superficie in grado di contenerlo, ovvero: minerali primari, minerali secondari e la presenza di umidità.

II.1.2 Il carbone come riserva di gas

I giacimenti carboniferi sono caratterizzati dalla presenza pressoché costante all'interno dei pori del carbone e delle fratture della matrice organica di elevati quantitativi di gas naturale e di acqua prodottisi durante il processo di carbonificazione (cfr. II.1.1). In particolare Gray, 1987 indica che il 95-98% del gas contenuto in un carbone è all'interno dei

pori mentre la restante parte è contenuta all'interno delle fratture o disciolta all'interno dell'acqua.

Affinché si creino le condizioni adatte per la formazione del gas naturale è necessario che, durante il processo di maturazione del carbone, si generino temperature sufficientemente alte (paragonabili a quelle riscontrabili a profondità superiori a 3.000 m) (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2008). I risultati degli studi compiuti da Law et al., 1993 e schematicamente rappresentati in Fig. II.3, consentono di identificare una finestra del metano (ingl. *CH₄ window*) caratterizzata dai valori più elevati di concentrazione di CH₄ in corrispondenza di profondità comprese tra i 1000 ed i 2000m, difatti:

- per profondità inferiori, generalmente la pressione nel sistema di fratture non è sufficiente a trattenere quantità economicamente significative di gas adsorbito nel carbone; e
- a profondità superiori, la permeabilità del sistema di fratture è solitamente troppo bassa per produrre gas a tassi economicamente vantaggiosi.

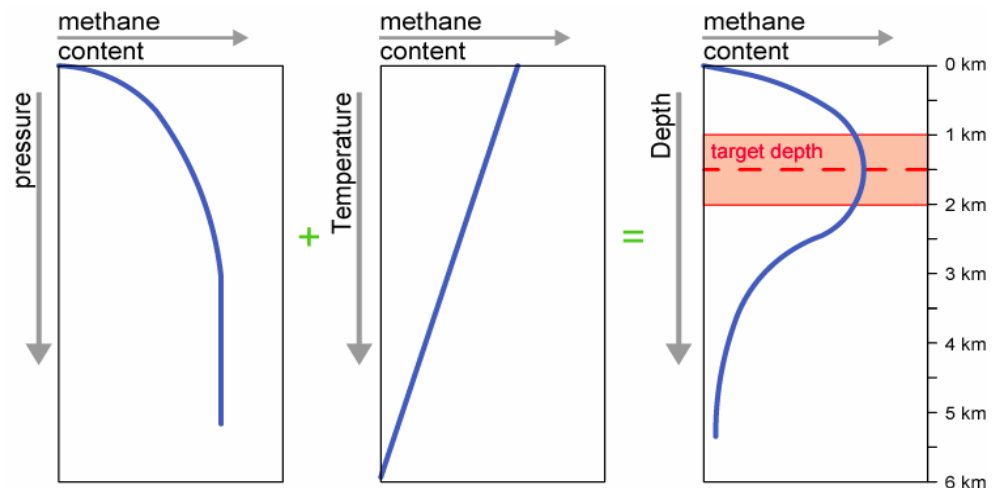


Fig. II.3 Concentrazione di CH₄ all'interno di corpi carboniferi in funzione di p e T (Law et al., 2001).

II.1.3 Aspetti geo-giacimentologici dei depositi carboniferi

I depositi di carbone sono, di norma, giacimenti multistrato costituiti da un numero variabile di filoni. Lo spessore di ciascuno dei livelli di carbone può variare ampiamente (da alcuni centimetri fino a diverse decine di metri).

Gli effetti prodotti da forze tettoniche post-deposizionali si sommano ai caratteri deposizionali deformando i livelli di carbone e influenzando le condizioni morfologiche del giacimento: i movimenti tettonici possono aver indotto dei fenomeni plicativi e di fagliazione che possono aver determinato la fratturazione ed il danneggiamento del giacimento di carbone e averne ridotto la permeabilità; mentre la formazione di una fitta rete di faglie può aver dato vita ad un intenso sciame di fratture all'interno del giacimento in grado di aumentarne la permeabilità.

A tale proposito va sottolineato che le fratture di origine naturale nel carbone (ingl. *cleats*) forniscono un percorso preferenziale per la circolazione dei gas e dei fluidi nel giacimento. L'origine di questo tipo di fratture nel carbone molto spesso è legata al suo processo di maturazione, durante il quale la deidratazione e la devolatilizzazione della sostanza organica avvengono in un sistema deposizionale confinato, sepolto e sottoposto a un campo di sforzi (cfr. II.1.1). Questo tipo di fratture si sviluppano di norma ad angolo retto tra loro e sono perpendicolari alla stratificazione (Fig. II.4). La direzione principale delle fratture generalmente si riferisce alle fratture anteriori (ingl. *face cleat*); la direzione secondaria alle fratture posteriori (ingl. *butt cleat*). La differenza principale tra i due tipi di fratture è data dalla continuità del sistema di fratturazione: quelle anteriori tendono a essere più continue delle posteriori

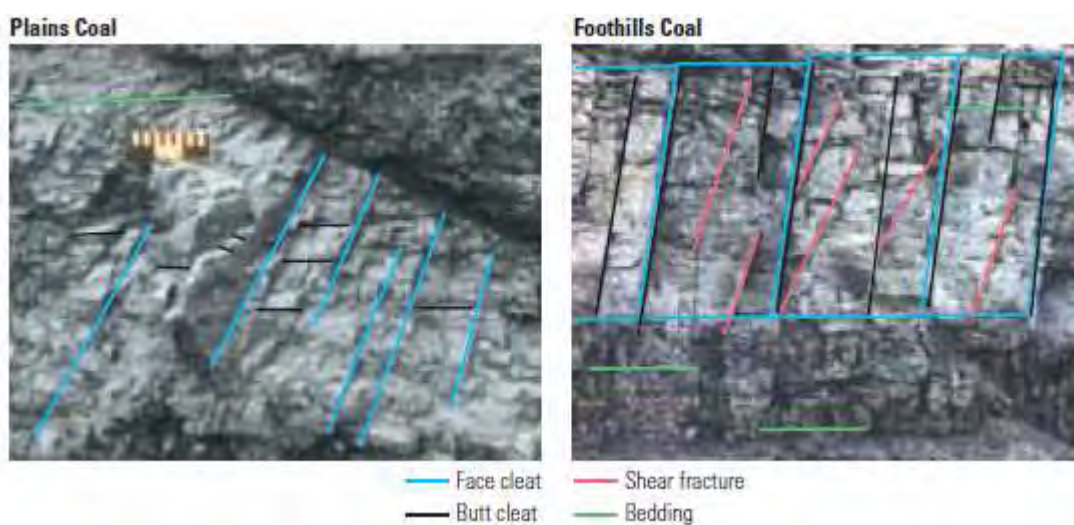


Fig. II.4 Foto interpretazione delle caratteristiche strutturali di due affioramenti carboniferi (da Anderson et al., 2003).

La spaziatura di queste fratture nel carbone può variare da 1-2 mm a diversi centimetri. Il loro sviluppo è generalmente legato a:

- rango del carbone, difatti un rango maggiore facilita lo sviluppo di fratture a spaziatura più ravvicinata;
- contenuto in vitrinite, infatti un alto contenuto in vitrinite dà luogo a fratture a spaziatura più ravvicinata;
- contenuto in minerali, dato che un alto contenuto di materiale inorganico implica una spaziatura maggiore delle fratture; e
- attività tettonica che ha interessato il giacimento.

Le ampiezze in situ di queste fratture variano da circa 0,0001 mm a 0,1 mm e possono essere, in alcuni casi, riempite da calcite, gesso, o minerali di pirite (Close, 1993).

Oltre ai *cleat systems*, i carboni possono spesso contenere fratture secondarie causate da attività tettonica e da eventi deformativi cronologicamente più recenti. Il riconoscimento e la stima dello stato di fratturazione del carbone vengono realizzati sia con la misura diretta delle fratture nei campioni di carbone (in affioramento o nelle carote dei sondaggi), sia attraverso la misura delle caratteristiche idrologiche dei livelli di carbone (test di pressione transiente).

Gli esami di laboratorio e le analisi dei giacimenti di metano da carbone (Palmer e Mansoori, 1998) indicano che la permeabilità di queste fratture diminuisce durante gli stadi iniziali della produzione di gas, a seguito della chiusura delle fratture indotta dalla riduzione della pressione del giacimento. Per contro, l'apertura delle fratture può aumentare a seguito della contrazione della matrice del carbone a mano a mano che il gas si diffonde e fuoriesce dalla matrice stessa, aumentandone la permeabilità e il tasso di attraversamento del gas.

II.2 La tecnica del CO₂-ECBM nei giacimenti carboniferi non coltivabili

In accordo a Byrer e Guthrie (Byrer et al., 1998), *“i corpi carboniferi non coltivabili sono quelli troppo sottili, troppo profondi o in condizioni non sicure per essere coltivati. Anche, i giacimenti carboniferi storicamente coltivati possono, a seguito di variazioni delle quotazioni di mercato e/o di variazioni delle proprietà del materiale, divenire non più coltivabili”* (ad esempio a causa dell'aumento dei tenori di zolfo e/o della diminuzione dei valori di BTU).

La tecnica del CO₂-ECBM, mostrata schematicamente in Fig. II.5, viene definita da White et al., 2005 come “il processo di iniezione di un gas (o di una miscela di gas) all’interno di un corpo carbonifero con l’obiettivo di migliorare il rilascio del gas naturale (ingl. Coalbed Methane, CBM) prodotto durante il processo di maturazione del carbone ed aumentarne il recupero”.

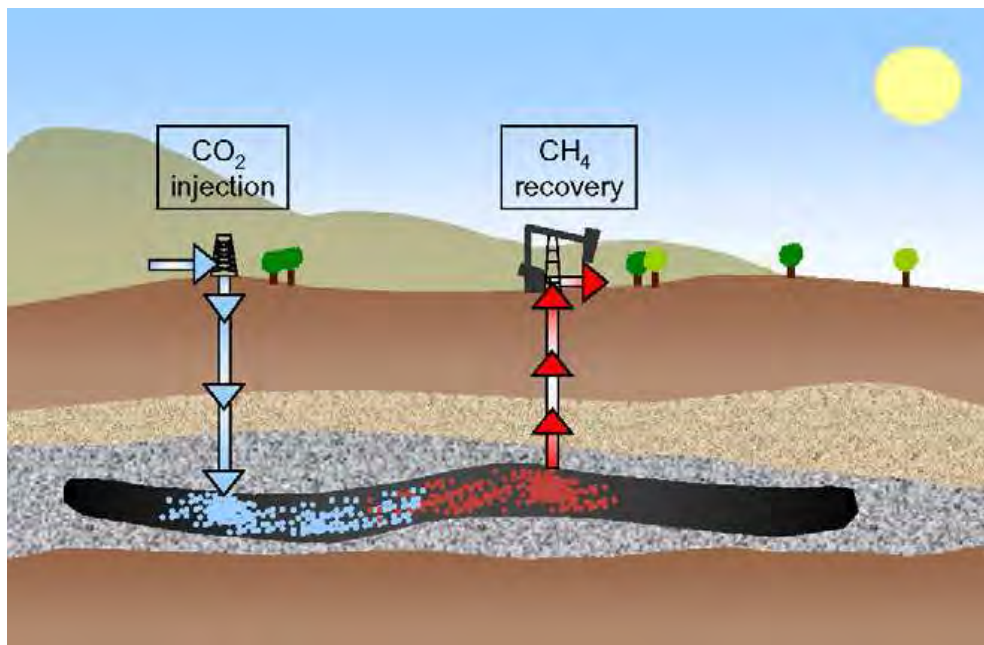


Fig. II.5 Rappresentazione schematica di un impianto CO₂-ECBM: la CO₂ catturata da una sorgente di emissione viene iniettata all’interno del giacimento carbonifero mentre viene prodotto CH₄.

Rispetto alle altre tecniche di CCS, la tecnica del CO₂-ECBM offre alcuni vantaggi principali:

- le centrali elettriche alimentate da combustibili fossili si trovano solitamente entro un raggio di 20-50 km dai giacimenti di carbone, implicando distanze di trasporto molto limitate tra la sorgente di emissione della CO₂ ed il serbatoio destinato al contenimento;
- White et al., 2003 hanno stimato che i giacimenti di carbone attualmente non coltivabili abbiano una capacità di stoccaggio di CO₂ compresa tra i 3 ed i 200 Gt CO₂ (seppure inferiore a quella di altre tipologie di formazioni geologiche, è comunque

significativa se confrontata con il valore delle emissioni antropiche di CO₂ pari a 30 Gt CO₂/anno);

- l'iniezione della CO₂ all'interno di corpi carboniferi può essere combinata con la produzione del CBM e consentire, in linea di principio, una compensazione dei costi associati alle operazioni di CCS con la produzione del CBM (IPCC, 2005); e
- secondo le stime pubblicate da Kuuskraa et al., 1992 il potenziale mondiale di metano da carbone si attesterebbe tra gli $83.4 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ ed i $263.3 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ e dunque rappresenterebbe una tra le principali risorse di gas naturale per il futuro.

Per questo motivo, negli ultimi decenni, il ricorso alle tecniche di produzione di metano da carbone sono aumentate in maniera significativa (Fig. II.6): a partire da poche decine di pozzi alla fine degli anni '70, l'industria ha subito una rapida crescita fino agli attuali 23.000 pozzi di produzione che assicurano un tasso di produzione annuo di circa $4.8 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$ (Enciclopedia degli Idrocarburi, 2008).

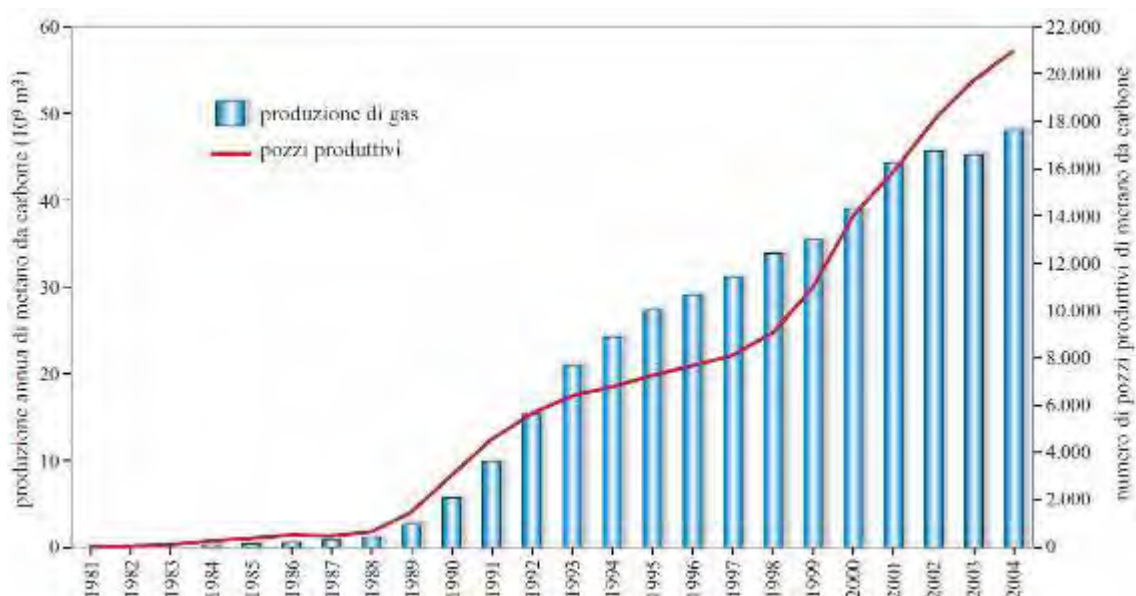


Fig. II.6 Andamento della crescita della produzione di CH₄ da carbone correlata con il numero di pozzi produttivi negli USA (Anderson et al., 2003)

Dal punto di vista ingegneristico, quindi, la tecnica del CO₂-ECBM è rappresentata da un processo di adsorbimento e desorbimento di gas all'interno di un giacimento carbonifero

che si realizza iniettando elevati quantitativi di CO₂ attraverso uno o più pozzi di iniezione ed estraendo CH₄ da uno o più pozzi di produzione.

Storicamente le basi scientifiche per la tecnica del CO₂-ECBM sono attribuite agli studi di Every e Dell'Osso (Every et al., 1980) che, già nei primi anni '70, avevano scoperto che un flusso di CO₂ a temperatura ambiente che veniva pompato all'interno di uno strato di carbone era in grado di rimuovere il gas naturale imprigionato all'interno della sostanza organica e restava confinato all'interno del carbone stesso.

A partire da questi primi test, sono stati realizzati un gran numero di studi di laboratorio e sono tutt'ora in corso progetti pilota e sperimentazioni atte, da un lato, a comprendere i fenomeni chimico-fisici alla base dei processi di sequestro/liberazione che si verificano a seguito dell'iniezione della CO₂ e, dall'altro, a dimostrare la fattibilità tecnica ed economica a grande scala del CO₂-ECBM (Kuuskraa et al., 1989, Harpalani e Chen, 1997, Byrer et al., 1998, Stevens et al., 1998, White et al., 2003, Reeves, 2004, Gunter et al., 2004, Yamaguchi et al., 2006, Van Bergen et al., 2006, Wong et al., 2007, Litynski et al., 2008).

II.2.1 Meccanismi di trasporto di gas e fluidi all'interno dei giacimenti carboniferi

I giacimenti carboniferi sono solitamente costituiti da depositi fratturati che comprendono (Fig. II.7):

- **una matrice organica** avente alta porosità, ma bassa permeabilità e che costituisce il serbatoio per l'accumulo dei gas; ed
- **un complesso sistema di fratture** (ingl. *cleat system*) avente scarsa porosità (tra 0.5% e 4%, Enciclopedia degli Idrocarburi, 2008), ma elevata permeabilità e che rappresenta il serbatoio di contenimento dell'acqua che viene prodotta all'interno del giacimento.



Fig. II.7 Particolare della struttura microscopica della matrice organica e del cleats system del carbone "Illinois"
(foto di Satya Hartalani).

Per questo motivo, come descritto dettagliatamente da Harpalani e Chen, 1997, il meccanismo di trasporto di gas e fluidi all'interno del carbone avviene secondo due processi (Fig. II.8):

- **un flusso laminare** attraverso il sistema di fratture interne al carbone ed al sistema di fratture interno causato dal gradiente di pressione e descritto dalla legge di Darcy; e
- **un flusso di diffusione** all'interno della matrice del carbone che è causato dal gradiente di concentrazione e descritto dalla legge di Fick.

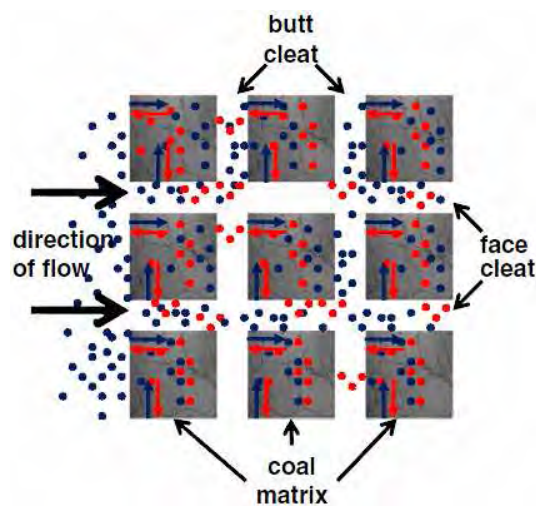


Fig. II.8 Rappresentazione schematica del meccanismo di trasporto all'interno del carbone: le frecce nere indicano il moto darcyano del gas iniettato, le frecce blu indicano il moto fickiano di adsorbimento mentre quelle rosse quello di desorbimento (Busch e Gensterblum, 2011)

II.2.2 Meccanismo di trapping della CO₂ all'interno di giacimenti carboniferi

Il meccanismo di *trapping* della CO₂ all'interno del carbone differisce in maniera significativa rispetto a quanto accade nel caso delle altre tipologie di serbatoi geologici essendo i giacimenti carboniferi naturalmente fratturati, porosi e saturi d'acqua (Fig. II.9): in particolare l'elevata affinità tra la CO₂ iniettata e la materia organica, unitamente all'elevata superficie specifica del carbone (Crosdale et al., 1998; indicano una superficie specifica compresa tra 50 e 425 m²/g di carbone), consente di catturare, a parità di volume del serbatoio, quantitativi di gas tra 5 e 10 volte superiori a quello stoccabile all'interno di altre tipologie di *reservoir* (Gaucher et al., 2010).

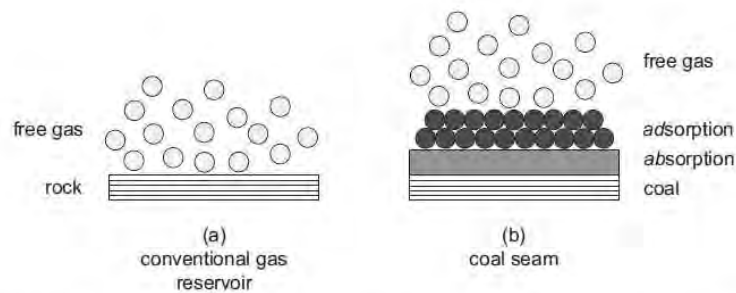


Fig. II.9 Confronto schematico tra il meccanismo di storage all'interno di un serbatoio geologico convenzionale e di un giacimento carbonifero (CSLF, 2007)

Per ciò che concerne la dinamica del processo di *trapping*, i principali studi pubblicati a livello internazionale, come Kim e Kissel, 1986, Harpalani e Chen, 1997, White et al., 2003, White et al., 2005, indicano che il meccanismo di sequestro dei gas iniettati avviene principalmente per adsorbimento fisico all'interno dei pori del carbone e, in maniera subordinata, a processi di assorbimento e solubilizzazione nell'acqua (sempre presente, seppure in quantità variabile, all'interno degli interstizi del carbone).

Dal punto di vista teorico, all'interno di un deposito carbonifero si parla di:

- **adsorbimento chimico**, in cui l'adsorbato è legato alla superficie solida da un legame chimico diretto e forma una copertura della superficie *monolayer* (in questo caso l'energia che si genera è dello stesso ordine di grandezza del calore di reazione 15-100 kcal/mol); e

- **adsorbimento fisico**, in cui l'interazione tra adsorbato ed adsorbente coinvolge forze elettrostatiche di Van Der Waals (Yee et al., 1993). Poiché in questo caso non è presente un legame chimico tra adsorbato ed adsorbente, questo tipo di processo è reversibile; l'adsorbimento fisico è esotermico e le energie coinvolte non sono molto più elevate di quella necessaria per la condensazione dell'adsorbato (2-10 kcal/mol).

Secondo Yee et al., 1993, l'adsorbimento dei gas all'interno del carbone avverrebbe a bassa pressione attraverso la formazione di una copertura *monolayer* della superficie del carbone e come *multilayer* a pressioni più elevate. Il marcato adsorbimento della CO₂ all'interno della superficie dei pori del carbone implica che il gas venga intrappolato con ridotte caratteristiche di reversibilità, limitandone quindi il rischio di fughe incontrollate, fattore che influenza positivamente anche la *public acceptance* di questo tipo di tecnica (Bonijoly et al., 2005).

La capacità di contenimento della CO₂ nel carbone è legata, oltreché alle caratteristiche del carbone, anche alle condizioni di conservazione *in situ* (dato che la struttura del carbone tende a modificarsi, talvolta anche in maniera radicale, durante lo stesso processo di adsorbimento) ed al rapporto tra pressione e temperatura: maggiori pressioni implicano un aumento della capacità di sequestro che invece diminuisce con l'aumentare della temperatura (CSLF, 2007).

La potenziale capacità di adsorbimento/assorbimento della CO₂ viene misurata, mediante un approccio volumetrico e/o gravimetrico, in laboratorio attraverso la costruzione delle isoterme di adsorbimento/desorbimento (Fig. II.10, cfr. Capitolo V, Saghafi et al., 2007). White et al., 2005 sottolineano che il processo di adsorbimento su carbone, può essere fortemente influenzato dal fattore "tempo di contatto", dal momento che l'adsorbimento iniziale di una data quantità di gas può essere seguito dall'assorbimento (penetrazione di molecole di gas nella massa del carbone) e successiva riorganizzazione strutturale del carbone.

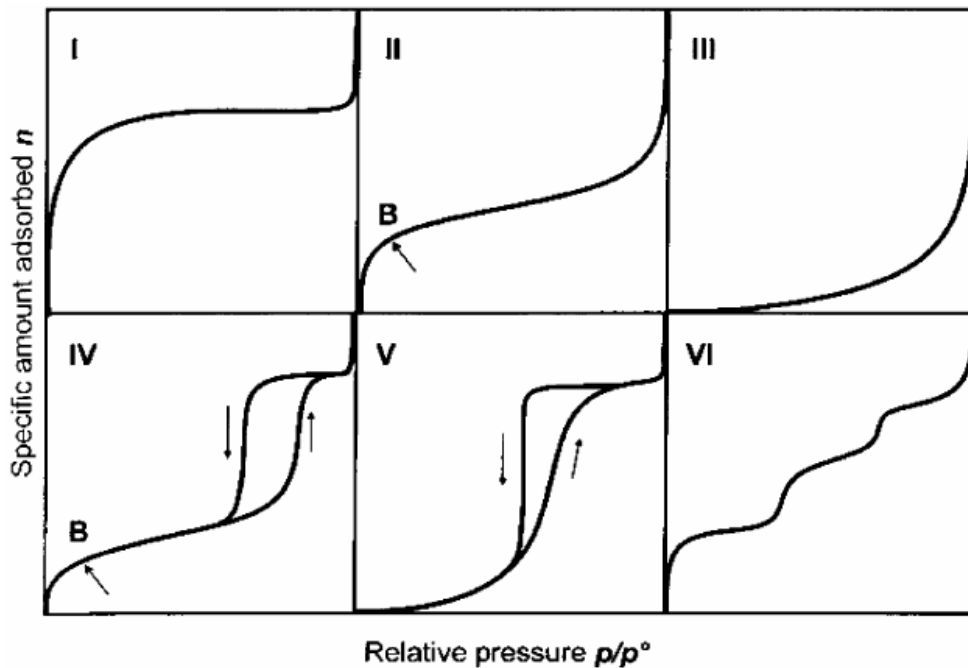


Fig. II.10 Rappresentazione delle varie tipologie di Isotherme di Adsorbimento (Sing et al., 1985)

La bibliografia scientifica disponibile indica che le condizioni che massimizzano il processo di cattura della CO₂ si verificano iniettando CO₂ alla densità maggiore possibile all'interno di serbatoi porosi e permeabili ed in aree tettonicamente stabili (Bachu, 2000; White et al., 2003; White et al., 2005;). A tale proposito nella Fig. II.11 è mostrato l'andamento della densità della CO₂ in funzione della profondità di iniezione: il valore massimo viene rapidamente raggiunto in corrispondenza degli 800 m di profondità al raggiungimento dello stato supercritico.

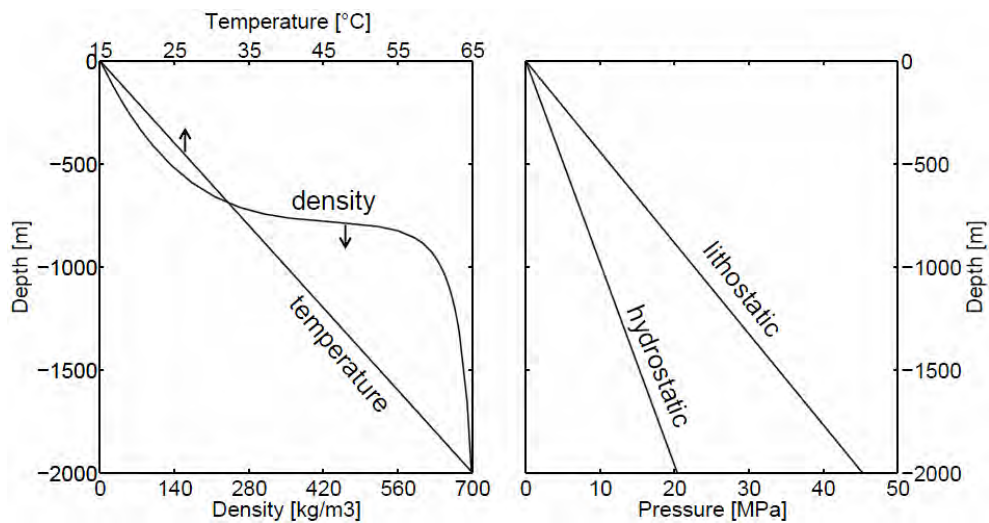


Fig. II.11 Andamento atteso della densità della CO₂, della pressione (assumendo un peso specifico di suolo e acqua pari a 22.62 kN/m³) e della temperatura (assumendo un gradiente geotermico di 25°C/km ed una temperatura in superficie pari a 15°C) in funzione della profondità (Busch e Gensterblum, 2011).

A profondità maggiori di 800 metri per effetto della pressione idrostatica esercitata dalla colonna di roccia sovrastante e del gradiente geotermico, il vincolo imposto dal binomio pressione-temperatura mantiene la CO₂ nella fase supercritica ($T = 31^{\circ}\text{C} - p = 7,38 \times 10^6 \text{ Pa}$): in queste condizioni la CO₂ si comporta come un fluido caratterizzato da densità inferiore a quella di una soluzione salina, solubilità in acqua medio-bassa e viscosità lievemente inferiore a quella del petrolio.

II.2.2.1 Calcolo della capacità di stoccaggio di un deposito carbonifero

Il meccanismo di *storage* della CO₂ all'interno dei corpi carboniferi, come detto in precedenza (cfr. II.2.2), risulta essere molto differente da quello proprio degli altri serbatoi geologici dato che il meccanismo attraverso cui si realizza è rappresentato principalmente da un processo di adsorbimento piuttosto che da un imprigionamento all'interno della porosità della roccia serbatoio.

Per questo motivo, la valutazione della capacità di stoccaggio di un deposito carbonifero richiede la valutazione del potere di adsorbimento del carbone ad una data profondità (funzione di pressione e temperatura), e varierà in funzione di rango, grado e tipo di carbone. In pratica, quindi, i parametri cruciali che descrivono la capacità di stoccaggio della

CO₂ sono rappresentati principalmente da potenza dello strato carbonifero, capacità di adsorbimento e permeabilità (CSLF, 2007).

La metodologia per la valutazione della capacità di stoccaggio di un corpo carbonifero pubblicata dal DOE (DOE, 2006) prevede l'utilizzo dell'Eq. II.1:

$$G_{CO_2} = A h_g C \rho E \quad (II.1)$$

dove:

- G_{CO_2} [kg] rappresenta la capacità di stoccaggio del deposito carbonifero;
- A [m²] rappresenta l'estensione geografica dell'area che comprende il *reservoir*;
- h_g [m] rappresenta la potenza del filone (o dei filoni) considerato;
- C [m³/m³] rappresenta la quantità di CO₂ adsorbita per unità di volume di carbone;
- ρ [kg/m³] rappresenta la densità della CO₂ nelle condizioni di pressione e temperatura presenti all'interno del filone; e
- E [m³/m³] rappresenta il coefficiente di efficienza per il processo di storage funzione della frazione di volume totale del carbone che entra in contatto con la CO₂ iniettata.

In particolare il coefficiente di efficienza E tiene conto delle imprecisioni di calcolo e degli errori di stima dovuti al fatto che la CO₂ iniettata raramente potrà riempire al 100% la massa del carbone presente nel deposito, la potenza dello strato potrà non essere regolare e le misurazioni di laboratorio per la determinazione del parametro C vengono solitamente effettuate su campioni asciutti e privi di ceneri (ingl. *dry ash-free, daf*) (DOE, 2006).

La corretta definizione del parametro di efficienza E rappresenta uno tra gli aspetti più problematici nella previsione della capacità di stoccaggio di un deposito carbonifero. Gli studi compiuti dal DOE individuano i parametri indicati nella in Tab. II.2 (DOE, 2006).

Tab. II.2 Parametri inclusi nella valutazione del fattore di efficienza E secondo il rapporto DOE, 2006.

Parametro	Descrizione
Parametri utilizzati per definire il volume dei pori dell'intero bacino	
A_n/A_t	Rapporto tra l'estensione del deposito carbonifero e la superficie totale dell'area; viene utilizzato nei casi in cui sono presenti (o si

	ipotizzano) delle aree di discontinuità morfologia del giacimento
h_n/h_g	Rappresenta la frazione della potenza del deposito in grado di contribuire all'adsorbimento
Parametri utilizzati per definire la frazione di volume dei pori raggiungibile dalla CO ₂ iniettata	
E_a	Estensione dell'area prospiciente il pozzo di iniezione che può essere attraversata dalla CO ₂ iniettata; influenzata dall'eterogeneità geologica del deposito (esempio presenza di faglie o fratture)
E_i	Frazione della potenza del filone che può essere interessata dal flusso di CO ₂ iniettata dal pozzo.
E_g	Frazione della potenza netta del filone che viene a contatto con la CO ₂ come conseguenza della differenza di densità tra la CO ₂ e l'acqua presente <i>in situ</i>
E_d	Rappresenta il grado di saturazione raggiungibile in situ per il carbone in relazione al grado massimo determinato in laboratorio con lo studio delle isoterme di adsorbimento

II.2.3 Meccanismo di rilascio del gas naturale

Il contenuto di gas all'interno di un giacimento carbonifero è principalmente legato alle caratteristiche del giacimento stesso e si trova come strato adsorbito all'interno del carbone: le molecole di gas sono, solitamente, trattenute da deboli legami di tipo Van Der Waals tra carbone e gas stesso oppure intrappolate all'interno della struttura dei pori del carbone.

A seguito dell'iniezione di CO₂ supercritica, per effetto della maggiore affinità della CO₂ con i carboni di rango medio-alto (pari a circa il doppio rispetto a quella del CH₄, come mostrato nell'esempio relativo al carbone "San Juan" di Fig. II.12), si determina un forte aumento del rilascio primario del CBM (compreso tra il 20-60%, White et al., 2003; Fig. II.13).

II. La tecnica del CO₂-ECBM nei corpi carboniferi non coltivabili.

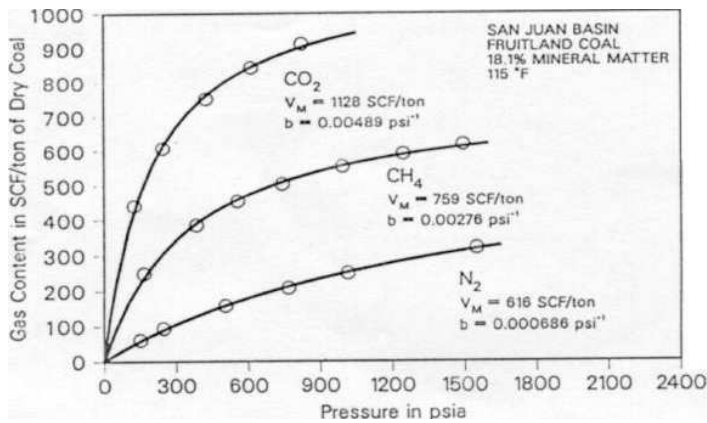


Fig. II.12 Confronto tra la capacità di assorbimento di N₂, CH₄ e CO₂ del carbone "San Juan" (Arri et al, 1992).

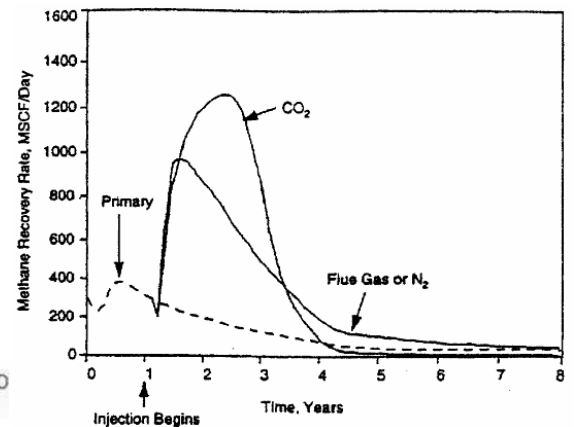


Fig. II.13 Confronto tra il tasso di recupero del CBM dovuto al rilascio primario per riduzione della pressione del serbatoio geologico ed all'iniezione di CO₂ e/o N₂ puri (Chaback et al, 1995).

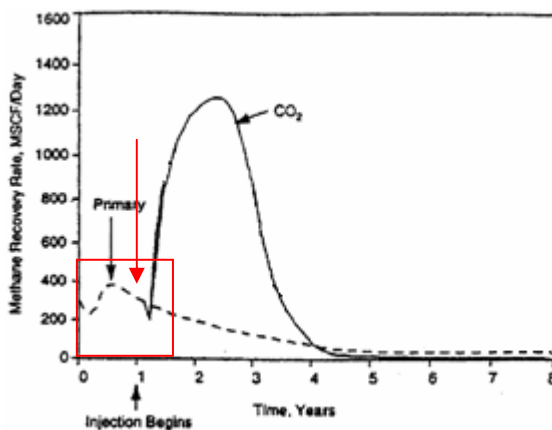


Fig. II.14 Confronto tra il tasso di recupero del CBM dovuto al rilascio primario ed al CO₂-ECBM (Chaback et al, 1995); la freccia rossa indica l'inizio dell'iniezione di CO₂

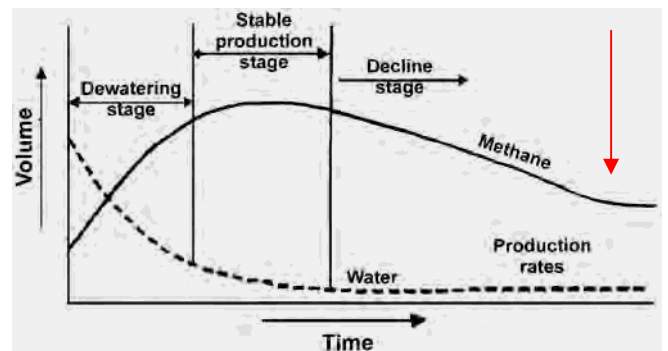


Fig. II.15 Particolare della produzione di CH₄ e H₂O durante il rilascio primario (Kuuskraa and Brandenburg, 1989); la freccia rossa indica l'inizio dell'iniezione di CO₂

A tale proposito in Fig. II.14 e Fig. II.15 viene mostrato l'andamento della produzione volumetrica di CH₄ e di H₂O di un comune pozzo CO₂-ECBM. Tale *trend* può essere suddiviso in:

- **Fase I (dewatering):** Per effetto della rapida riduzione di pressione che si verifica a seguito della perforazione del pozzo, il CH₄ e l'H₂O presenti nel carbone si desorbono dai micropori (8 Å < d < 20 Å) ed iniziano a diffondersi (flusso Fickiano) attraverso il

sistema di *cleats* e di fratture prodotte dalla perforazione: gas e acqua migrano (flusso Darcyiano) dalle aree a più alta pressione verso l'area a più bassa pressione localizzata in corrispondenza del fondo del pozzo. In questa fase si verificano repentini cambiamenti della velocità di desorbimento dovuti al fatto che mentre la permeabilità relativa all'acqua decresce quella relativa al gas inizia ad aumentare;

- **Fase II (*produzione primaria*):** Con la diminuzione della quantità di acqua interstiziale presente all'interno del carbone la produzione di gas tende a raggiungere il suo valore massimo;
- **Fase III (*declino*):** Il processo di produzione ed estrazione del gas può continuare fino al raggiungimento di uno stato di pseudo-equilibrio del campo delle pressioni che determina la riduzione del tasso di produzione di gas; e
- **Fase IV (*CO₂-ECBM*):** A seguito dell'iniezione, il flusso della CO₂ circola all'interno della sostanza organica insinuandosi all'interno delle fratture e dei pori del carbone adsorbendosi sulla superficie dei pori. Questo processo produce un effetto di desorbimento delle molecole di CH₄ rimaste imprigionate all'interno dei pori dopo la fase di produzione primaria. Le molecole di CH₄ fuoriescono dai pori della matrice carboniosa ed entrano all'interno del sistema di frattura. Le molecole così liberate sono soggette ad un meccanismo di trasporto diffusivo dalle aree ad alta concentrazione verso le aree a più bassa concentrazione in corrispondenza del fondo del pozzo di estrazione. Questa fase è quella che fornisce il maggior quantitativo di gas e può durare per svariati anni.

II.2.3.1 Composizione del Coal Bed Gas prodotto

La generazione di gas nel carbone avviene come risultato del processo di maturazione termobarica descritto in precedenza (cfr. II.1.2).

Gli studi bibliografici internazionali (White et al. 2003) indicano che la composizione del CBM rilasciato a seguito della iniezione di CO₂ all'interno di un giacimento di carbone è principalmente composto da CH₄ (88%-98%), subordinatamente sono presenti gli altri idrocarburi (Etano, Propano e Butano: 1-2%), CO₂ (< 0.6%), O₂ (< 0.5%), N₂(<1 %), H₂ (~0.02%), He (~0.01%), H₂O e frazioni fini di carbone. La presenza della CO₂ tra i componenti

del *coal bed gas*, prodotta assieme al CH₄ durante il processo di carbonificazione, è strettamente correlata al rango del carbone, all'attività biologica (in relazione alla circolazione più o meno spinta di acque sotterranee di ricarica del circuito) ed all'eventuale presenza di manifestazioni magmatiche degassanti (White et al., 2003).

La capacità del carbone di contenere gas dipende dal rango del carbone (carboni di rango inferiore racchiudono concentrazioni maggiori di CO₂), dall'umidità e dal contenuto in ceneri (che creano una riduzione della sostanza organica disponibile per la metanogenesi oltreché dello spazio disponibile per il contenimento dei gas prodotti), dall'insieme degli elementi macerali nel carbone e dalla storia geologica del giacimento stesso (Fig. II.16).

Visto che il contenuto *in situ* di gas è influenzato da così tanti parametri, il contenuto effettivo di gas in ciascun giacimento di carbone può essere determinato solamente attraverso la sua misurazione diretta in laboratorio. Tali prove possono essere condotte per via diretta misurando il volume di gas che viene rilasciato da un campione di carbone disposto all'interno di un *desorption canister* (Fig. II.18 e Fig. II.19), oppure in maniera indiretta attraverso lo studio delle isoterme di assorbimento/desorbimento (Fig. II.17). Una *review* delle tecniche per la stima del contenuto di gas (ingl. gas in place, GIP) è disponibile in letteratura (Diamond e Schatzel, 1998).

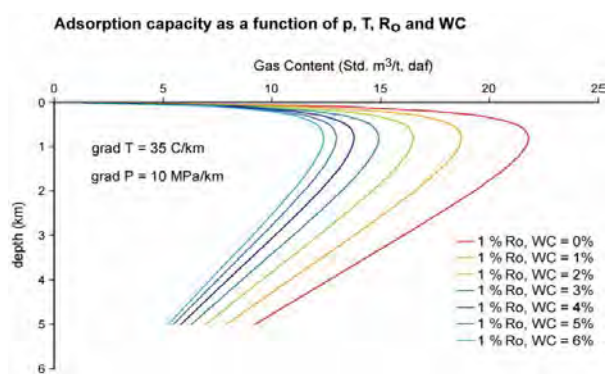


Fig. II.16 Contenuto di CH₄ in funzione di pressione, temperatura, rango ed umidità (Anderson et al., 2003)

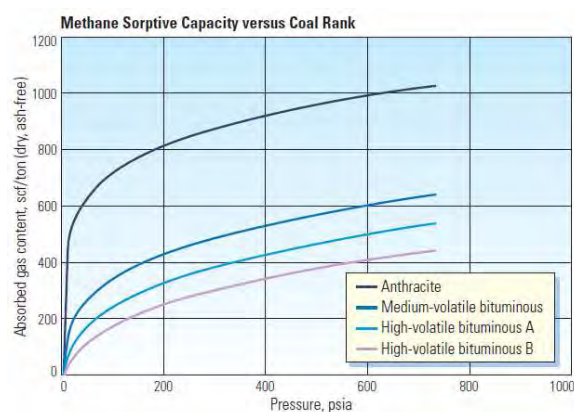


Fig. II.17 Capacità di contenimento del CH₄ da parte di carboni di rango differente in funzione della pressione del reservoir (Anderson et al., 2003)

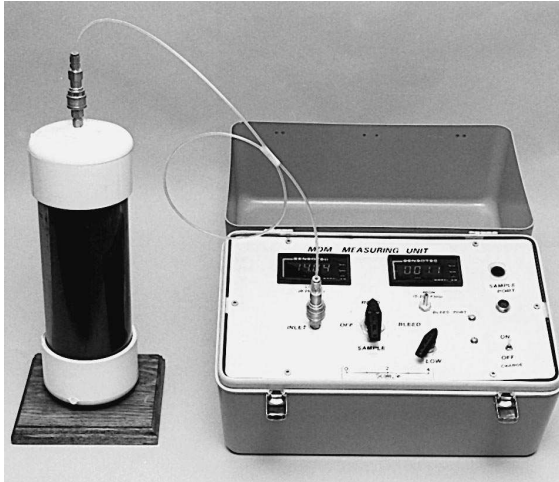


Fig. II.18 Apparato strumentale per la misura del CBM producibile (Diamond e Schatzel, 1998)

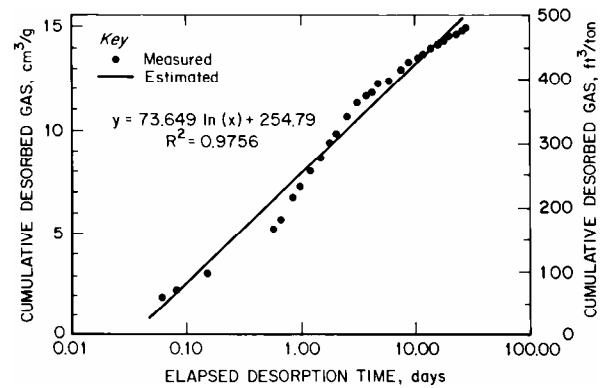


Fig. II.19 Esempio di determinazione della capacità di desorbimento di CH₄ di un carbone (Diamond e Schatzel, 1998)

II.2.4 Influenza delle caratteristiche del deposito carbonifero sul CO₂-ECBM

Sulla base di quanto detto fin'ora risulta evidente come le caratteristiche del giacimento carbonifero influiscano su tutte le fasi di realizzazione di un progetto di stoccaggio geologico di CO₂ con produzione di CH₄. In particolare:

- la **capacità di trasporto della CO₂** attraverso il giacimento di carbone dipende sia la permeabilità del deposito (per il flusso di Darcy) che dalla permeabilità intrinseca della matrice (per il flusso diffusivo di Fick);
- la **capacità di contenimento** e la **velocità di up-take della CO₂** nonché la **cinematica del desorbimento del CH₄** dipendono fortemente dalle proprietà intrinseche del carbone (specialmente dal rango, dal contenuto macerale e dal contenuto di umidità) oltreché dalle caratteristiche geometriche e giacimentologiche del *reservoir*; e
- la **capacità di contenimento della CO₂** è altresì influenzata dalle condizioni di pressione e temperatura presenti *in situ* oltreché alle caratteristiche del giacimento carbonifero.

II.2.4.1 Influenza delle proprietà del carbone sul CO₂-ECBM

Molte delle proprietà del carbone sono importanti per l'influenza che esercitano sul processo di adsorbimento e desorbimento dei gas. Questo aspetto è particolarmente rilevante se si considera che, come già evidenziato in precedenza, il carbone è costituito da una miscela tridimensionale di materia organica, minerali inorganici, gas ed acqua distribuiti irregolarmente secondo una griglia tridimensionale che, tra l'altro, può subire delle variazioni durante il processo di adsorbimento e/o di desorbimento dei gas (White et al., 2003).

Le principali caratteristiche chimico-fisiche che influenzano la capacità del carbone di trattenere gas al suo interno sono elencate di seguito.

Le caratteristiche intrinseche del carbone, come è ovvio, ricoprono un ruolo fondamentale all'interno del processo di stoccaggio geologico dell'anidride carbonica.

Potere calorifico

Il potere calorifico del carbone dipende dalla maturità del carbone e dal contenuto di materie minerali e dell'umidità. In Tab. II.3 è riportato il confronto tra il potere calorifico medio calcolato sulla sostanza secca e priva di ceneri (ingl. *Dry Ash-Free, DAF*) per le diverse categorie di carboni e di combustibili fossili.

Tab. II.3 Potere calorifico dei principali combustibili fossili (White et al., 2003)

Combustibile	P.C. inferiore (daf) [kcal/kg]
Carbone Sulcis (Carbone sub-bituminoso)	5.000
Carbone (Antracite)	8.000
Carbone (Litantrace)	7.300
Lignite	4.500
Torba	4.000
Carbone di legna	8.000
Biocombustibile	6.120

Legna umida (40%)	2.300
Legna asciutta (15%)	3.490
Metano [m ³]	8.500
Gasolio [l]	10.000
GPL [m ³]	9.000

Il potere calorifico non ha una diretta influenza sui fenomeni che avvengono durante il processo di iniezione della CO₂ e di liberazione del CH₄ ma contribuisce a completare le conoscenze sulle caratteristiche del carbone e in particolare sul rango e sulle proprietà ad esso collegate.

Densità

La misura della densità del carbone è particolarmente importante nella stima della quantità di CO₂ immagazzinabile perché in base ad essa si determina il volume dei vuoti. Tuttavia la misura di una proprietà così semplice per la maggior parte delle sostanze solide riesce spesso difficile e incerta nel caso del carbone e risente della tecnica di determinazione adottata.

D'altro canto una misura affidabile e sufficientemente precisa della densità è necessaria e particolarmente importante per la definizione delle isoterme e per il calcolo delle quantità specifiche di CO₂ che possono essere immagazzinate negli strati di carbone.

Possono essere determinati tre diversi tipi di densità per il carbone riferite al materiale privo di umidità e di materie minerali:

- la **densità reale**, che prende in considerazione solo il volume della frazione solida priva di pori, viene misurata attraverso l'analisi porosimetrica con He (a temperatura ambiente l'He non penetra nei pori del carbone di dimensioni maggiori di 4,2 Å).
- la **densità particellare**, che rappresenta la massa dell'unità di volume del solido inclusi pori e microfratture, viene misurata attraverso l'analisi porosimetrica con Hg (il Hg viene pompato a pressione tale da riempire anche i pori di dimensioni inferiori ai di 4,2 Å); e

- la **densità apparente**, che prende in considerazione il volume totale del terreno, compresi quindi tutti gli spazi vuoti, viene misurata attraverso metodi picnometrici usando solventi organici.

Superficie specifica

La superficie specifica del carbone, strettamente legata alla porosità e soprattutto alla porosimetria, rappresenta un parametro di fondamentale importanza perché fornisce delle preziose indicazioni sulla superficie disponibile per l'adsorbimento della CO₂.

Il metodo standard per la determinazione della superficie specifica del carbone prevede il ricorso a misure sperimentali di adsorbimento effettuate con CO₂ ad elevato grado di purezza.

Crosdale et al., 1998 indicano per i carboni una superficie specifica compresa tra 50 e 425 m²/g di carbone, mentre Mahajan, 1989 sostiene che non sia presente un'evidente correlazione tra superficie specifica del carbone e contenuto di C (Fig. II.20, Fig. II.21).

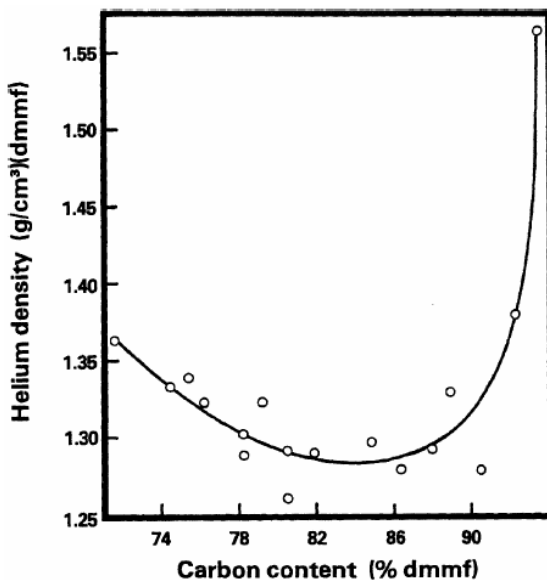


Fig. II.20 Variazione della densità del carbone in funzione del contenuto di C (Mahajan e Meyers, 1982)

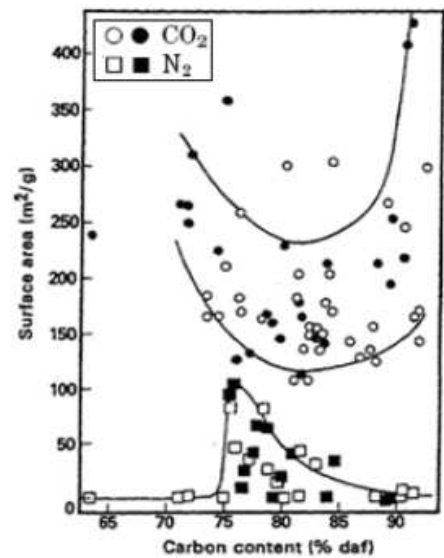


Fig. II.21 Variazione della superficie specifica del carbone in funzione del contenuto di C (Mahajan, 1989)

Porosità

Il carbone è un materiale altamente poroso; i suoi pori variano per dimensione dall'ordine del micrometro, all'Angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) e vengono classificati nei seguenti quattro gruppi:

- macropori ($d > 500 \text{ \AA}$);
- mesopori ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$)
- micropori ($8 \text{ \AA} < d < 20 \text{ \AA}$)
- submicropori ($d < 8 \text{ \AA}$).

Il volume totale di pori aperti nel carbone per unità di massa può essere calcolata attraverso l'Eq. II.2:

$$V_p = (1/\rho_{\text{Hg}}) - (1/\rho_{\text{He}}) \quad (\text{II.2})$$

dove ρ_{Hg} e ρ_{He} rappresentano i valori delle densità misurate con mercurio e con elio.

Permeabilità

La permeabilità rappresenta la proprietà dei solidi di essere attraversati dai fluidi. Nel caso dei carboni si può distinguere tra:

- permeabilità intrinseca del carbone, che dipende essenzialmente dalla natura della sostanza organica;
- permeabilità dello strato di carbone, usata per descrivere il trasporto di gas attraverso il sistema di fratture presenti nel giacimento.

Uno strato di carbone è composto da fratture ravvicinate che si sono formate durante il processo di carbonizzazione. La loro spaziatura può variare da qualche millimetro a diversi centimetri. Le discontinuità sono interconnesse e si ramificano in una rete spaziale nella quale i gas attraversano e la matrice organica del carbone nella quale si stabilizzano (iniezione di CO₂) o dalla quale vengono rimossi (estrazione di CH₄). Di conseguenza uno dei fattori che influiscono sulla migrazione del gas attraverso la matrice organica è rappresentato dal numero totale di fessure per unità di volume e dal loro grado di connessione.

È evidente che il successo di un'operazione di sequestro geologico della CO₂ in strati di carbone dipende dalla capacità del carbone di consentire una buona mobilità della CO₂ attraverso gli spazi liberi intercomunicanti.

Lo stesso vale per la produzione di metano secondo la tecnologia ECBM, anche se i due gas seguono un cammino diverso: dal pozzo di iniezione all'interno del giacimento carbonifero la CO₂ e da questo al pozzo di estrazione per il CH₄ a seguito di un processo di desorbimento, diffusione attraverso i *cleats* e trasporto attraverso il sistema di fratture.

A seconda del bilancio tra la quantità di gas desorbito e quella che può essere trasferita attraverso i *cleats* del carbone, il flusso è controllato dalla pressione (secondo la legge di Darcy) se prevale la prima, ovvero dalla diffusione (secondo il modello di Fick) se prevale la seconda. In pratica si può ammettere che l'estrazione del CH₄ avviene con una combinazione delle due modalità di flusso.

Durante le prove di estrazione di metano attraverso pozzi si è generalmente osservata una rapida e considerevole diminuzione della permeabilità dello strato (fino a 5 volte) a seguito di un rilascio di pressione. Questo non succede se si applicano le tecniche ECBM o si iniettano gas in pressione come l'azoto.

Considerazioni teoriche confermate da esperienze sperimentali portano infatti a concludere che (White et al., 2005):

- le misure di permeabilità sono tendenzialmente molto sensibili alla pressione idrostatica di confinamento;
- un aumento della pressione di confinamento può causare una diminuzione della permeabilità anche di 3 ordini di grandezza;
- la permeabilità decresce esponenzialmente in funzione della tensione di compressione alla quale il carbone è sottoposto;
- ripetute prove sullo stesso campione in funzione di cicli di stress hanno mostrato come la permeabilità è sensibile all'evoluzione "storica" delle tensioni.

In altre esperienze si è riscontrato che in caso di mancato desorbimento del metano la permeabilità non subisce variazioni; al contrario se la pressione diminuisce a seguito del desorbimento la permeabilità aumenta considerevolmente. Questo fatto è dimostrato dall'andamento delle curve di Fig. II.22 e Fig. II.23.

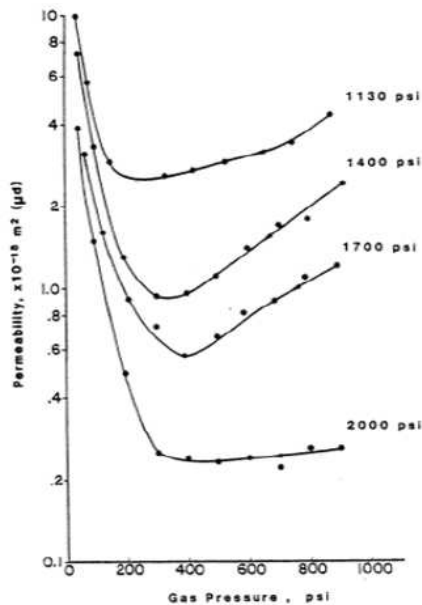


Fig. II.22 Andamento della permeabilità in funzione della pressione per diversi livelli di stress (Harpalani e Zhao, 1989).

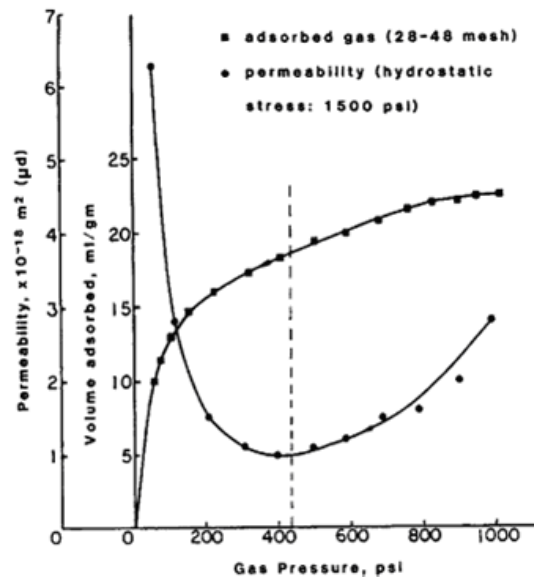


Fig. II.23 Andamento della permeabilità del carbone del bacino Piceance in funzione della pressione per diversi livelli di stress (Harpalani e Schraufnagel, 1990)

Alle variazioni di permeabilità in funzione della pressione del gas corrispondono variazioni del volume di gas che resta adsorbito nel carbone come mostrato in Fig. II.23.

La capacità del carbone di trattenere e/o rilasciare dalla propria struttura i gas dipende in gran parte da questi due parametri. Infatti il meccanismo fisico-chimico di trasporto che governa il flusso di gas interessa sia il comportamento della CO₂ che tende ad insediarsi all'interno del letto di carbone, sia quello del metano che invece viene indotto a risalire verso la superficie.

Rango

Il rango di un carbone rappresenta la quantità della sostanza organica in esso contenuta ed è un parametro di fondamentale importanza per stabilire la sua qualità, la sua maturità e, conseguentemente, il suo contenuto in gas (cfr. II.1.1).

Il rango, infatti, rappresenta un indice importante per la valutazione dei giacimenti di metano da strati di carbone in quanto, oltre al contenuto di gas (Fig. II.28), il rango influenza fortemente la capacità del deposito di rilasciarli e trattenerli essendo il grado di fatturazione del carbone correlato a tale indice.

Esistono diverse classificazioni dei carboni in base ai diversi parametri di rango: comunemente si fa riferimento alla classificazione relativa alla norma ASTM D388-88, secondo la quale si hanno quattro classi principali di maturazione (Fig. II.24):

- Lignite;
- Sub Bituminosi;
- Bituminoso; e
- Antracite.

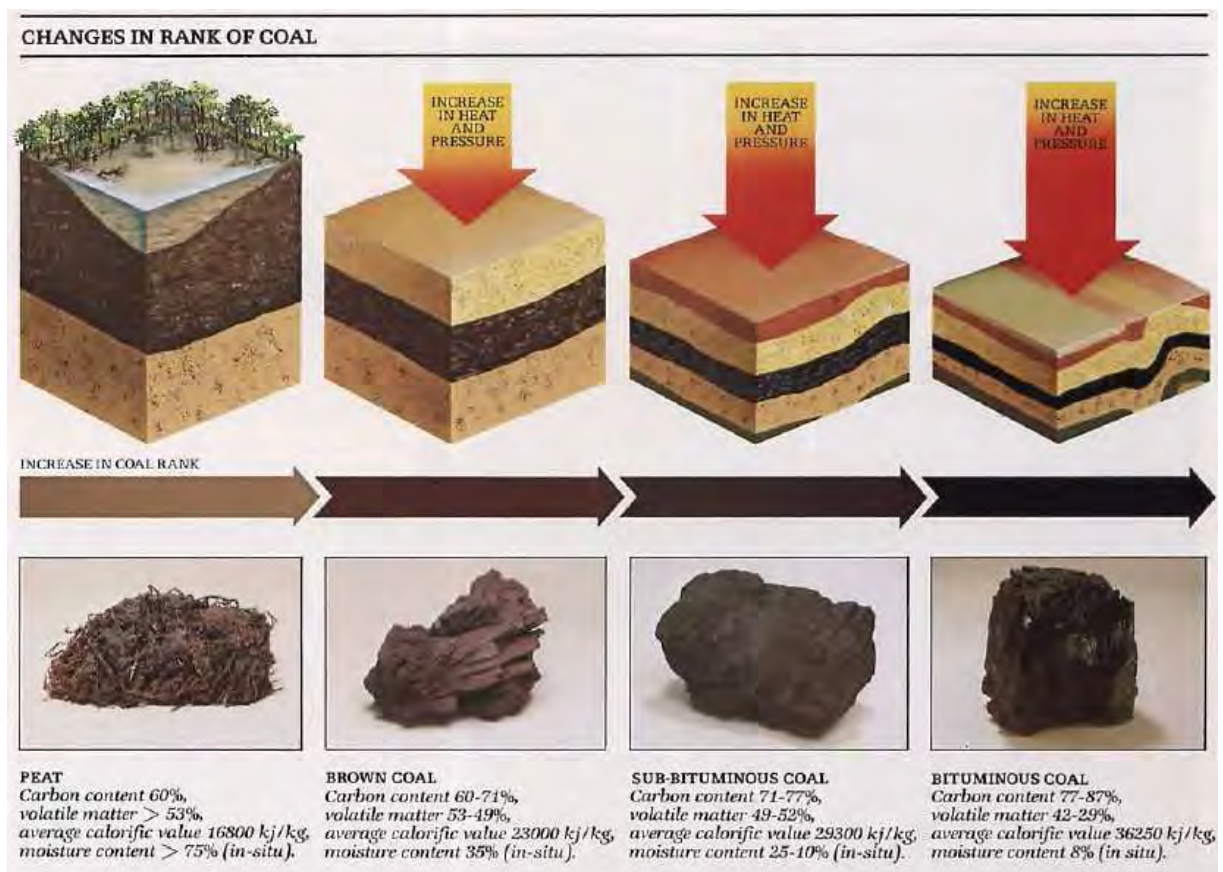


Fig. II.24 Classificazione dei carboni in funzione del rango (fonte: Kentucky Geological Survey)

Tra i parametri comunemente usati per definire il rango dei carboni solitamente vengono utilizzati:

- lo **studio del potere riflettente della vitrinite**, cioè la percentuale di luce riflessa dalla superficie della *vitrinite* (quanto più alta è la riflettanza, tanto più alto è il rango del carbone, Fig. II.25); e
- l'**analisi a fluorescenza**, cioè lo studio della luminosità prodotta dai campioni di carbone una volta eccitati mediante radiazioni.

RANGO DEL CARBONE (CLASSIFICAZIONE USA)	RIEFLATANZA DELLA VITRINITE, % R _D	SOSTANZA VOLATILE (DRY, ASH-FREE), % IN PESO	POTERE CALORIFICO, Btu/lb
Torba	<0,28	>63	—
Lignite	0,28-0,39	53-63	6.300-8.300
Sub-bituminoso C	0,39-0,42	50-53	8.300-9.500
Sub-bituminoso B	0,42-0,49	47-53	9.500-10.500
Sub-bituminoso A	0,49-0,60	42-47	10.500-11.500
Altamente volatile bituminoso C	0,47-0,57	42-47	10.500-13.000
Altamente volatile bituminoso B	0,57-0,71	39-42	13.000-14.000
Altamente volatile bituminoso A	0,71-1,10	31-39	>14.000
Mediamente volatile bituminoso	1,10-1,45	22-31	—
Poco volatile bituminoso	1,45-2,00	14-22	—
Semiantracite	2,00-2,50	8-14	—
Antracite	2,50-4,00	2-8	—
Metaantracite	4,00-7,00	<2	—

Fig. II.25 Confronto tra il rango e le proprietà misurate del carbone (Levine, 1993; ASTM, 2005)

Composizione del carbone

Questo aspetto viene espresso principalmente in termini di:

- contenuto in umidità;
- composizione macerale; e
- contenuto in ceneri.

Per quanto riguarda l'**umidità del carbone**, questa riduce la capacità di assorbimento dei gas poiché l'acqua va ad occupare gran parte dei micropori rendendoli meno disponibili come siti di adsorbimento (Fig. II.27 e Fig. II.27).

II. La tecnica del CO₂-ECBM nei corpi carboniferi non coltivabili.

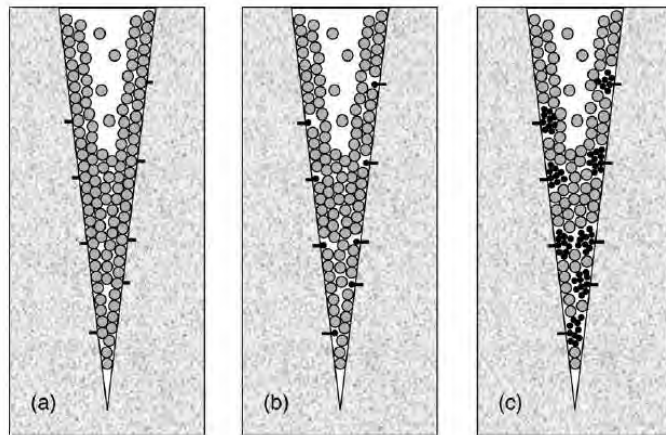


Fig. II.26 Rappresentazione schematica dell'adsorbimento della CO₂ e dell'umidità a livello dei pori del carbone:

● CO₂, ● H₂O (Bachu et al., 2007)

Il contenuto di umidità del carbone cresce al diminuire del rango. La quantità di gas adsorbita diminuisce con l'umidità fino ad una soglia critica che è caratteristica di ogni carbone.

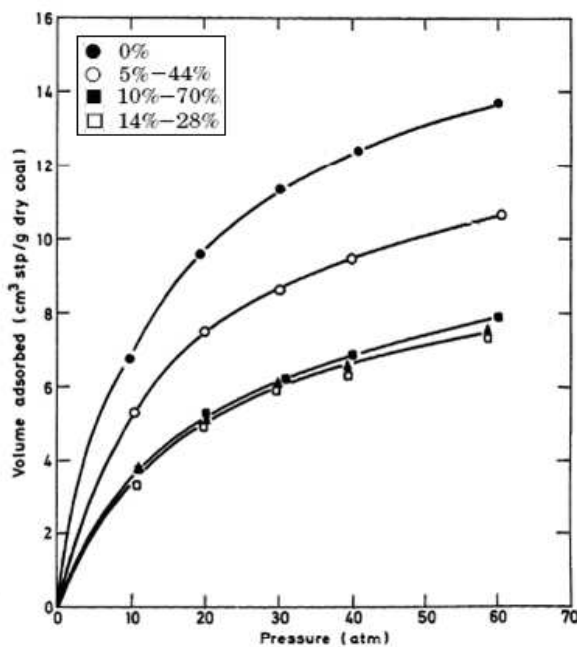


Fig. II.27 Isoterme di adsorbimento del CH₄ in funzione del grado di umidità per il carbone Illinois n.6 a 30°C (Joubert et al., 1974)

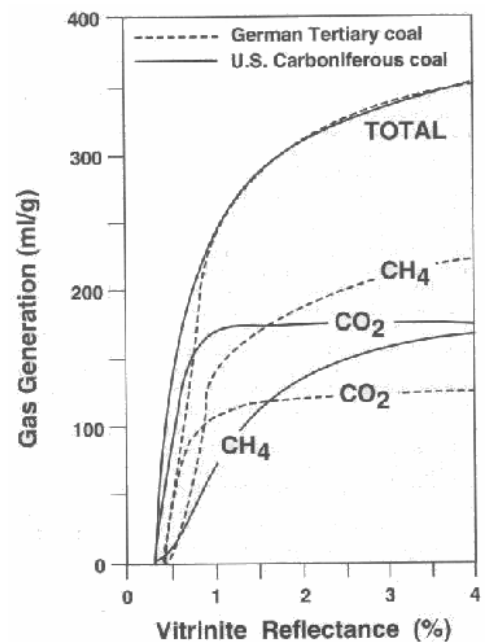


Fig. II.28 Stima del contenuto di GIP in funzione del rango (Higgs, 1986)

I **macerali** sono i costituenti organici del carbone e differenziano tra loro per le proprietà ottiche e per la composizione chimica. La composizione macerale influenza, oltreché la capacità di produzione e contenimento del gas da parte del carbone, anche le caratteristiche meccaniche e, dunque, la presenza più o meno abbondante di fratture e cleats.

Esistono tre gruppi principali di macerali:

- macerali del gruppo della *Vitrinite*;
- macerali del gruppo della *Liptinite*; e
- macerali del gruppo dell'*Inertite*.

Generalmente la *Vitrinite* è il più abbondante e il più omogeneo tra i macerali presenti nel carbone, è anche quello che maggiormente contribuisce alla formazione dei *cleats* nel carbone ed all'aumento della porosità. L'*inertite* e la *Liptinite*, se presenti in elevate quantità, comportano una scarsa propensione a formare *cleats* e riducono le permeabilità del carbone.

Il **contenuto in ceneri** rappresenta la frazione inorganica presente all'interno del deposito carbonifero solitamente rappresentata dalla componente minerale. L'influenza del contenuto in ceneri è relativo, si esplica attraverso una modificazione del comportamento di adsorbimento e desorbimento: essendo la CO₂ in grado di interagire esclusivamente con la componente organica del carbone, la presenza di un'elevata frazione minerale ne riduce la capacità di adsorbimento.

II.2.4.2 Influenza delle caratteristiche del giacimento sul CO₂-ECBM

In generale, per garantire adeguati livelli di qualità è necessario che il *reservoir* garantisca:

- **requisiti di stabilità** necessari per prevenire pericolosi fenomeni di subsidenza in superficie dovuti ad un eventuale collasso della struttura sovrastante il giacimento di carbone;
- **condizioni stratigrafiche adeguate** a garantire uno stoccaggio ottimale a medio-lungo termine. Con questo si intende la capacità sigillante del sistema in modo da

evitare la fuoriuscita di anidride carbonica verso la superficie e/o pericolose migrazioni incontrollate.

- **assenza di condizioni tettoniche** che possano rappresentare pericolose vie di risalita per i gas iniettati.

Un primo aspetto da considerare è rappresentato dalla struttura geometrica del giacimento. In generale, per *geometria* di un giacimento si intendono tutte quelle caratteristiche del deposito tali da rappresentare un sistema tridimensionale attraverso il quale possono circolare i fluidi (acqua o gas) che possono influenzare positivamente, ma anche negativamente il successo di un progetto di stoccaggio geologico di CO₂ con estrazione di CH₄.

Di particolare interesse sono infatti gli aspetti riguardanti:

- il numero e lo spessore dei livelli di carbone;
- la profondità del giacimento;
- lo spessore e l'estensione superficiale dell'intervallo stratigrafico che contiene i livelli di carbone; e
- l'eventuale presenza di discontinuità e/o di altri limiti geologici che impediscano la circolazione dei fluidi.

Nel sottosuolo, i letti di carbone si presentano generalmente come dei corpi filoniani fratturati e più o meno saturi d'acqua, con dimensioni che vanno tra i 2 mm e i 25 mm risultato di azioni di natura tettonica e delle condizioni di pressione presenti alla profondità al quale il letto risiede. Il *reservoir* di carbone negli strati profondi del giacimento di applicazione delle ECBM dovrebbe avere le seguenti caratteristiche:

- lateralmente continuo e stratigraficamente isolato, al fine di consentire il contenimento della CO₂ iniettata e di ottenere una efficiente distribuzione laterale del gas iniettato attraverso lo stesso;
- i letti di carbone dovrebbero essere contenuti fra strati di rocce impermeabili come le argille;
- i carboni dovrebbero avere il minimo numero di faglie e pieghe, o comunque minori complicazioni della struttura geologica; faglie ancora attive e fratturazioni possono

- essere causa, infatti, di migrazione di CO₂, sebbene i processi di diffusione e di convezione dei fluidi dal sottosuolo profondo verso la superficie siano molto lenti;
- adeguata permeabilità primaria (interna al carbone stesso) e secondaria (dei cleats di fratturazione):
 - geometria del carbone: pochi e spessi letti di carbone sono preferibili a letti di carbone stratigraficamente dispersi (multipli e fini);
 - condizioni di saturazione del GIP (ingl. *Gas in Place*, ossia il metano presente nel bacino): per un migliore rendimento nella estrazione di CH₄ con tecniche CO₂-ECBM, i carboni saturati con CH₄ sono preferibili a carboni sottosaturati (Rice et al., 1989; Yee et al., 1993).
 - profondità del carbone approssimativamente compresa tra 800 ed 1500 m, in prossimità della quale si ha massima produzione di idrocarburi.

II.3 CO₂-ECBM field tests

Come dimostrazione della sua fattibilità la tecnologia del CO₂-ECBM è stata implementata già da diversi anni in un grande numero di progetti *in situ* internazionali riportati in Tab. II.4 (Gunter et al., 2004, Wong et al., 2007, Yamaguchi et al., 2006, Van Bergen et al., 2006, Litynski et al., 2008, Reeves, 2004).

San Juan, USA

Il primo progetto a larga scala di ECBM è rappresentato dal progetto Coal-Seq realizzato da Amoco Corporation. Tale progetto è stato realizzato a partire dal 1996 e per un periodo di 5 anni all'interno del bacino San Juan nel New Mexico (USA) mediante l'iniezione di N₂ (Tiffany Unit) e CO₂ (Allison Unit) per migliorare la produzione di CH₄ (Reeves, 2004).

I dati pubblicati indicano che la produzione primaria totale della Tiffany Unit prima dell'iniezione di N₂ è stata stimata in circa 0.14×10^6 m³/giorno; nel 1999, a seguito dell'iniezione di N₂, la produzione raggiunse un picco pari a 0.82×10^6 m³/giorno (Reeves et al., 2004).

La Allison Unit, primo progetto pilota di CO₂-ECBM scelto per la sua vicinanza alla pipeline per il trasporto di CO₂, è costituita da 4 pozzi di iniezione e 9 di estrazione di CH₄. Il

campo CBM Allison Unit ha sempre avuto tassi medio-bassi di produzione di gas stimato in $8.50 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{giorno}$ pozzo. Il tasso di iniezione di CO₂ è attualmente pari a $84.9 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{giorno}$ e l'aumento nella produzione di CH₄ è stato stimato del 29% (Reeves et al., 2004).

Fenn-Big Valley, Alberta, Canada

Lo scopo del progetto è quello di valutare i tassi di produzione dell'ECBM. Il progetto, primo al mondo, prevede l'iniezione di CO₂ in depositi di carbone profondi che trattengono la CO₂ rilasciando metano. In questo modo si può recuperare combustibile e confinare la CO₂ nel sottosuolo.

Progetto Ishikari Coal Field, Giappone

Nel 1999 con l'adesione al protocollo di Kyoto, il Giappone, tra i maggiori produttori al mondo di CO₂ (i dati pubblicati da IEA indicano un tasso di emissione pari a 250 milioni di tonnellate), nell'intento di ridurre drasticamente i livelli di inquinamento, ha ritenuto valida la possibilità di promuovere lo sviluppo e la ricerca in merito alla tecnologia del CO₂-ECBM.

Nel paese sono stati individuati diversi siti di stoccaggio, distribuiti in diversi bacini carboniferi, per un totale di 1 Gm^3 . Tra quelli individuati il campo carbonifero di Ishikari è risultato particolarmente idoneo agli scopi del progetto in quanto situato in prossimità della centrale elettrica omonima.

Qinshui basin, Cina

Nel 2002 il ministero degli affari esteri cinese in collaborazione con la *Canadian International Development Agency* ha promosso e finanziato lo sviluppo di un progetto pilota di CO₂-ECBM all'interno del bacino carbonifero di Qinshui. Il sito, avente un'estensione di circa 24000 km^2 e riserve di CBM pari a circa 5.5 Gm^3 , è localizzato nella zona sud orientale della Cina. Tale area è caratterizzata dalla presenza di numerose centrali termoelettriche alimentate a carbone dalle quali potrebbero essere catturate e stoccate, senza eccessive spese di trasporto, notevoli quantitativi di CO₂.

I principali progetti di CO₂-ECBM nel continente Europeo sono i seguenti:

Progetto CRUST

L'obiettivo del progetto CRUST, promosso e finanziato dal governo olandese, è la pianificazione e la gestione di un progetto dimostrativo di stoccaggio geologico della CO₂, che comprenda la messa in opera di infrastrutture per recupero e riutilizzo della stessa. Il progetto è stato avviato nel 2002 e l'immagazzinamento è iniziato nel 2006.

Sono presenti diversi bacini carboniferi distribuiti in tutto il territorio olandese. Diversi studi effettuati hanno confermato come questi siti presentino condizioni molto favorevoli in termini geologici, di profondità, di contenuto di gas, di potenza dello strato carbonifero, estensione areale e capacità di immagazzinamento, velocità nei processi di adsorbimento e desorbimento. Queste caratteristiche vengono mantenute ad una profondità di 2000m; al di sotto infatti le caratteristiche di permeabilità del sito risultano essere troppo basse ed economicamente sfavorevoli sia alla produzione che alla iniezione di gas al suo interno.

Progetto RECOPOL

È iniziato nel 2001 e ha riguardato la ricerca e la dimostrazione sulla possibilità di confinare in modo permanente nel sottosuolo la CO₂ nei letti di carbone. Il campo sperimentale è il *Silesian Coal Basin* in Polonia ed è stata valutata anche la possibilità di produrre gas metano. Il sito si presenta come uno dei potenzialmente più efficaci nel continente europeo, a causa delle favorevoli condizioni del bacino carbonifero in termini di profondità, permeabilità, contenuto di gas. Introdurre anidride carbonica è economicamente conveniente grazie alla presenza di diversi pozzi di estrazione già esistenti; che hanno richiesto la sola installazione di un pozzo di immissione.

Nonostante il numero crescente di studi ed esperienze internazionali che ne hanno dimostrato il potenziale, la tecnica del CO₂-ECBM non può ancora essere considerata una tecnologia matura. Un gran numero di studi di laboratorio e sul campo sono tutt'ora in corso fine di valutare le numerose lacune relative a:

- individuazione dei siti idonei per lo stoccaggio della CO₂;

II. La tecnica del CO₂-ECBM nei corpi carboniferi non coltivabili.

- messa a punto di tecniche efficienti di cattura, separazione e trasporto della CO₂ dalle fonti di emissione ai siti di *storage*;
- corretta valutazione della capacità di stoccaggio reale *in situ*, in modo da poter comprendere le dinamiche di adsorbimento/desorbimento a seguito del processo di iniezione;
- sviluppo di strumenti predittivi per le operazioni CO₂-ECBM idonei a valutare la fattibilità economica dei progetti;
- definizione di tecniche di monitoraggio ambientale idonee a garantire la sicurezza delle persone e degli ecosistemi ambientali prossimi ai serbatoi geologici.

Tab. II.4 Principali Progetti ECBM – Configurazione dei pozzi: sw, singolo; 2w, doppio pozzo; mw, multi-pozzo.

Località	Progetto	Anno	Gas	Pozzi	Iniezione
Fenn-Big Valley (Canada)	Alberta CO ₂ /ECBM	1999	CO ₂	sw	0.19 kt
			13% CO ₂ / 87% N ₂	sw	0.11 kt
			53% CO ₂ / 47% N ₂	sw	0.12 kt
			N ₂	sw	0.10 kt
South Qinshui Basin (China)		2004	CO ₂	sw	0.19 kt
Ishikari Coal Field (Japan)	JCOP	2004	CO ₂	2w	0.15 kt
Upper Silesian Basin (Poland)	RECOPOL	2004	CO ₂	2w	0.76 kt
Black Warrior Basin (USA)	SECARB	2009	CO ₂		1.00 kt
Central Appalachian Basin (USA)		2009	CO ₂		1.00 kt
Illinois Basin (USA)	MGSC	2008	CO ₂		0.20 kt

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

San Juan Basin (USA)	Coal-Seq	1995	N ₂ CO ₂	mw mw	- 370 kt
San Juan Basin (USA)	SWP	2008	CO ₂		75 kt

Capitolo III

Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis

III.1 Il problema della scelta del sito

La corretta identificazione di potenziali siti per lo stoccaggio geologico della CO₂ rappresenta uno *step* operativo di fondamentale importanza perché sia garantito il successo del progetto. È palese che, nell'ambito delle tecniche di CCS, il successo di un progetto di stoccaggio può dirsi raggiunto soltanto se, accanto alla riuscita tecnico-economica dell'impresa, risulta sempre e costantemente garantito un livello elevato di sicurezza per le popolazioni e per gli ecosistemi naturali direttamente esposti.

L'*iter* di valutazione è rappresentato da un processo analitico articolato secondo diversi *step* corrispondenti ai diversi gradi di dettaglio delle indagini effettuate e, conseguentemente, dei risultati ottenuti. Partendo, infatti, da una preventiva fase di *screening regionale*, condotta a "maglia larga", necessaria per identificare l'esistenza di condizioni geologiche tali da giustificare i successivi investimenti, sarà necessario procedere attraverso indagini progressivamente più dettagliate che conducano alla perimetrazione ed alla caratterizzazione del sito di stoccaggio. È evidente che, con l'aumento del grado di dettaglio delle indagini si produrrà una progressiva riduzione dell'incertezza sulle caratteristiche del sito in studio (testimoniata da una graduale riduzione delle aree e dei volumi identificati) che richiederà un inesorabile aumento dei tempi e dei costi di indagine (Fig. III.1).

Sulla base di quanto descritto nei precedenti capitoli, risulta evidente come il processo di identificazione di un sito idoneo per lo stoccaggio di CO₂ debba necessariamente tenere in considerazione un elevato numero di parametri, spesso assai eterogenei tra loro, che riguardano, oltre alle caratteristiche intrinseche del serbatoio geologico e delle rocce incassanti, anche gli aspetti ambientali e gli elementi sociali e politici dell'area indagata. La molteplicità e la variabilità di tutti questi parametri rende, di fatto, ogni valutazione unica e, quindi, proibitivo per il *decisore* (ingl. *Decision Maker, DM*) il ricorso alla sua esclusiva

esperienza e discrezionalità suggerendo, invece, l'utilizzo delle potenzialità di un sistema di supporto decisionale (ingl. *Decision Support System, DSS*).

Nel campo delle tecnologie CCS, l'unione di sistemi DSS con le tecnologie GIS (in grado di integrare le operazioni tipiche sui *database* - quali la memorizzazione, la gestione, l'interrogazione e l'analisi - con gli strumenti interpretativi dell'analisi geografica) può consentire la realizzazione di strumenti particolarmente potenti in grado di risolvere problemi tecnici e di confrontare, da un punto di vista tecnico-economico, differenti alternative progettuali affinché possa essere garantito il giusto compromesso tra fattibilità, economicità e sostenibilità ambientale del progetto di stoccaggio.

Il lavoro di ricerca condotto, esplorando le esperienze internazionali nel campo delle tecniche di *screening* e di *ranking* dei serbatoi geologici per la realizzazione del CCS (ed in particolare del CO₂-ECBM), presenta una tecnica innovativa di valutazione di potenziali siti di stoccaggio basata sull'utilizzo di un GIS-DSS costruito *ad hoc* ed i primi risultati ottenuti dalla sua applicazione per la realizzazione di uno studio preliminare di prefattibilità di un progetto di CO₂-ECMB all'interno del Bacino Carbonifero del Sulcis (Sardegna, SW).

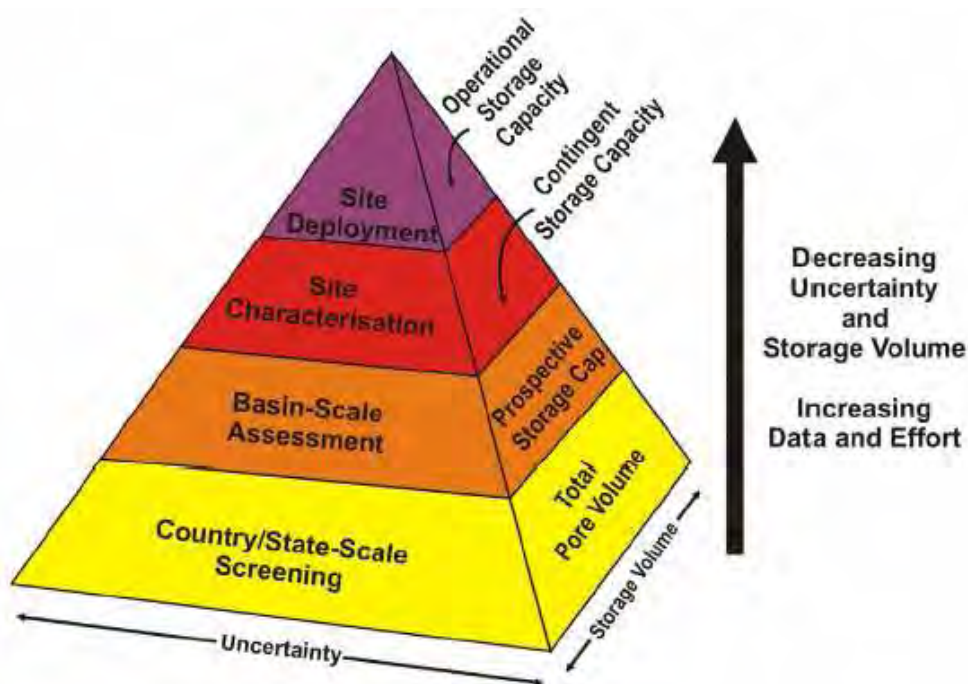


Fig. III.1 Scala di valutazione del sito e della capacità di stoccaggio per lo stoccaggio geologico della CO₂ (modificato da CSLF, 2007). Il livello del volume di stoccaggio assegnati alla scala di caratterizzazione rappresenta il livello massimo di valutazione ottenibile.

La valutazione dell'idoneità del Bacino Carbonifero del Sulcis (denominata *Sulcis Suitability Evaluation, Su.S.E.*) è stata condotta attraverso il ricorso ad un sistema DSS basato sull'*Analytical Hierarchy Process (AHP)* combinato con un sistema GIS. L'applicazione dell'AHP/GIS-DSS che verrà presentato in dettaglio in III.3, ha consentito di definire in modo rapido ed economico alcuni macro-settori territoriali in cui la sussistenza di buone condizioni di idoneità preliminare giustificerebbe l'esecuzione di successivi studi di caratterizzazione di dettaglio (cfr. Capitolo IV).

III.1.1 Criteri di screening e ranking per la scelta del sito

L'individuazione di siti potenzialmente idonei per lo stoccaggio geologico della CO₂ comprende principalmente un complesso di valutazioni geologiche, ambientali e sociali condotte progressivamente a scale di maggior dettaglio. I differenti livelli di valutazione del sito, solitamente, prevedono l'esecuzione di un complesso di studi che, partendo da uno studio preliminare a livello regionale, arrivano fino ad una caratterizzazione di dettaglio alla scala del sito.

In bibliografia sono presenti un ridotto numero di studi internazionali sulle metodologie per l'individuazione ed il *ranking* di potenziali siti di stoccaggio: tra quelli disponibili verranno brevemente presentati i risultati delle ricerche di Bachu (Bachu, 2000, 2002 e 2003), Gibson-Pole, (Gibson-Pole, 2008) ed il report del CO₂CRC (CO₂CRC, 2008) che rappresentano la base del processo di *screening* e di *ranking* dei potenziali siti di stoccaggio all'interno del Bacino Carbonifero del Sulcis.

Secondo l'approccio pionieristico roposto da Bachu (Bachu, 2000; 2002; 2003, schematicamente riportato in Fig. III.2) la selezione del sito di stoccaggio deve essere basata su di un complesso di studi che devono comprendere:

- una preventiva valutazione di idoneità a scala regionale seguita da quella alla scala di bacino di stoccaggio;
- la caratterizzazione *in situ* del sito di stoccaggio;
- la realizzazione di una base di dati per l'immagazzinamento e la gestione dei dati relativi ai siti individuati e caratterizzati;

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

- lo studio delle caratteristiche legate alla sicurezza ed alla valutazione a lungo termine del *plume* di CO₂ iniettata; e
- la determinazione sperimentale della capacità di stoccaggio mediante la realizzazione di prove di laboratorio e la costruzione di impianti pilota.

In Fig. III.3 è riportato il *workflow* proposto da Gibson-Poole (Gibson-Poole, 2008) che riassume le differenti scale di dettaglio per la valutazione dei potenziali siti di stoccaggio: l'aumento del grado di dettaglio, com'è ovvio, riduce progressivamente le incertezze riguardo le caratteristiche del sito in studio ma, tipicamente, implica un aumento del tempo e dei costi di indagine assieme ad una graduale riduzione del volume effettivo di *storage*.

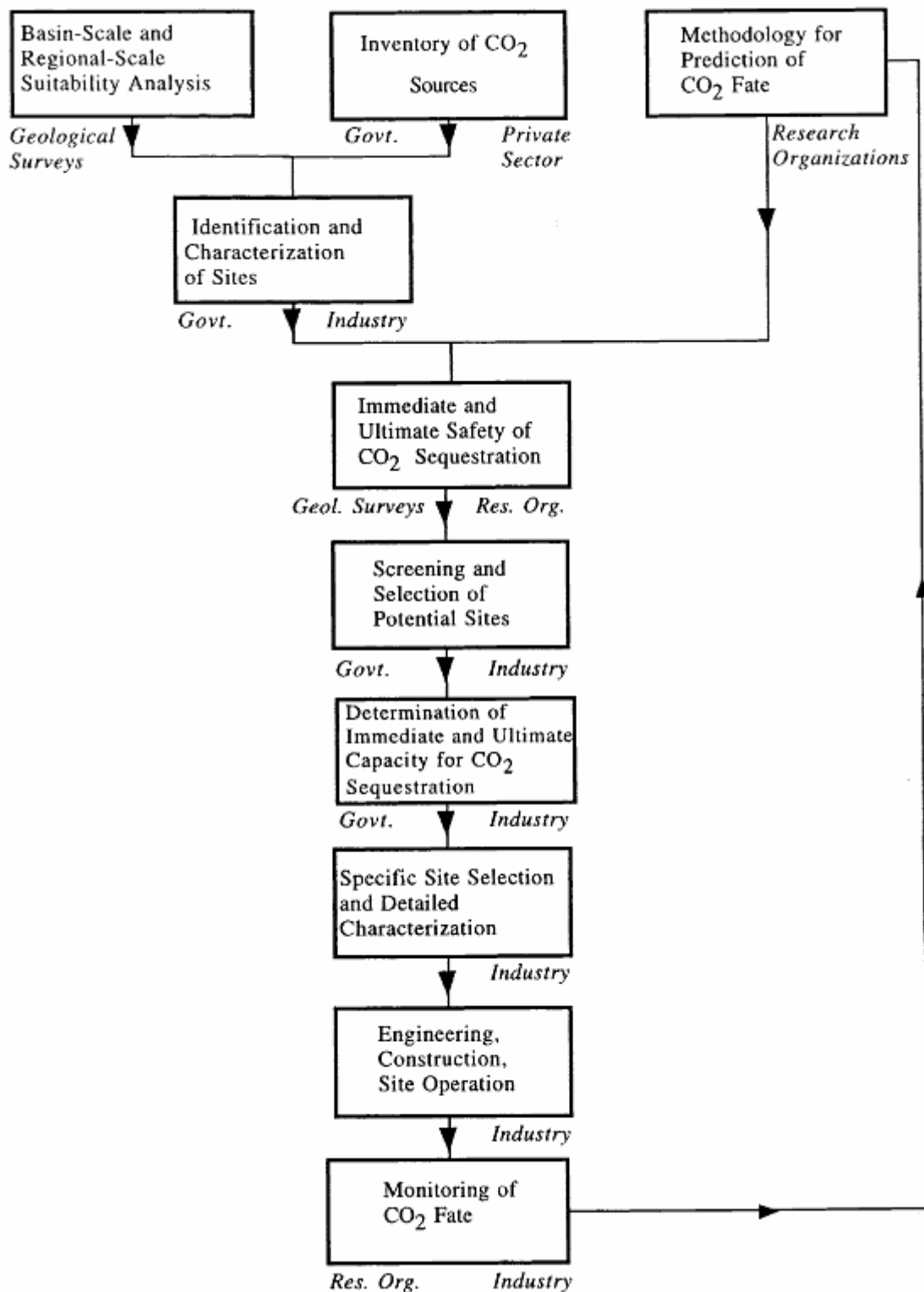


Fig. III.2 Flowchart per la realizzazione della valutazione di un sito di stoccaggio (Bachu, 2000)

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

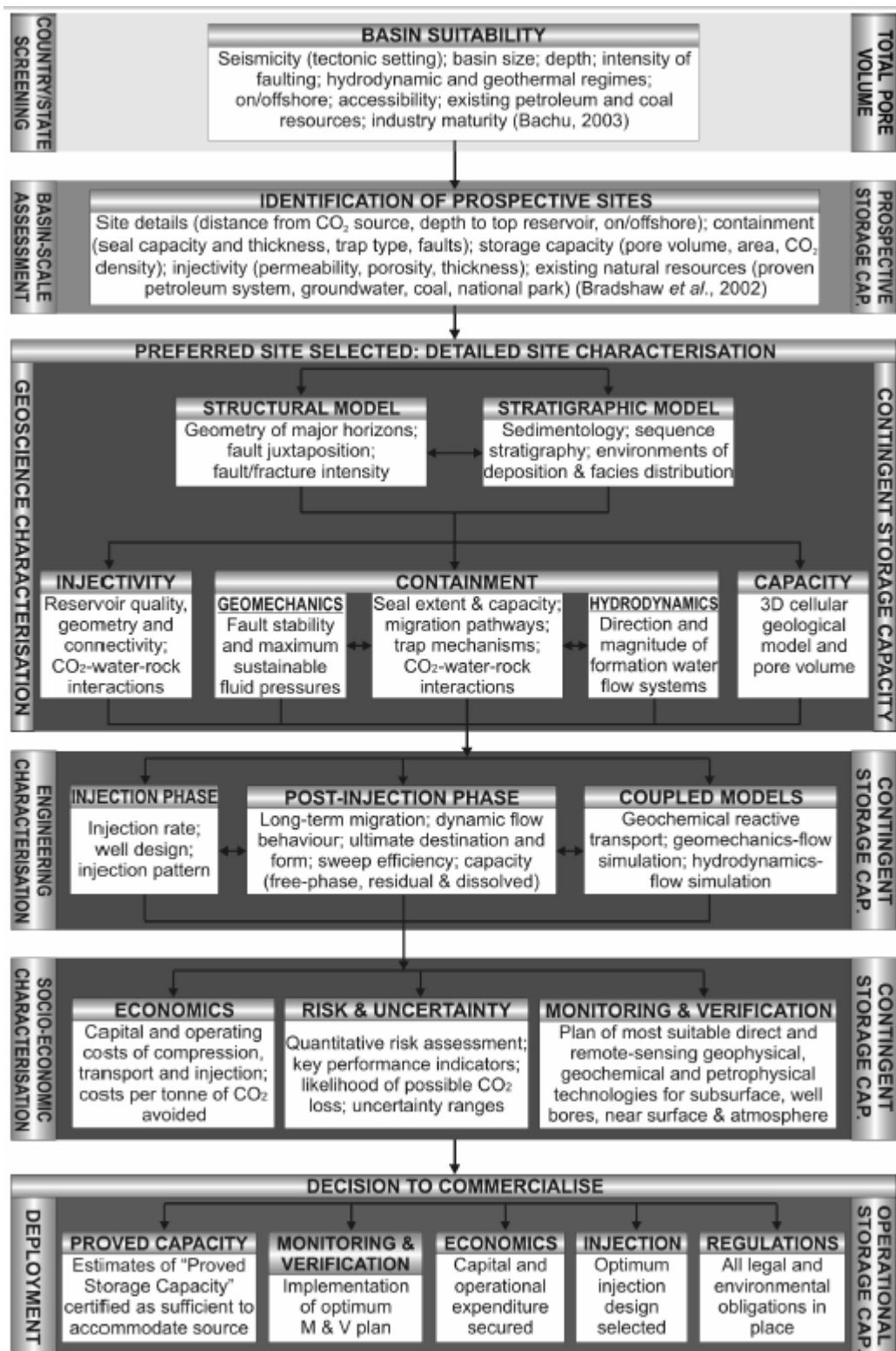


Fig. III.3 Workflow operativo per la caratterizzazione di un sito di stoccaggio (Gibson-Poole, 2008)

III.1.1.1 Valutazione strategica a scala regionale

Il primo *step* operativo necessario per la definizione di un sito di stoccaggio è rappresentato da una fase preliminare di valutazione strategica a livello regionale. In questo livello di valutazione viene realizzato uno *screening* preliminare su vaste aree geografiche in modo da determinare l'esistenza di idonei bacini di stoccaggio della CO₂ all'interno di un paese prima di programmare ulteriori costose indagini di dettaglio. Secondo la metodologia proposta dal CO2CRC, 2008 la valutazione strategica prevede:

- una **identificazione preliminare di bacini di stoccaggio** costituiti da arenarie, calcari e/o depositi carboniferi;
- una successiva **analisi delle caratteristiche dei bacini precedentemente identificati** sulla base di criteri geologici, geografici ed industriali. Un'esempio di approccio metodologico può essere rappresentato da quello proposto da Bachu (Bachu, 2003) che include criteri legati ad aspetti tettonici, geologici, strutturali, idrologici ed idrogeologici; e
- una conclusiva **fase di ranking su base qualitativa e/o quantitativa dei siti precedentemente identificati.**

A tale proposito, in Fig. III.4 è riportata la scala dei criteri che possono essere utilizzati per valutare l'idoneità dei bacini sedimentari allo stoccaggio geologico della CO₂ sviluppata da Bachu e modificata dal CO2CRC (CO2CRC, 2008): l'utilizzo di tale metodologia consente il confronto ed il *ranking* sia in termini qualitativi che quantitativi di differenti bacini di stoccaggio. I criteri individuati prendono in considerazione tutti i parametri che influenzano la capacità di *storage*, la fattibilità tecnico-economica e la sicurezza del contenimento: per ogni criterio, le classi di valutazione vengono ordinate dalla condizione meno favorevole (a cui è attribuito il valore numerico 1) a quella più favorevole (a cui viene assegnato il valore 5).

Con riferimento alla Fig. III.4:

- La **sismicità** di un bacino, com'è ovvio, rappresenta un parametro di fondamentale importanza per ciò che concerne la sicurezza del contenimento della CO₂. Le aree sismiche possono essere soggette a terremoti di elevata magnitudo con un elevato rischio associato di perdite e/o di fughe incontrollate. I dati sismici sono

comunemente a disposizione degli enti geologici nazionali e devono essere esaminati preventivamente; qualora non fossero disponibili i dati storici è possibile valutarne la situazione sismica mediante uno studio approfondito delle attuali caratteristiche tettoniche. Bachu (Bachu, 2003) sottolinea che le aree attive dal punto di vista sismico non rappresentano necessariamente aree che devono essere eliminate dalla valutazione, ma piuttosto suggerisce che gli *step* di caratterizzazione di dettaglio siano programmati in maniera da definire l'entità dei processi sismici presenti e, soprattutto, il loro potenziale impatto sul progetto di stoccaggio.

Criterion		Increasing CO ₂ Storage Potential				
		Classes				
		1	2	3	4	5
1	Seismicity (tectonic setting)	Very high (e.g. subduction)	High (e.g. syn-rift, strike-slip)	Intermediate (e.g. foreland)	Low (e.g. passive margin)	Very low (e.g. cratonic)
2	Size	Very small (<1000 km ²)	Small (1000–5000 km ²)	Medium (5000–25000 km ²)	Large (25000–50000 km ²)	Very large (>50000 km ²)
3	Depth	Very shallow (<300 m)	Shallow (300–800 m)		Deep (>3500 m)	Intermediate (800–3500 m)
4	Faulting intensity	Extensive		Moderate		Limited
5	Hydrogeology	Shallow, short flow systems, or compaction flow		Intermediate flow systems		Regional, long-range flow systems; topography or erosional flow
6	Geothermal	Warm basin (>40°C/km)		Moderate (30–40°C/km)		Cold basin (<30°C/km)
7	Reservoir–seal pairs	Poor		Intermediate		Excellent
8	Coal seams	None	Very shallow (<300 m)		Deep (>800 m)	Shallow (300–800 m)
9	Coal rank	Anthracite	Lignite		Sub-bituminous	Bituminous
10	Evaporites	None		Domes		Beds
11	Hydrocarbon potential	None	Small	Medium	Large	Giant
12	Maturity	Unexplored	Exploration	Developing	Mature	Super-mature
13	Onshore/offshore	Deep offshore		Shallow offshore		Onshore
14	Climate	Arctic	Sub-arctic	Desert	Tropical	Temperate
15	Accessibility	Inaccessible	Difficult		Acceptable	Easy
16	Infrastructure	None	Minor		Moderate	Extensive

Fig. III.4 Criteri per lo screening dei bacini di stoccaggio della CO₂ (Bachu, 2003; CO2CRC, 2008)

- La **presenza di faglie** rappresenta un fattore di estrema importanza sia per quanto concerne l'influenza che tali discontinuità strutturali esercitano sulle caratteristiche di tenuta del bacino, sia per ciò che riguarda la sua capacità complessiva rendendo, di fatto, il bacino suddiviso in settori più o meno vasti.
- Le **caratteristiche idrogeologiche** offrono delle importanti informazioni sul potenziale di cattura idrodinamico all'interno del bacino in corso di valutazione.
- La **presenza di anomalie geotermiche** sui processi di stoccaggio della CO₂ è stata discussa nel Capitolo II. Le condizioni geotermiche di un bacino influiscono fortemente il volume di *storage* influenzando sia la densità della CO₂ che la cinetica del processo di adsorbimento.
- Le **caratteristiche delle rocce di cap rock** rappresentano un requisito fondamentale per l'identificazione di aree idonee allo stoccaggio geologico di CO₂. I serbatoi geologici (specificamente il volume dei pori al loro interno) offre il volume di storage mentre le formazioni di *cap rock*, per le loro caratteristiche di bassa permeabilità, garantiscono il contenimento verticale dei gas iniettati. Le caratteristiche litologiche e stratigrafiche delle formazioni incassanti sono fondamentali per quanto concerne la tenuta e, dunque, la qualità del serbatoio. Per la maggior parte dei bacini sono, di solito, disponibili degli studi stratigrafici e/o cronostratigrafici che consentono valutazioni sulla presenza, dimensione ed ubicazione di strati impermeabili in grado di garantire una valida chiusura del serbatoio. A questo proposito Bachu (Bachu, 2003) sottolinea che valori di bassa permeabilità relativa non siano un criterio sufficiente per escludere a priori la fattibilità all'interno di un bacino di stoccaggio seppure tale caratteristica determini un aumento dei costi necessari per la perforazione di un numero maggiore di pozzi verticali e/o il ricorso a pozzi orizzontali.
- Grazie alla loro capacità di adsorbire elevate quantitativi di gas, i **depositi carboniferi** rappresentano un'eccellente alternativa per la realizzazione dello stoccaggio geologico. In generale i corpi carboniferi a profondità minori possono avere maggiore permeabilità (solitamente compresa tra 1÷10 mD) e consentire, quindi, la realizzazione dell'iniezione a costi inferiori rispetto ai giacimenti profondi.

- Il **rango del carbone** rappresenta un criterio di notevole importanza per la valutazione di carboni per lo stoccaggio di CO₂ essendo un efficace indicatore della capacità di assorbimento (e quindi del potenziale di stoccaggio del carbone) e del suo contenuto di gas (cfr. Capitolo II). L'elevato rango di un carbone, tuttavia, esercita un'influenza negativa sulla permeabilità e dunque sull'entità del tasso di iniezione realizzabile.
- La **presenza di orizzonti evaporitici**, solitamente, rappresenta la soluzione ottimale per quanto riguarda la chiusura stagna del serbatoio geologico.
- Il **potenziale di idrocarburi** offre un indicatore molto importante di idoneità di un'area per CO₂ storage: infatti se il serbatoio geologico è in grado di contenere e produrre olio e/o gas, è probabile che le rocce saranno in grado di imprigionare la CO₂ ed impedire la sua risalita verso la superficie.
- Le informazioni relative alla **maturità dell'industria estrattiva** all'interno della regione rappresentano un'importante fonte conoscitiva delle caratteristiche dell'area stessa in relazione ai fini del progetto di CO₂ storage. Inoltre, nelle aree mature, la maggior parte degli idrocarburi e/o del carbone presente sono già stati valutati e sfruttati riducendo l'eventuale pericolo di deterioramento delle georisorse presenti. Un'ulteriore vantaggio delle aree in cui sono già presenti delle attività estrattive evolute è rappresentato dal fatto che, solitamente, sono già dotate di un elevato numero di infrastrutture e servizi che possono essere sfruttati riducendo i costi iniziali di investimento.
- L'**ubicazione onshore o offshore** del bacino fornisce dei parametri valutativi economici di estrema importanza: in generale è altamente probabile che sia economicamente e tecnicamente più vantaggioso realizzare un sito di iniezione di CO₂ a terra piuttosto che in mare aperto; mentre invece evidenti motivazioni legate ad aspetti normativi e/o alla *public acceptance* possono rendere preferibile la soluzione off-shore.
- Le **condizioni climatiche** influiscono sulla temperatura superficiale media (e quindi anche sulle condizioni geotermiche profonde) e possono influenzare sia la profondità della falda freatica e che le condizioni di sviluppo e di lavoro del sito di stoccaggio.

- Allo stesso modo **l'accessibilità e la disponibilità di infrastrutture** riflettono la fattibilità tecnica e la facilità di sviluppo futuro.

III.1.1.2 Valutazione di dettaglio del bacino di stoccaggio

Una volta identificato un potenziale bacino di stoccaggio attraverso l'analisi strategica descritta in precedenza, si potrà passare alla successiva fase di valutazione alla scala del bacino in modo da individuare i potenziali siti di iniezione e di stoccaggio della CO₂. L'obiettivo di questo *step* valutativo è quello di classificare i siti di iniezione/stoccaggio della CO₂ al fine di determinare quelli che hanno la più alta probabilità di successo in modo da procedere con il successivo *step* di caratterizzazione di dettaglio.

Secondo la metodologia proposta dal Bradshaw et al., 2001 e sviluppata da Gibson-Poole, 2008, la valutazione di un bacino di stoccaggio può essere condotta secondo tre livelli fondamentali:

- **studio della stratigrafia del bacino** in modo da identificare le più idonee combinazioni di roccia serbatoio-roccia sigillante o corpi carboniferi idonei;
- **determinazione della distribuzione e mappatura della roccia serbatoio o del giacimento carbonifero** in modo da determinarne le caratteristiche geometriche (ad esempio forma e dimensione) e morfologiche (come profondità minima e massima, potenza, giacitura);
 - * in particolare per i giacimenti di carbone la scelta della profondità minima di stoccaggio deve considerare:
 - il limite dei 300m in modo che il vincolo esercitato dalla pressione litostatica sia idoneo a contenere la CO₂ adsorbita all'interno della matrice del carbone (Bradshaw et al., 2001); e
 - l'attuale e/o il futuro sviluppo minerario della coltivazione; e
 - la variazione delle caratteristiche di permeabilità dello strato di carbone in maniera da poter garantire il massimo tasso di iniezione di CO₂ possibile (CSLF, 2007).
- **individuazione di possibili percorsi di migrazione della CO₂ e/o trappole fisiche** (come ad esempio chiusure stratigrafiche o *pinchouts* strutturali). Bachu et al., 1994

sottolinea che la presenza di trappole strutturali o stratigrafiche non è necessaria se il percorso di migrazione della CO₂ necessario per raggiungere la profondità sub-critica è sufficientemente lungo da consentirne l'intrappolamento residuale o la dissoluzione nell'acqua di formazione.

III.1.1.3 Ranking dei siti di iniezione e di stoccaggio

Una volta terminata la fase di valutazione del bacino di stoccaggio attraverso l'analisi descritta in precedenza, si potrà passare alla successiva fase di *ranking* dei potenziali siti di iniezione/stoccaggio necessaria per poterli confrontare e, conseguentemente, scegliere quello in possesso delle caratteristiche migliori.

I siti di iniezione/stoccaggio possono essere confrontati attraverso uno schema di *ranking* come quello ideato dal programma GEODISC e mostrato in Tab. III.1.

Tab. III.1 Fattori di ranking per la valutazione di giacimenti carboniferi come siti di stoccaggio (Bradshaw et al., 2001; CO2CRC, 2008)

	Fattore	Parametri da considerare
Capacità di stoccaggio	rappresenta la capacità del sito di stoccaggio di soddisfare la richiesta delle vicine sorgenti di emissione antropica	temperatura e pressione del <i>reservoir</i> , rango e contenuto in cenere del carbone, potenza, continuità ed estensione del giacimento
Potenziale di iniezione	rappresenta un fattore cruciale considerato che i corpi carboniferi hanno solitamente bassi valori di permeabilità	permeabilità, condizioni strutturali, presenza di mineralizzazioni, struttura, rango (umidità), litologia
Logistica del sito	influenza fortemente la fattibilità tecnica ed economica	distanze dalle sorgenti di CO ₂ , profondità del giacimento, potenziale di CBM, presenza di infrastrutture e servizi
Capacità di contenimento	devono essere presenti idonee condizioni di contenimento e di <i>trapping</i>	tipo e spessore del <i>cap rock</i> , idrologia, faglie
Presenza di risorse naturali	le risorse presenti non devono essere compromesse	ubicazione di georisorse (petrolio, gas, carbone) e/o di risorse naturali (falde acquifere, parchi)

Attribuendo dei punteggi compresi tra 0-1 (0 = peggiore, 1 = migliore) ad ognuno dei 5 fattori descritti in Tab. III.1 è possibile descrivere quantitativamente i potenziali siti di iniezione/stoccaggio all'interno di un bacino. Per realizzare una classifica di scelta, Bradshaw et al., 2002 propone di calcolare un *Chance Factor (CF)* moltiplicando tra loro i punteggi di ciascun fattore: maggiore risulterà il valore del CF, maggiore sarà la probabilità di successo tecnico e commerciale del progetto.

In bibliografia sono presenti un elevato numero di studi relativi alla valutazione di bacini di stoccaggio realizzati attraverso l'approccio descritto; per maggiori dettagli si rimanda a Spencer 2004; Rigg et al., 2005; Gibson-Poole and Svendsen 2005; Patchett, 2006; Kalinowski, 2006; White, 2007; Varma et al., 2007.

III.1.1.4 Caratterizzazione del sito di iniezione e di stoccaggio

Per la descrizione delle più comuni tecniche per la caratterizzazione di dettaglio del sito di stoccaggio e di quelle utilizzate per i fini del presente progetto di ricerca si rimanda al Capitolo IV.

III.2 Il Bacino Carbonifero del Sulcis

Nel campo dell'ingegneria ambientale, la conoscenza degli aspetti geografici, geologici, nonché di quelli politici e sociali del territorio in studio è da considerarsi la base da cui partire per lo sviluppo di un qualunque progetto. Per questo motivo, nelle pagine che seguono, verranno delineate le principali caratteristiche dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis, così da costituire l'inquadramento per l'esposizione dei successivi *step* della ricerca.

III.2.1 Inquadramento geografico

Il Bacino Carbonifero del Sulcis occupa un'area della Sardegna Sud-Occidentale che si sviluppa con andamento pressoché meridiano fra l'insenatura di Fontanamare a Nord ed il Golfo di Palmas a Sud; verso Est il limite del Bacino è dato dagli affioramenti Paleozoici, mentre ad Ovest è costituito dalla linea di costa (Fig. III.5).

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

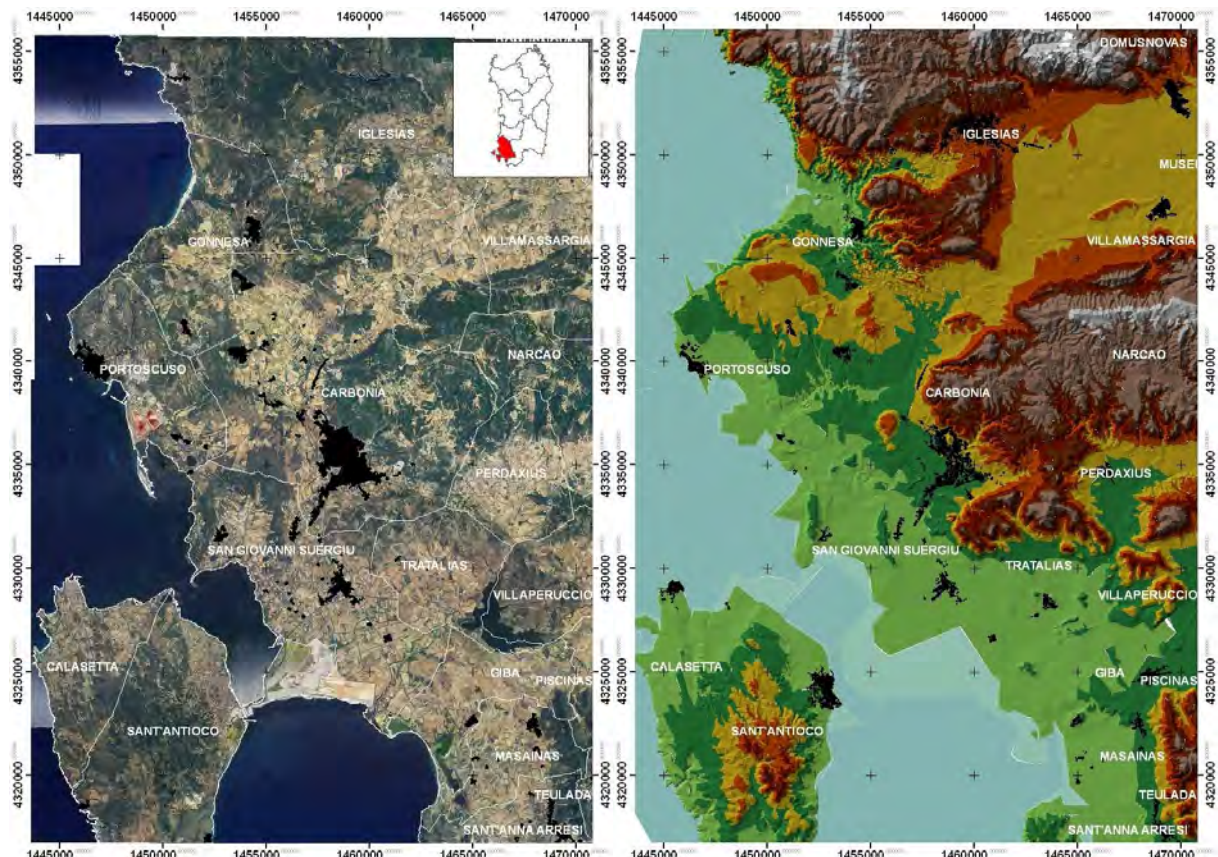


Fig. III.5 Inquadramento dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis

Fig. III.6 Modello digitale (DTM) dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis

L'estensione superficiale del bacino così delimitato è stimata in circa 200 Km² ed interessa topograficamente parte del 1° Quadrante del Foglio 232 Isola di S.Pietro ed i Quadranti III e IV del Foglio 233 Iglesias della Carta d'Italia in scala 1:100.000. Con le sue più di 1.5 Gt di riserve stimate, il Bacino Carbonifero del Sulcis rappresenta la più grande riserva di carbone in Italia ed una delle maggiori in Europa (Fadda A. et al., 1994). Dal 2006, ogni anno circa 1.5 Mt di carbone (costituito da una miscela di Sulcis e di carboni stranieri) alimenta la centrale termoelettrica ENEL "Grazia Deledda" (~600 MW) producendo 4.0 Mt di CO₂ e circa 500,000 t di ceneri.

Dal punto di vista cartografico tali aree sono inquadrate all'interno delle tavolette della carta IGM in scala 1:25.000 denominate rispettivamente: I° NE Nebida, I° SE Portoscuso, II° NE Calasetta, IV° NO Iglesias, IV° SO Cortoghiana, III° NO Carbonia, III° SO Golfo di Palmas; mentre, riferendosi alla Carta Tecnica della Regione Sardegna alla scala 1:10.000, essa resta individuata all'interno dei fogli 555 - Iglesias e 564 - Carbonia. Dal punto di vista

amministrativo l'area così individuata rientra nelle pertinenze dei territori dei comuni di Carbonia, Gonnese, Portoscuso e S.Giovanni Suergiu.

All'interno dell'area in studio sono presenti 3 centri urbani maggiori (ovvero Carbonia, Iglesias e Sant'Antioco), 12 cittadine e 8 paesi dove, secondo gli ultimi dati pubblicati demografici, risiedono stabilmente 129,840 persone con una densità di 89 abitanti/km² (ISTAT, 2011).

III.2.2 Inquadramento morfologico

La morfologia della regione (Fig. III.6, Fig. III.7) è caratterizzata dalla presenza della copertura vulcanica di natura prevalentemente ignimbratica che mostra una giacitura generalmente tabulare sbandata verso SO con una pendenza media dell'8-10%.

Su tali espandimenti ignimbratici hanno operato sia gli agenti esogeni (precipitazioni, venti, irraggiamento solare) che hanno determinato un modellamento dei rilievi presenti, sia i processi endogeni che hanno determinato le principali strutture NS e EO.



Fig. III.7 Ricostruzione 3D dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis

In queste profonde incisioni e, soprattutto, negli acrocori formati in corrispondenza degli alti strutturali del Monte Sinni e del Monte Sirai, vengono messe a nudo le successioni di episodi ignimbrici stratoidi che danno luogo ad una evidente gradonatura, dovuta alla differente competenza dei vari livelli di ogni singolo evento.

La fascia costiera a sud di Portoscuso-Portovesme mostra una morfologia piana dovuta all'accumulo di sedimenti recenti quali limi e sabbie. Tale area, seppure attualmente sede di un imponente polo industriale, mostra ancora caratteristiche paludose; analoga situazione si osserva nell'area a sud di Matzaccara.

A sud della città di Carbonia, sulle ignimbrite tabulari, giacciono le vulcaniti di natura andesitica caratterizzate da corpi lavici a forma di cupole che creano una morfologia più accidentata di tipo montuoso-collinare.

III.2.3 Inquadramento climatico

Il clima esercita un'importante influenza su di un grande numero di fattori ambientali, Per quanto concerne la temperatura, il Bacino Carbonifero del Sulcis è interessato dall'isoterma annua dei 17.5°C; il mese più freddo risulta essere Gennaio con temperature medie intorno ai 10°C, mentre in Agosto si registrano le temperature medie più elevate con 25°C.

L'anno idrologico comincia nei mesi di Settembre-Ottobre con deboli precipitazioni che iniziano in maniera graduale fino a raggiungere i valori massimi tra i mesi di Dicembre e Gennaio, per poi diminuire gradualmente fino ai mesi estivi caratterizzati, talvolta, dalla pressoché totale assenza di precipitazioni. Il valore medio annuo delle precipitazioni si aggira intorno ai 600mm ed aumenta con l'altitudine.

Al contrario delle precipitazioni, i venti hanno una distribuzione molto più regolare: essi sono legati alla circolazione troposferica nel Mediterraneo Occidentale le cui linee di corrente indicano una zona di convergenza nel mese di Gennaio, con prevalenza di venti da O-SO.

Sulla base dei dati soprariportati ed utilizzando il metodo di classificazione basato sull'indice di aridità congiuntamente ai valori medi di precipitazione e temperature (Pinna, 1971), il clima dell'area in studio può essere classificato come *Subtropicale*.

III.2.4 Inquadramento geologico-strutturale

In Fig. III.8 è riportato un mosaico della cartografia geologica di Assorgia et al., 1993; Carbosulcis, 1990; Tocco et al., 2008 dell'area in esame.

In Carbosulcis, 1990 viene indicato che una sezione stratigrafica generale della zona coperta dall'eruttivo, mostra le seguenti unità litologiche principali (elencate dal basso verso l'alto):

- basamento paleozoico scistoso in trasgressione;
- puddinga basale di 1.5÷2 metri fortemente cementata con ciottoli di calcare mesozoico, quarzo, scisto;
- calcari a miliolidi con potenza da 4 a 25 m;
- formazione carbonifera (formata da alternanze di Calcari, Calcari marnosi e Marne, Argille, Scisti e Carbone) con potenze complessive da 15 a 140 m;
- arenarie intercalate ad argille, talora inferiormente tendenti a resti vegetali, dette "Arenarie Produttive", e superiormente senza fossili dette "Arenarie Sterili";
- alternanze di Conglomerati e Argille con potenze di 25÷30 m;
- vulcaniti del Complesso Trachitico.

Dal punto di vista strutturale, l'area risulta interessata da una serie di fratture a carattere regionale con direzione prevalente NO-SE, NE-SO e subordinatamente E-O ricollegabili agli eventi tettonici che hanno interessato la Sardegna meridionale a partire dal Miocene e fino al Quaternario. Per effetto di questi sistemi di fratture il giacimento risulta strutturato in blocchi indipendenti sia dal punto di vista morfologico che da quello giacimentologico. Questo aspetto, unitamente alle condizioni di variabilità cui è stato sottoposto l'ambiente genetico, ha determinato ciò che Carta et al., 1974 definiscono *"un carbone le cui caratteristiche variano oltre che da uno strato all'altro, da zona a zona, e particolarmente procedendo da Nord a Sud"*.

Gli studi bibliografici disponibili (Valera, 1966; Diana G.F., 1985), individuano un complesso campo di frattura, nel quale sono stati individuati 13 elementi strutturali principali cui è collegata una fitta popolazione di fratture secondarie (Fig. III.9):

- **linea di Matoppa** con direzione E-O. Nella zona di Masua, coincide con l'incisione del canale di Matoppa. La sua prosecuzione orientale si indebolisce nel settore settentrionale di Monte S.Pietro (661 m), oltre il quale esce dalla base topografica;
- **linea di Nebida** con direzione N-NNO/S-SSE. Proviene dalla valle di Acquaresi e giunge fino alla zona di Monte Prelau, a NNO di Gonnese;
- **linea di Fontanamare**, parallela alla precedente. Da Fontanamare scende fino a Serra Pirastu (110 m) a ovest di Gonnese. La prosecuzione meridionale di questa frattura non è molto chiara, anche se è certo, sulla base di altri studi condotti in precedenza, che essa continui in direzione per parecchi km. La prosecuzione verso N coincide con l'andamento della costa;
- **linea di Gonnese**, con direzione ENE-OSO;
- **linea di S. Giovanni**, con direzione circa NE-SO. Delimita a settentrione il Monte S.Giovanni. Il suo estremo NE si perde nella zona delle discariche di Monteponi;
- **linea Monte Scorra I**, con direzione E-O. Dalla zona di Campumari, giunge fino a Campo Pisano. Il suo estremo occidentale si perde sotto il lembo post-paleozoico di Campumari, che non ne viene dislocato; sulla costa ad ovest di Campumari, si osservano numerose zone di frizione nelle rocce paleozoiche, ma una loro correlazione con la frattura descritta è alquanto problematica. Si deve inoltre tener presente la probabilità che essa venga spostata dalla linea di Nebida. Le soluzioni di continuità sono dovute alla zona delle discariche di Monteponi, e ad un tratto non chiaro negli scisti della Valle di Iglesias;
- **linea di Monte Scorra II**, vicariante della precedente, con percorso tendenzialmente ONO-ESE. È limitata al settore occidentale dell'area in esame;
- **linea della Gran Sorgente**, con direzione N-S. Nel settore meridionale, si arresta contro la linea di S.Giovanni. In questa zona, inoltre, presenta una biforcazione, peraltro non del tutto chiara;
- **linea S.Giorgio**, con direzione ONO-ESE. Dalla zona di S.Giovaneddu, giunge fino alla miniera di S.Giorgio;
- **linea di Palmari**, con direzione ENE-OSO, ripetutamente dislocata, che va da Iglesias a Monteponi;

- **linea Canonica**, con direzione NO-SE. Provenendo dalla valle del R.Canonica, si perde sotto le alluvioni del Cixerri a est di Campo Pisano;
- **linea di Funtana Perda**, da Campo Pisano verso sud; e
- **linea del Marganai**, che da Iglesias raggiunge la valle del Corongiu.

Le zone di frattura, essendo zone di estrema debolezza, influenzano strettamente gli schemi di drenaggio superficiale e profondo, dipendente dall'assorbimento selettivo esercitato, nei confronti di acque superficiale, dalle zone di breccia o comunque dalle discontinuità collegate con le linee di frattura di qualsiasi genere, siano esse faglie o semplici fratture senza spostamento.

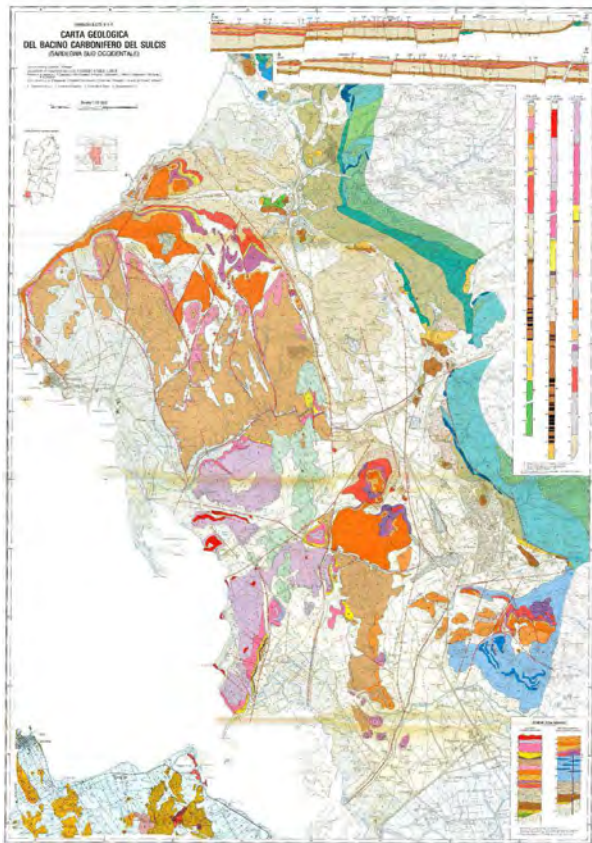


Fig. III.8 Mosaico della cartografia geologica dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis (Assorgia et al., 1993; Carbosulcis, 1990; Tocco et al., 2008)

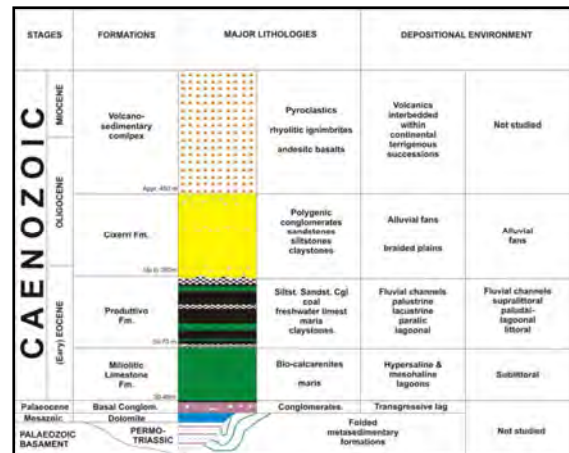


Fig. III.9 Stratigrafia sintetica del Bacino Carbonifero del Sulcis (da Carbosulcis, 1990)

La presenza di queste fratture nel territorio è, come già evidenziato, la testimonianza più palese degli sconvolgimenti tettonici a cui quest'area è stata soggetta nel corso delle ere

geologiche. Tali linee strutturali, com'è ovvio, possono rappresentare delle zone di debolezza che potrebbero dare luogo a fenomeni di risalita e/o migrazione incontrollata della CO₂. Per questo motivo la corretta modellizzazione dell'andamento strutturale rappresenta un requisito fondamentale per l'individuazione delle aree idonee (in termini di permeabilità e di compattezza) ad essere utilizzate come serbatoi per la CO₂ e per la progettazione della più efficiente rete di monitoraggio.

III.2.5 Inquadramento giacimentologico

Un qualunque giacimento minerario, e in special modo quelli carboniferi, è inserito in contesti geologici spesso molto complessi, la cui esatta conoscenza diventa assolutamente necessaria per differenti ordini di motivazioni. A partire da quelle legate ad uno sfruttamento economico fino a quelle, come in questo caso, legate all'individuazione all'interno del corpo minerario, dell'esistenza di particolari condizioni geologiche, mineralogiche e/o strutturali.

In particolare, lo sfruttamento del corpo minerario del giacimento carbonifero sulcitano per gli scopi della ricerca, non può prescindere dall'analisi di alcune problematiche legate prevalentemente a:

- **condizioni petrogenetiche** che ne hanno determinato un'elevato contenuto in zolfo; e
- **condizioni strutturali**, testimoniate dalla presenza di un vasto e complesso campo di fatturazioni, che hanno prodotto una suddivisione dell'intera formazione mineralizzata in blocchi fratturati, rigettati e piegati (Fig. III.10).

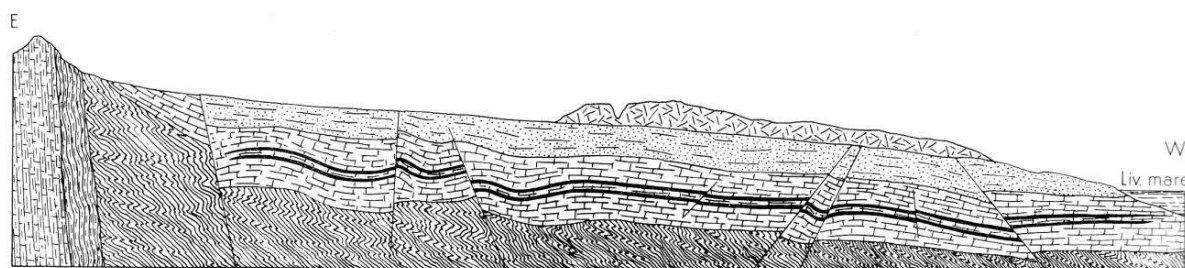


Fig. III.10 Ricostruzione schematica della giacitura del giacimento carbonifero del Sulcis (Cavinato, 1964)

Tale corpo minerario, ospitato in una sequenza sedimentaria (Paleocene sup.-Oligocene) trasgressiva su terreni mesozoici e chiusa al tetto da una sequenza vulcanica riolitico-ignimbratica (Miocene), mostra una potenza da 40 a 100 m ed è costituito da livelli di carbone raggruppabili in diversi fasci, intercalati in una successione arenaceo-argilloso-marnosa e calcarea (Palocene sup.-Eocene inf.) (Carbosulcis, 1990).

Il deposito carbonifero mostra una generale giacitura con immersione verso S-SO (con una pendenza media del 10% e profondità crescenti verso il mare di Portovesme a partire da un minimo di 250 m dalla superficie), affiorando in modo discontinuo nel settore N-E del bacino e approfondendosi verso SO; in prossimità della costa, nei pressi di Portovesme, è stato incontrato dai sondaggi ad oltre 700m sotto il livello del mare.

Il corpo minerario risulta interessato da una serie di fratture a carattere regionale con direzione prevalente NO-SE, NE-SO e subordinatamente E-O ricollegabili agli eventi tettonici che hanno interessato la Sardegna meridionale a partire dal Miocene e fino al Quaternario. Per effetto di questi sistemi di fratture il giacimento risulta strutturato in blocchi a diversa quota, con generale approfondimento verso O.

Il modello genetico, comunemente accettato, prevede la formazione del deposito sulcitano attraverso le seguenti fasi (Carbosulcis, 1990):

- dopo una fase continentale in clima arido, caratterizzata dall'accumulo di sedimenti clastici (Permo-Trias) si ha l'ingressione del mare mesozoico con deposizione di orizzonti carbonatici. Segue una fase di continentalità;
- nel Paleocene sup. si ha un'ingressione marina su un paesaggio tettonizzato ed inciso dall'erosione, costituito dal basamento paleozoico pre-ercinico e da quelli carbonatici triassico-giurassici;
- l'invasione marina paleocenica, caratterizzata inizialmente da condizioni ottimali di salinità e ossigenazione, tende a formare golfi ed insenature protette che, con l'instaurarsi del regime regressivo a partire dall'Ilerdiano sup., finiscono per assumere condizioni euxiniche ed ipoaline, trasformandosi poi in paludi e lagune;
- per una rottura di equilibrio, dalle foreste costiere presenti nelle zone bordiere o nelle aree già emerse giungono su questi ambienti detriti vegetali (soprattutto foglie,

- rami, spore, pollini) che danno luogo a spessi depositi di sostanza organica, che si vanno ad accumulare nel bacino subsidente;
- con il procedere della fase erosiva legata ad una tettonica attiva, arrivano dal continente gli apporti dapprima colloidali e microdetritici (argilliti più o meno carboniose, talora siltose) ed infine francamente detritici (arenarie e microconglomerati), che tendono a colmare le lagune e le depressioni morfologiche che si vanno formando;
 - la subsidenza sempre attiva favorisce l'ingessione di lingue marine entro le zone sempre più depresse che si vanno popolando di microfauna a Miliolidae. Questi livelli si interdigitano più volte entro depositi continentali ricchi in sostanza vegetale;
 - nelle aree costiere si instaurano le condizioni più diverse, dipendenti dalla maggiore o minore apertura verso il mare e dall'arrivo o meno di colloidali insieme a nuove soluzioni ioniche;
 - dove la vicinanza al mare aperto è più prossima e l'arrivo di detriti minore o nullo, si hanno acque limpide nelle quali riprendono sviluppo le popolazioni oligotipiche. Dove invece si hanno lagune chiuse, isolate dal mare da lingue sabbiose e con apporti esclusivamente continentali di tipo misto, ionico e colloidale, si hanno sedimenti carbonatico-argillosi, ovviamente, secondo il prevalere dell'uno o dell'altra componente sono più o meno marnosi con tendenza verso l'alto al prevalere della frazione carbonatica;
 - per una successiva rottura di equilibrio si ripetono le stesse condizioni paleogeografiche ed il ciclo, chiusosi con calcari debolmente marnosi, riprende con sostanze vegetali accompagnate e seguite da detriti finissimi e colloidali; e
 - con l'esaurimento di tre cicli più o meno completi del tipo descritto si chiude, nel Sulcis, il periodo caratterizzato dalla successione litorale-paralica e ne inizia uno decisamente continentale, che dà luogo alla potente Formazione del Cixerri che costituisce la copertura del corpo minerario.

III.2.6 Il carbone "Sulcis"

Il carbone Sulcis è classificato come sub-bituminoso B/A (ASTM) o *glanzbraunkohle* (DIN)19, al limite delle ligniti picee (Agus et al., 1986). Macroscopicamente il carbone Sulcis si presenta di colore nero brillante con intercalazioni di strati e lenti a lucentezza variabile (Fig. III.11); manifesta spesso intensi fenomeni di fratturazione secondo piani di clivaggio ortogonali tra loro e lungo i quali si osservano sottili scaglie di natura carbonatica (Agus et al., 1989).

Per ciò che riguarda le altre fasi minerali presenti, Agus et al., 1986 e Agus et al., 1989 riporta la presenza pressoché costante, assieme ad un abbondante fase carbonatica, di Pirite.

Le caratteristiche relative al carbone Sulcis assieme ai risultati degli studi di caratterizzazione realizzati per i fini della presente ricerca saranno riportate in dettaglio nel Capitolo V.



Fig. III.11 Campione di carbone "Sulcis" cernito

III.2.7 Inquadramento paesaggistico

Dal punto di vista paesaggistico, l'area giace all'interno della regione del Sulcis-Iglesiente. La regione del Sulcis è delimitata da limiti geografici abbastanza precisi: a Nord-Est confina con il Campidano, a Nord-Ovest con la depressione fluviale Flumentepido-Cixerri (che lo distingue dall'Iglesiente) ad Est la dorsale montana che va dal Monte Arcosu al Capo Spartivento; a Sud-Ovest la regione si affaccia con una lunga costa articolata sul mare che bagna le isole di S.Pietro e S.Antioco che hanno gli stessi lineamenti morfologici del Basso

Sulcis. Tale zona rappresenta un'area con un elevato valore sociale e culturale per la popolazione dell'intera regione.

La vasta regione montuosa dell'Iglesiente ha una forma pressochè triangolare, con limiti orografici piuttosto precisi: la stretta base è costituita dalla depressione del Cixerri, che si prolunga ad occidente con la valle del Flumentepido, mentre gli altri lati sono rappresentati dalla costa e dal margine occidentale del Campidano, che si congiunge al vertice di Capo Frasca nel golfo di Oristano. Tra il mare e la superficie piatta del Campidano si stende un massiccio montuoso vasto e complesso ma abbastanza omogeneo; la costa è, invece, caratterizzata da scogliere e spiagge estese tra cui spicca Piscinas, con le sue famose dune di sabbia, o l'insenatura di Masua che guarda il faraglione calcareo di Pan di Zucchero. Sono però le numerose aree minerarie che caratterizzano il paesaggio e che oggi fanno parte del Parco Geominerario della Sardegna: caratteristici i villaggi minerari di Monteponi, S.Giovanni, Campo Pisano, Nebida e Masua costruiti fin dal XIX secolo per sfruttare le risorse minerarie del bacino metallifero (prevalentemente coltivazioni di piombo e zinco), che conservano ancora oggi i resti dell'attività estrattiva. La storia dell'uomo è testimoniata da numerose emergenze archeologiche storico-artistiche come il nuraghe *Domu de s'orcu* di Domusnovas, il tempio punico-romano di *Antas*, le architetture medievali e tardogotiche di Iglesias.

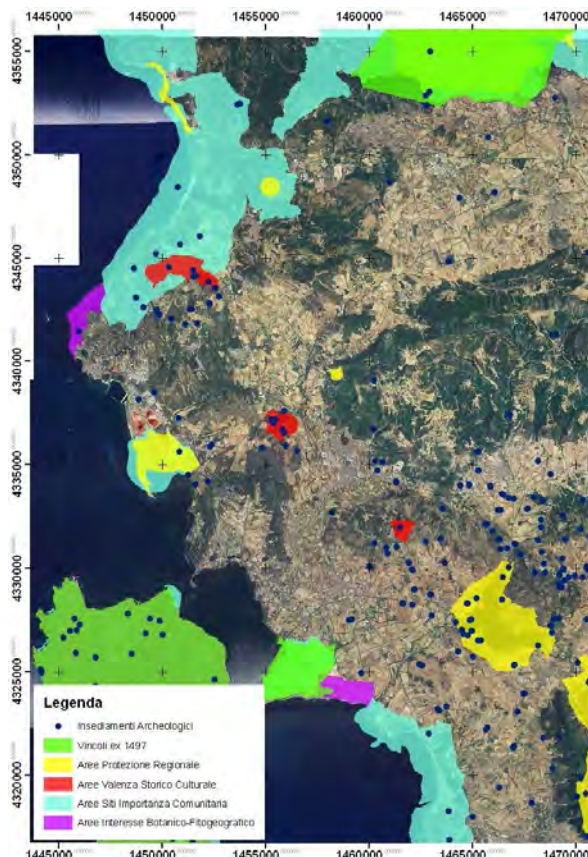


Fig. III.12 Rappresentazione delle aree sottoposte a tutela ricadenti all'interno del Bacino carbonifero del Sulcis

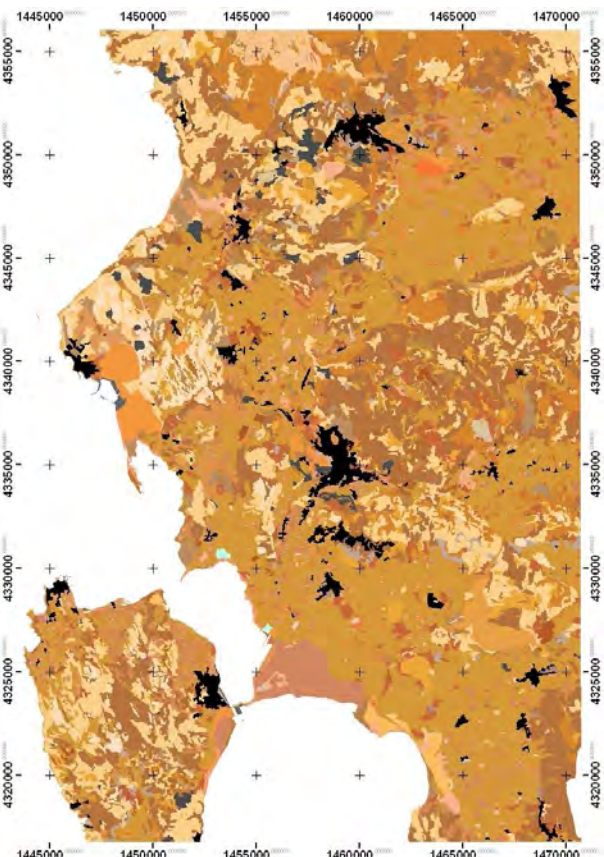


Fig. III.13 Uso del Suolo (fonte: RAS, 2008)

Il territorio, frequentato fin dall'epoca preistorica per la ricchezza dei giacimenti minerali, è caratterizzato da una ricca vegetazione di macchia mediterranea. Gli antichi centri di origine agricola (flurriadoxius) o pastorale (medaus) sono frequenti in tutto l'areale. Le ricchezze archeologiche sono numerose: si ricorda la necropoli a Domus de Janas di Montessu, gli insediamenti fenicio-punici di Bithia, Monte Sirai e Sulci, il complesso culturale di Sant'Antioco. Completano il quadro delle attrattive culturali le chiesette di Perdaxius e di Nuxis, la cattedrale di Tratalias e di Sant'Antioco (Fig. III.12).

Il sistema urbano del Sulcis-Iglesiente è individuato dal caratteristico edificato sparso che contraddistingue il tipo di popolamento delle campagne risalente alla fine del '700 ed a vocazione pastorale ed agricola.

Oltre agli elementi di particolare pregio storico già elencati, assume particolare rilevanza il bene costituito dalla fascia costiera nel suo insieme. Questa, pur essendo composta da

elementi appartenenti a diverse specifiche categorie di beni (le dune, le falesie, gli stagni, i promontori ecc.) costituisce nel suo insieme una risorsa paesaggistica di rilevante valore: non solo per il pregio (a volte eccezionale) delle sue singole parti, ma per la superiore, eccezionale qualità che la loro composizione determina.

La tutela di queste ricchezze storiche e naturali deve rappresentare una priorità nei confronti di qualunque progetto che possa produrre, all'interno di questa zona, qualsiasi tipo di impatto.

III.2.8 Inquadramento economico

Dal punto di vista produttivo, l'area in esame è stata sede di importanti attività estrattive che per decenni hanno costituito il motore dell'economia del Sulcis stimolando sia processi di popolamento sia le attività di filiera e di indotto del settore minerario. Di tutte le attività minerarie, ad oggi, all'interno del territorio in esame risulta attiva solamente la concessione mineraria di Nuraxi Figus (di proprietà della Società Carbosulcis S.p.A.) per l'estrazione di carbone.

Sant'Antioco, Carbonia, Gonnese, Portoscuso e San Giovanni Suergiu sono i comuni riguardati direttamente dalle alterne vicende del settore industriale sulcitano. Il Sulcis-Iglesiente ha subito, a partire dalla fine degli anni '70, un forte processo di deindustrializzazione che ha prevalentemente interessato il comparto minerario e metallurgico, con conseguente significativa diminuzione del numero degli occupati. Tuttavia l'area conserva una specializzazione relativa dell'attività industriale, come testimoniano i dati più recenti raccolti in occasione dell'ultimo Censimento dell'industria e dei servizi. All'interno dell'area di pertinenza del comune di Portoscuso è presente l'insediamento industriale di Portovesme, sede di alcune delle più importanti e rappresentative realtà industriali di tutto il panorama nazionale (Fig. III.14, Fig. III.15). A tale proposito, in Tab. III.2 vengono riportati i dati ISTAT, 2011 e dell'*European Pollutant Release and Transportation Register* (EPRTR, 2011) relativi alle unità industriali presenti all'interno del territorio del Sulcis.

Tab. III.2 Principali impianti industriali presenti all'interno del Sulcis (ISTAT, 2011; EPRT, 2011)

Impianto		Emissioni CO ₂ [Mt/anno]	Limite CO ₂ [Mt/anno]	Differenza [Mt/anno]
Centrale ENEL "Grazia Deledda"	Unità SU3 (240 MW)	1.74	0.17	1.57
	Unità CFBC (360 MW)	2.35	1.27	1.08
	Unità NS (700 MW)*	4.00*	1.30	2.70*
Euroallumina & Alcoa	750 kt/anno di Allumina 130 kt/anno di Alluminio	0.86		
ENI Risorse	360 kt/anno di H ₂ SO ₄ 130 kt/anno di Pb 170 kt/anno di Zn	0.14		

* l'Unità NS dovrebbe entrare in funzione tra il 2012 ed il 2013 per questo motivo i dati relativi alle prestazioni possono essere solamente stimati

Nei centri maggiori con buona presenza delle attività industriali e di servizio - Carbonia, Portoscuso, Carloforte - l'incidenza dell'occupazione agricola può dirsi bassa, mentre negli altri, l'economia fa molto affidamento sul settore primario (Fig. III.13). I seminativi, per quanto riguarda l'utilizzo delle superfici, occupano circa il 50% delle superfici coltivate. Vi sono alcuni centri in cui tale destinazione d'uso assorbe quasi integralmente le superfici utilizzate. Tra questi Carloforte, San Giovanni Suergiu. La destinazione a prato e pascolo assume particolare rilevanza nei Comuni di Gonnese e Carbonia. Il settore zootecnico sta lentamente superando, anche nell'area in esame, una delle crisi sanitarie più difficili degli ultimi anni, per cui sia il numero delle aziende che quello dei capi si è notevolmente ridimensionato. Il settore ovino è quello che ha il maggior peso, il comune di Carbonia alla data del Censimento dell'Agricoltura (2000) disponeva di più di 15.000 capi.

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

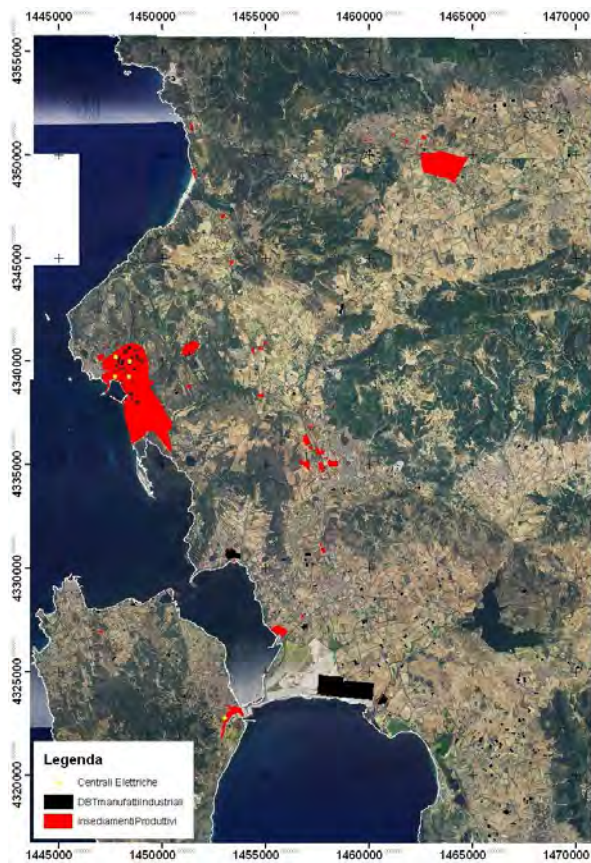


Fig. III.14 Aree industriali ricadenti all'interno del Bacino Carbonifero del Sulcis



Fig. III.15 Dettaglio delle aree industriali del complesso Portoscuso-Portovesme

III.3 Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis

Le condizioni nelle quali ricorre il giacimento carbonifero del Sulcis, che sono state richiamate nei precedenti paragrafi, rappresentano per alcuni versi una situazione problematica per la scelta del sito ottimale per l'impostazione di un progetto di CO₂-ECMB. Da un lato le caratteristiche geologiche, tettoniche e strutturali del corpo carbonifero e delle formazioni incassanti, dall'altro l'esistenza di vincoli antropici e paesaggistici, obbligano ad una attenta valutazione di tutte le componenti geologiche, ambientali e sociali affinché possa essere garantito il giusto compromesso tra fattibilità, economicità e sostenibilità ambientale del progetto di stoccaggio.

Nei successivi paragrafi verranno presentati i dettagli relativi al processo decisionale utilizzato, agli strumenti operativi sviluppati ed i risultati che hanno consentito una valutazione preliminare dell'idoneità del Sulcis per un eventuale progetto di CO₂-ECBM

(denominata *Su.S.E., Sulcis Suitability Evaluation*) e l'individuazione delle più idonee aree di iniezione/stoccaggio in cui concentrare i successivi studi di caratterizzazione di dettaglio.

III.3.1 Materiali e metodi

Il problema dell'individuazione dei siti potenzialmente idonei per la realizzazione di un sistema CO₂-ECBM all'interno dell'area del Bacino Carbonifero del Sulcis, ha richiesto la realizzazione di un processo decisionale basato sulla valutazione multicriteria di un elevato numero di parametri geologici, ambientali e politici estremamente eterogenei tra loro. Questo aspetto ha sconsigliato il ricorso ad una procedura valutativa che fosse basata esclusivamente sulla capacità discrezionale dell'analista, suggerendo invece il ricorso ad un sistema informatico intelligente opportunamente progettato ed addestrato per fornire il necessario supporto nel processo decisionale. Le esperienze condotte a livello internazionale sull'utilizzo dei Sistemi di Supporto alle Decisioni (DSS) nei differenti campi delle scienze ambientali hanno dimostrato le caratteristiche del loro successo:

- facilità d'uso anche da parte di classi di utenti sprovvisti di un know-how specifico;
- miglioramento della tempistica necessaria per la realizzazione di processi decisionali complessi; e
- possibilità di implementare l'utilizzo di modelli e di strumenti per l'analisi dei dati.

Considerata la natura dei dati che il sistema avrebbe dovuto immagazzinare, gestire ed analizzare (ovvero, dati spaziali georeferenziati), l'idea di sviluppare un DSS su di una base GIS si è dimostrata la scelta ottimale.

Il percorso realizzativo che ha condotto a questo tipo di valutazione può essere schematizzato nei seguenti punti:

- individuazione di una serie di criteri su cui basare il processo decisionale relativo all'idoneità/non idoneità del territorio del Sulcis;
- raccolta dei dati disponibili;
- elaborazione di modelli spaziali per la previsione della variabilità delle caratteristiche geologiche del giacimento carbonifero;
- *processing* dei dati disponibili per ottenere delle carte tematiche di idoneità relativa a ciascun criterio decisionale;

- definizione di una procedura per la determinazione dell'influenza dei diversi criteri sull'intero processo decisionale; e
- elaborazione della carta tematica di Su.S.E.

III.3.1.1 Proposta di procedura per lo screening e di ranking di potenziali siti di iniezione/stoccaggio nel Bacino Carbonifero del Sulcis

Il processo decisionale necessario per determinare il sito di iniezione e di stoccaggio della CO₂ richiede la valutazione di un vasto numero di parametri: in particolare devono essere considerati tutti quegli aspetti che possono influenzare la fattibilità, l'economicità e la sostenibilità dell'impresa. Poiché il processo di valutazione tende a risentire dell'ambientazione del sito in esame, diventa impensabile riuscire a definire una metodologia *standard* che, senza i necessari adattamenti, possa valere in assoluto per la valutazione di prefattibilità di ogni progetto di CO₂-ECBM in qualunque ambientazione.

Per questo motivo, tenendo conto degli studi compiuti di Bachu, 2003 presentati nel Paragrafo III.1.1 (cfr. Fig. III.4), in Tab. III.3 è riportata la scala dei criteri sviluppata durante il lavoro di ricerca e finalizzata alla valutazione di idoneità del Bacino Carbonifero del Sulcis per l'iniezione e lo stoccaggio geologico della CO₂. Analogamente a quanto proposto da Bachu (CO2CRC, 2008), i criteri proposti prendono in considerazione tutti quei parametri che possono influenzare la capacità di *storage*, la fattibilità tecnico-economica e la sicurezza del contenimento, ma nel contempo, vengono raggruppati secondo tre macrosettori:

- **Criteri Geologici**, legati esclusivamente alle caratteristiche intrinseche del deposito carbonifero e del carbone e che quantificano la **fattibilità tecnica e le probabilità di successo del progetto**;
- **Criteri Ambientali**, legati alla valutazione delle matrici ambientali del territorio su cui il progetto avrà degli impatti e che quantificano la sua **sostenibilità ambientale**; e
- **Criteri Economici**, legati agli aspetti che quantificano l'**economicità del progetto**.

Come previsto dalla scala di valutazione di Bachu, 2003, anche in questo caso ai singoli criteri viene attribuita una valutazione in scala 1÷5 in cui il valore 1 rappresenta la non-fattibilità, mentre il valore 5 esprime la scelta ottimale.

Tab. III.3 Scala di valutazione e di ranking per potenziali siti di CO₂-ECBM nel Sulcis (Mazzella et al., 2012)

Criteri		1	2	3	4	5
Criteri Geologici	profondità del "Produttivo" [m]	< -300		-300÷-600		> -600
	potenza del "Produttivo" [m]	< -25	25÷-50	50÷-100	100÷-200	> 200
	contenuto di CBM [cm ³ /g]		< 10	10÷15	> 15	
	contenuto di S [%]	> 7%		6% ÷ 7%		< 6%
	distanza dalle faglie [m]	< -50		50÷100		> 100
	Idrogeologia (permeabilità)	alta	media		scarsa	impermeabile
	geologia	depositi sciolti (sabbia e ghiaia)	rocce alterate	rocce sedimentarie	rocce vulcaniche	rocce metamorfiche
	geotermia	aree a anomalia termica positiva	aree a trattenimento di umidità	aree a debole anomalia termica positiva		altre aree
Criteri Ambientali	uso del suolo	aree edificate	frutteti, oliveti, vigneti, aree agroforestali	boschi, pascoli	prati naturali e/o artificiali	gariga e macchia mediterranea
	distanza dalle acque superficiali [m]	< 50	50÷100	100÷200		> 200
	distanza da aree protette [m]	< 100		100÷500		> 500
	distanza dagli insediamenti [m]	< 100		100÷500		> 500
Criteri Economici	quota [m]	> 500	500÷300	300÷150	150÷50	50÷0
	pendenza [%]	90÷45	45÷30	30÷15	30÷15	15÷0
	distanza dalla rete stradale [m]	< 50		> 500		50÷500

III.3.1.2 Raccolta dei dati disponibili

Un approfondito lavoro di ricerca bibliografica ha consentito di reperire tutta la cartografia ed i dati disponibili, classificarli, digitalizzarli e georeferenziarli nel sistema di

riferimento Gauss-Boaga Roma 40. A tale proposito sono state realizzati opportuni strumenti di discretizzazione dei dati cartografici disponibili (Mazzella Al. et al., 2009).

I dati relativi alla geomorfologia ed alle componenti ambientali e sociali dell'area in studio, necessari per l'elaborazione dei successivi *step* della ricerca, provengono principalmente dalla banca dati della Regione Autonoma della Sardegna (RAS), dagli archivi del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari (DIGITA) oltrechè da un vasto numero di pubblicazioni scientifiche sull'area.

III.3.1.3 Elaborazione di modelli per la definizione di profondità, potenza e tenori di zolfo del deposito carbonifero

Non essendo disponibile un valido modello giacimentologico del "Produttivo", necessario per la definizione di criteri di elevata importanza ai fini dell'analisi in esecuzione (quali profondità e potenza del giacimento, caratteristiche intrinseche del carbone), si è resa necessaria la realizzazione di un modello 3D del giacimento minerario all'interno dell'area in studio.

In particolare, la modellizzazione del giacimento è stata ottenuta utilizzando come dati di partenza i dati *logs* dei sondaggi effettuati negli ultimi 30 anni dalla Società Carbosulcis, il modello strutturale elaborato sulla base dell'analisi della cartografia geologica e della copertura aerofotogrammetrica dell'area, oltrechè dei dati presenti relativi alle caratteristiche del giacimento stesso nella zona mineraria di Seruci e Nuraxi Figus (Agus M., et al.,1989).

In Fig. III.16, Fig. III.17, Fig. III.18 e Fig. III.19 sono riportati alcuni dei risultati relativi alla modellizzazione condotta; per quanto concerne la descrizione dei dati di partenza, delle procedure di modellizzazione sviluppate e la discussione dei risultati si rimanda ai lavori pubblicati nel corso del lavoro di ricerca (cfr. Mazzella Al., 2009; Mazzella Al. et al., 2010).

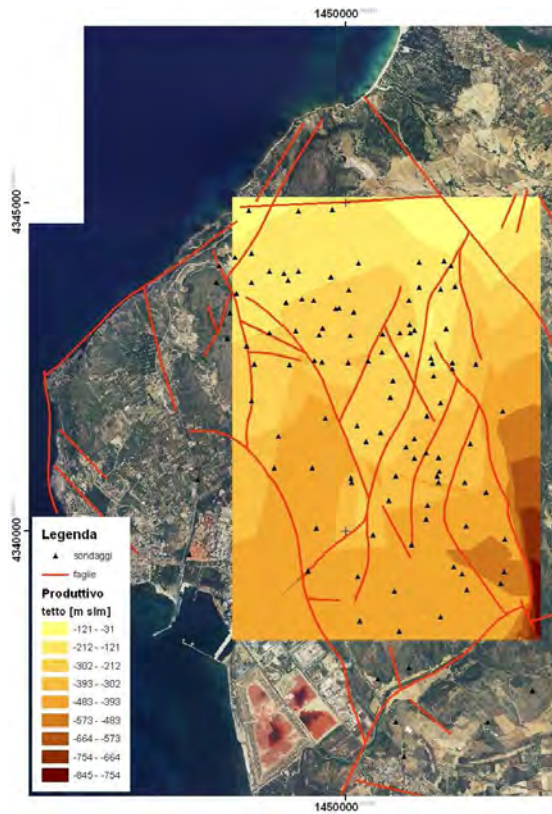


Fig. III.16 Particolare della ricostruzione 3D del tetto del "Produttivo" (da Mazzella Al., 2010)

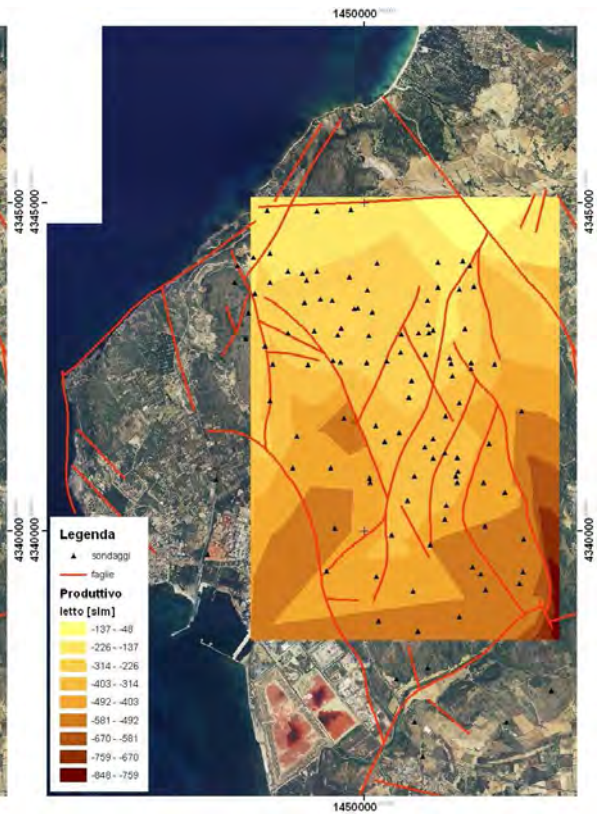


Fig. III.17 Particolare della ricostruzione 3D del letto del "Produttivo" (da Mazzella Al., 2010)

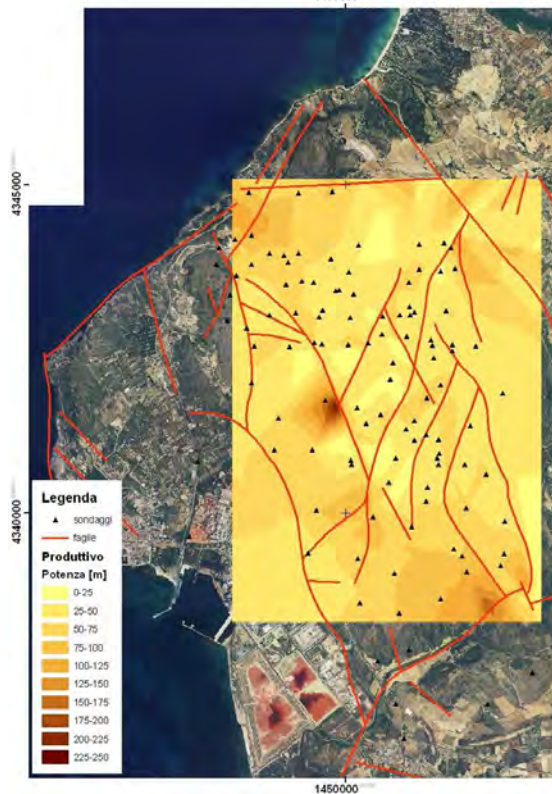


Fig. III.18 Particolare della ricostruzione della potenza del "Produttivo" (da Mazzella Al., 2010)

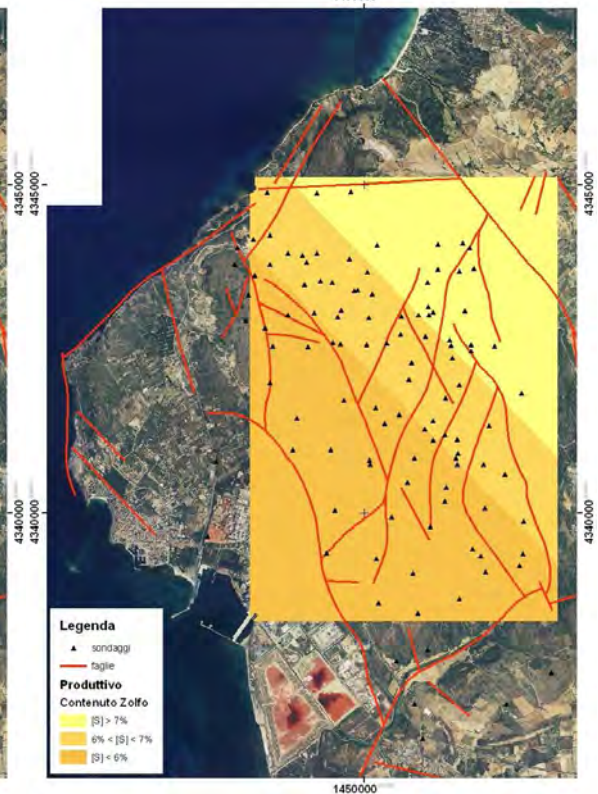


Fig. III.19 Particolare della ricostruzione della potenza del "Produttivo" (da Mazzella Al., 2010)

III.3.1.3 Descrizione ed utilizzo dei criteri di valutazione

Per la valutazione di idoneità del Bacino Carbonifero del Sulcis, sono stati utilizzati i 15 criteri di valutazione riportati in Tab. III.3 convertiti mediante le procedure descritte di seguito.

Profondità (Fig. III.20) e Potenza del Giacimento (Fig. III.21)

Profondità e potenza del giacimento rappresentano sicuramente i due requisiti più importanti perché si creino le condizioni necessarie per lo stoccaggio della CO₂ ed il rilascio di CH₄. Difatti:

- la profondità del giacimento esercita un'influenza molto forte sulle condizioni di pressione e di temperatura e, dunque, sulla capacità di contenimento dei gas all'interno del *reservoir*; e
- la potenza del giacimento rappresenta una misura indiretta del volume di stoccaggio del deposito carbonifero.

La carta di valutazione "Profondità" e "Potenza del giacimento" sono state realizzate mediante riclassificazione realizzata attraverso GIS dei modelli 3D del Produttivo di Mazzella Al., 2009; Mazzella Al. et al., 2010 sulla base dei valori di Tab. III.3.

Contenuto di Zolfo (Fig. III.22) e di CBM

Secondo quanto riportato dalla bibliografia internazionale, il contenuto di zolfo all'interno del carbone contribuisce negativamente all'adsorbimento della CO₂ perché, l'elevata presenza dello zolfo riduce drasticamente il contenuto di carbonio, chimicamente più affine alla anidride carbonica.

Per quanto concerne il contenuto di CBM del carbone Sulcis, non disponendo di dati sperimentali, si è considerato un valore di concentrazione di CH₄ all'interno del carbone costante e pari a quello più probabile per un carbone con le medesime caratteristiche del Sulcis (Kim, 1977).

La carta di valutazione “Contenuto di Zolfo” è stata realizzata mediante riclassificazione realizzata attraverso GIS dei modelli del Produttivo di Mazzella Al., 2009; Mazzella Al. et al., 2010 sulla base dei valori di Tab. III.3.

Distanza dalle faglie (Fig. III.23)

La presenza di faglie è un aspetto da prendere fortemente in considerazione per valutare la prefattibilità di un progetto di iniezione nel sottosuolo di un gas estremamente tossico qual'è la CO₂. Difatti, la presenza di faglie e/o discontinuità strutturali possono rappresentare delle pericolose vie di fuga per i gas iniettati in sotterraneo.

La carta di valutazione “Distanza dalle Faglie” è stata realizzata attraverso la costruzione di una zona di rispetto mediante un *buffer* di 50 m dalle strutture tettoniche ricostruite sulla base della cartografia geologica disponibile e dei dati aerofotogrammetrici, di tre zone a idoneità crescente (mediante buffer di aree comprese tra 50m e 100m e aree oltre i 100m) e successiva riclassificazione realizzata attraverso GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

Idrogeologia (Fig. III.24)

Le informazioni idrogeologiche necessarie per la valutazione delle caratteristiche di permeabilità delle formazioni presenti nell'area in esame sono state desunte dalla Carta Idrogeologica del Bacino Carbonifero del Sulcis (Carbosulcis, 1990) in scala 1:25000. La carta è stata sottoposta a processo georeferenziazione e digitalizzazione in formato *shapefile*.

L'idrogeologia dell'area in esame ha consentito di ottenere informazioni relative alla permeabilità delle diverse formazioni presenti. Esso è un parametro che potrebbe negativamente influire sulla capacità di stoccaggio della CO₂. Infatti, laddove il Produttivo risulta essere circondato da formazioni ad alto grado di permeabilità, si producono pericolose condizioni che favorirebbero la pericolosa migrazione incontrollata dei gas verso la superficie e/o verso le formazioni circostanti (eventuale contaminazione degli acquiferi presenti)

La carta di valutazione “Idrogeologia” è stata realizzata mediante riclassificazione realizzata attraverso GIS della Carta Idrogeologica del Bacino Carbonifero del Sulcis sulla base dei valori di Tab. III.3.

Geologia (Fig. III.25)

Le informazioni geologiche necessarie per la valutazione delle caratteristiche di permeabilità delle formazioni presenti nell'area in esame sono state desunte dal confronto tra cartografia geologica RAS e altre carte dell'area in esame (Carbosulcis, 1990; Assorgia et al., 1993; Tocco et al., 2008). Il risultato delle elaborazioni è stata sottoposta a processo di georeferenziazione e digitalizzazione in formato *shapefile*.

Le formazioni geo-litologiche presenti nell'area in esame sono state raggruppate in 5 gruppi sulla base delle caratteristiche di impermeabilità che potrebbero fornire al serbatoio di contenimento della CO₂.

La carta di valutazione "Geologia" è stata realizzata mediante riclassificazione realizzata attraverso GIS della Carta Geologica dell'area sulla base dei valori di Tab. III.3.

Geotermia (Fig. III.26)

Sulla base dei risultati di una campagna di telerilevamento condotta da Carbosulcis (Carbosulcis, 1990), dal punto geotermico nel Bacino Carbonifero del Sulcis sono state individuate:

- **aree a trattenimento di umidità**, che per gli obiettivi di un progetto di CO₂-ECBM tali risulterebbero sfavorevoli a causa della influenza negativa esercitata dall'umidità sulla capacità di assorbimento dei gas da parte del carbone;
- **aree con anomalie termiche positive**, in cui condizioni di temperatura troppo elevata sfavorirebbero i processi fisico-chimici di adsorbimento della CO₂ sulla matrice del carbone; e
- **aree con deboli anomalie termiche positive**, le cui temperature risultano più basse rispetto alle precedenti, ma comunque non ottimali.

La carta è stata sottoposta a processo georeferenziazione e digitalizzazione in formato *shapefile*.

La carta di valutazione "Geotermia" è stata realizzata mediante riclassificazione realizzata attraverso GIS della Carta del Telerilevamento da Satellite del Sulcis (Carbosulcis, 1990) sulla base dei valori di Tab. III.3.

Uso del suolo (Fig. III.27)

La realizzazione di siti di iniezione e di stoccaggio di CO₂ può interferire negativamente con le attività che insistono sul territorio: per questo motivo per tutelare il patrimonio ambientale dell'area dai pericoli relativi al progetto che si vorrebbe realizzare, si è deciso di limitare la valutazione in funzione del valore di ciascuna porzione di territorio. La valutazione del valore intrinseco di ogni porzione territoriale è stata condotta mediante l'analisi della sua vocazione secondo i dati della Carta dell'Uso del Suolo (2008) della RAS.

La carta di valutazione "uso del suolo" ha previsto l'attribuzione dei valori numerici sulla base del valore economico dell'attività presente in riferimento all'area considerata; in questo modo per il Sulcis la vegetazione rada di tipo macchia mediterranea e/o la gariga avrà un valore intrinseco inferiore a quello di frutteti o vigneti.

La carta così ottenuta è stata riclassificata mediante GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

Distanza dalle acque superficiali (Fig. III.28)

La realizzazione di siti di iniezione e di stoccaggio di CO₂ può interferire negativamente con l'idrografia superficiale sia a causa delle problematiche legate ad un'eventuale occupazione concorrente delle aste fluviali e/o delle aree ad esse prospicienti che a quelle legate al rischio di pericolose fuoriuscite che potrebbero inquinare le acque. Per tutelare le risorse idriche superficiali si è deciso di limitare la valutazione ad aree sufficientemente lontane dai corsi d'acqua.

La carta di valutazione "distanza dalle acque superficiali" è stata realizzata attraverso la costruzione di una zona di rispetto mediante un *buffer* di 50 m dai corsi e di tre zone a idoneità crescente (mediante *buffer* di aree comprese tra 50m e 100m e aree oltre i 200m) dai corsi d'acqua presenti nello *shape* Idrografia della cartografia RAS.

La carta così ottenuta è stata riclassificata mediante GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

Distanza dalle aree protette (Fig. III.29)

La realizzazione di siti di iniezione e di stoccaggio di CO₂ all'interno di aree protette è, ovviamente, vietata per legge; l'eventuale realizzazione in corrispondenza di aree naturali

può produrre problematiche ambientali all'occupazione del suolo, ai rumori ed agli odori prodotti dagli impianti. Per tutelare queste aree anche dai pericoli relativi alla natura del progetto che si vorrebbe realizzare si è deciso di limitare la valutazione ad aree sufficientemente lontane dalle aree protette.

La carta di valutazione "distanza dalle aree protette" è stata realizzata attraverso la preventiva unione degli *shapes* relativi alle "Aree protette ex 1467/94", "Aree Protezione Regionale", "Aree Valenza Storico-Culturale", "Aree Siti Importanza Comunitaria", "Aree Interesse Botanico-Fitogeografico" della cartografia RAS, costruzione di una zona di rispetto mediante un *buffer* di 100 m e di due zone a idoneità maggiore (mediante *buffer* di aree comprese tra 100m e 500m e aree oltre i 500m).

La carta così ottenuta è stata riclassificata mediante GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

Distanza dagli insediamenti (Fig. III.30)

La realizzazione di siti di iniezione e di stoccaggio di CO₂ all'interno e/o in corrispondenza degli insediamenti urbani o di quelli industriali produce inevitabilmente dei problemi ambientali legati principalmente all'occupazione concorrente del suolo, ma anche agli sgradevoli rumori ed odori prodotti dagli impianti. Per questo motivo si è deciso di limitare la valutazione alle aree esterne ai centri urbani ed agli insediamenti produttivi.

La carta di valutazione "distanza dagli insediamenti" è stata realizzata attraverso la preventiva unione degli *shapes* relativi a Edificato Urbano e Insediamenti Produttivi della cartografia RAS e costruzione di una zona di rispetto mediante un *buffer* di 100 m e di due zone a idoneità maggiore (mediante *buffer* di aree comprese tra 100m e 500m e aree oltre i 500m).

La carta così ottenuta è stata riclassificata mediante GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

Quota (Fig. III.31) e Pendenza (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.)

L'installazione degli impianti necessari per l'iniezione e lo stoccaggio della CO₂ in condizioni difficoltose a causa di quota elevate e/o pendenza eccessiva delle pareti rocciose potrebbe determinare dei gravi problemi logistici nonché di aumento vertiginoso dei costi di installazione e manutenzione.

Per questi motivi, a partire dal modello digitale del terreno (DTM) della RAS, sono state calcolate le quote e le pendenze del territorio in studio. Le carte di valutazione “Quote” e “Pendenza” sono state realizzate mediante un processo di riclassificazione attraverso GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

Distanza dalla rete stradale (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.)

La realizzazione di siti di iniezione e di stoccaggio di CO₂ all'interno e/o in corrispondenza delle infrastrutture stradali, com'è ovvio, potrebbe produrre dei problemi legati principalmente all'interferenza con i flussi di traffico anche se la costruzione degli impianti ad un'eccessiva distanza dalla rete stradale potrebbe determinare dei gravi problemi logistici e l'aumento vertiginoso dei costi di installazione e manutenzione.

Per questi motivi la carta di valutazione “distanza dalla rete stradale” è stata realizzata attraverso la costruzione di una zona di rispetto mediante un *buffer* di 50 m e di due zone a idoneità crescente (mediante *buffer* di aree comprese tra 50m e 250m e aree oltre i 250m) dalle infrastrutture stradali presenti nello *shape* “Viabilità” della cartografia RAS.

La carta così ottenuta è stata riclassificata mediante GIS sulla base dei valori di Tab. III.3.

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

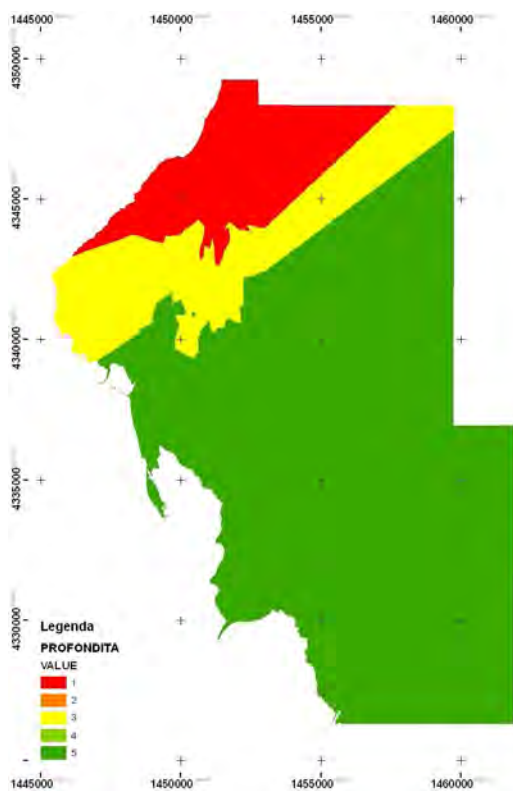


Fig. III.20 Profondità (da Mazzella Al., 2012)

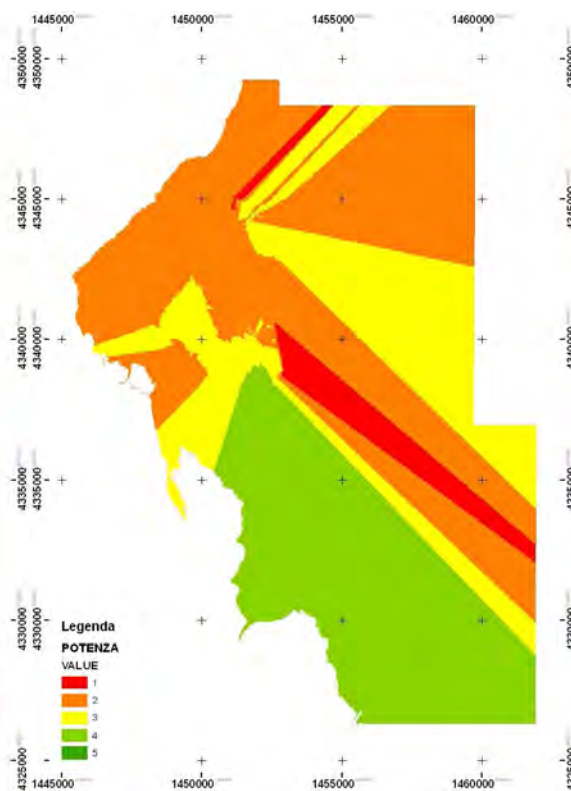


Fig. III.21 Potenza (da Mazzella Al., 2012)

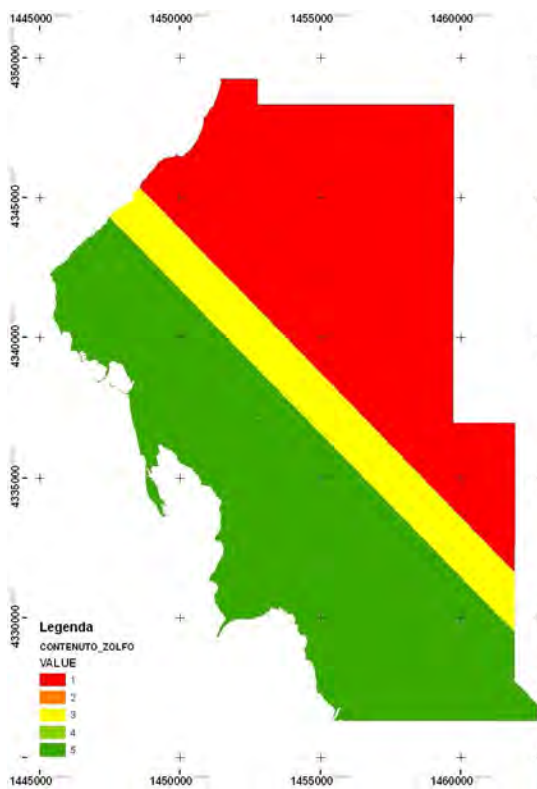


Fig. III.22 Zolfo (da Mazzella Al., 2012)

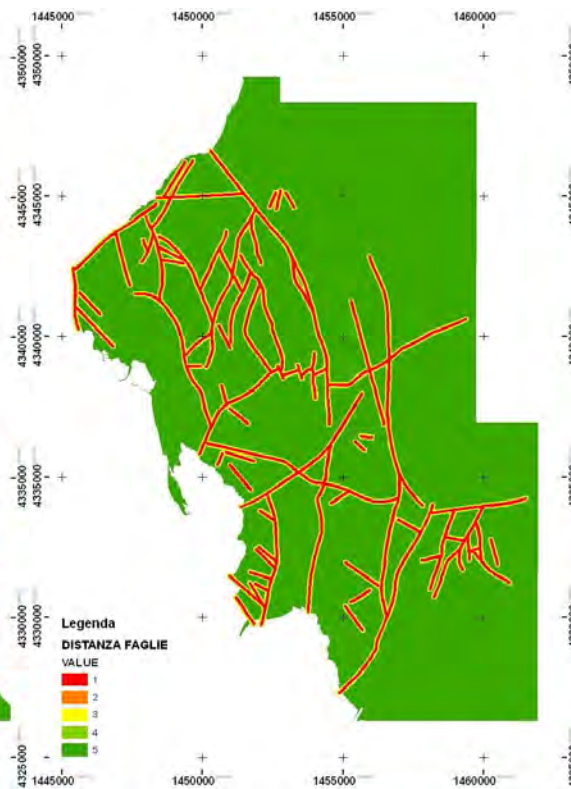


Fig. III.23 Distanza dalle faglie (da Mazzella Al., 2012)

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

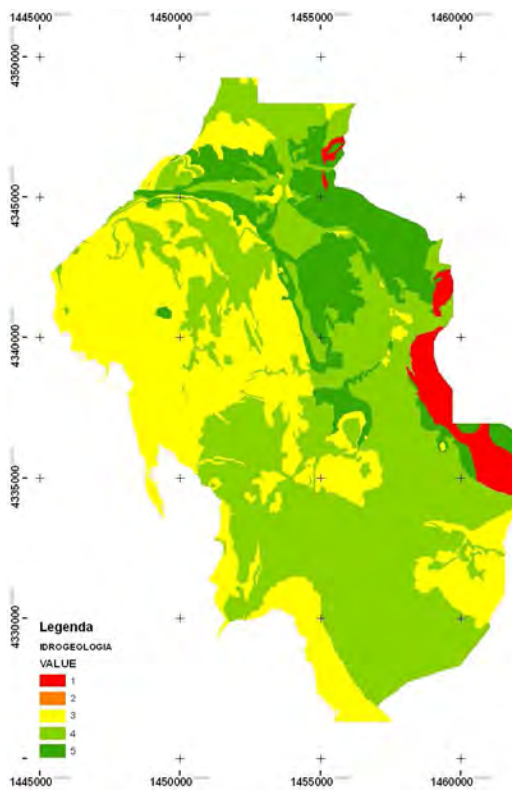


Fig. III.24 Idrogeologia (da Mazzella Al., 2012)

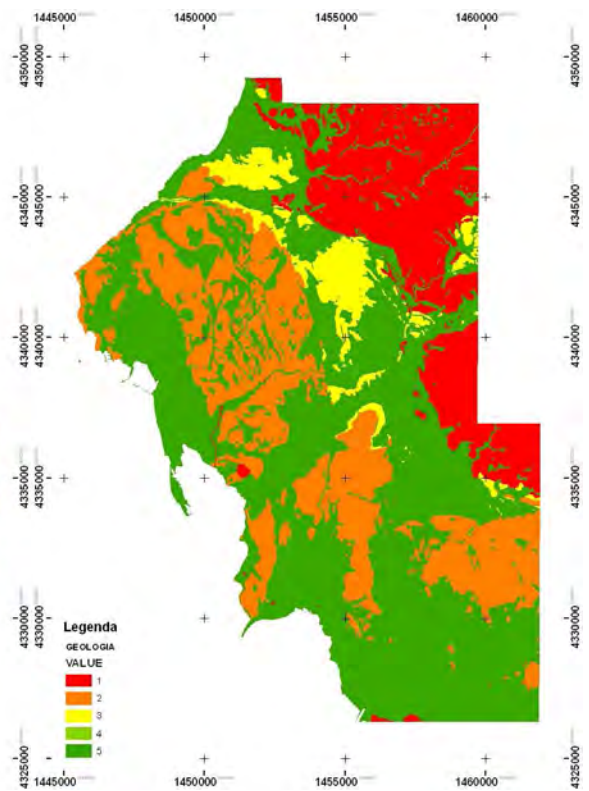


Fig. III.25 Geologia (da Mazzella Al., 2012)

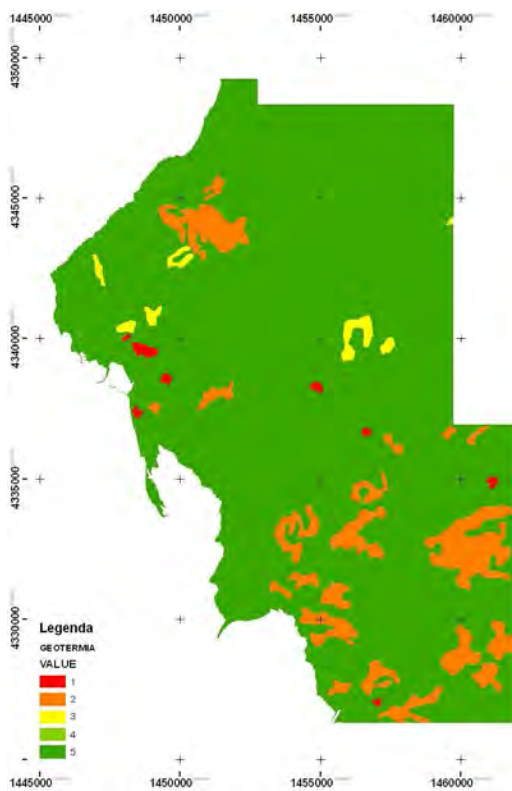


Fig. III.26 Geotermia (da Mazzella Al., 2012)

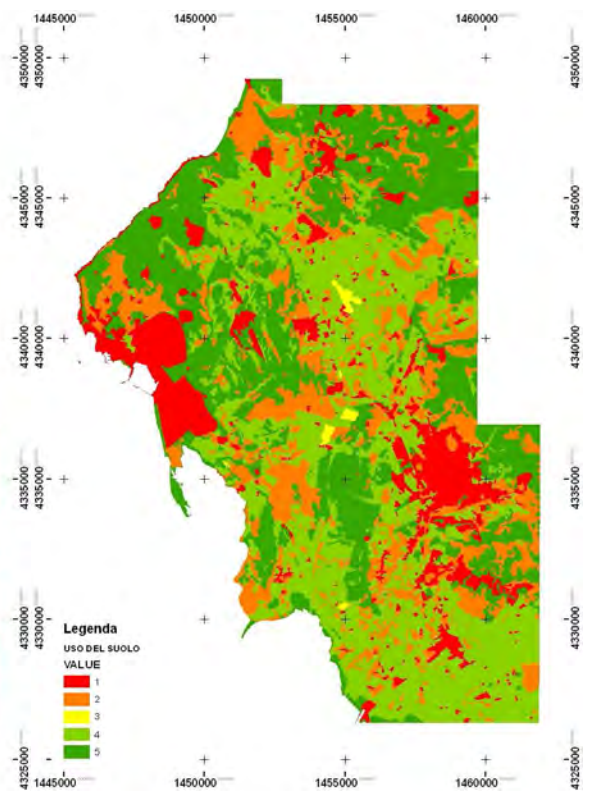


Fig. III.27 Uso del suolo (da Mazzella Al., 2012)

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

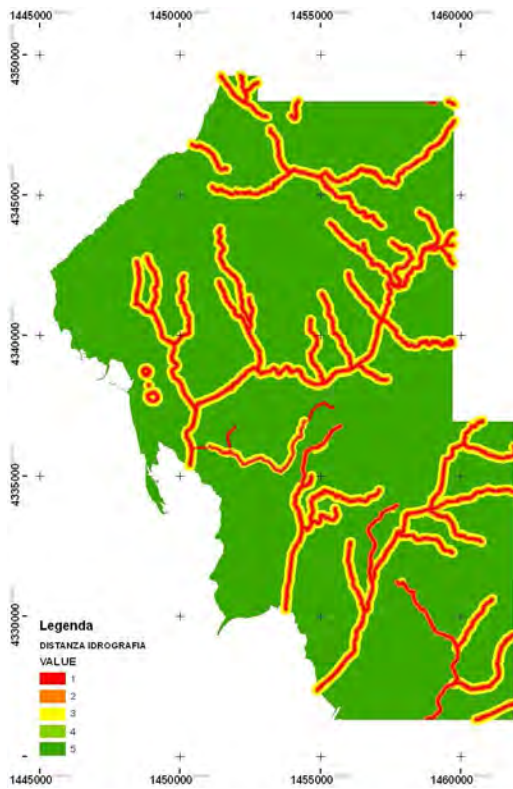


Fig. III.28 Distanza acque (da Mazzella Al., 2012)

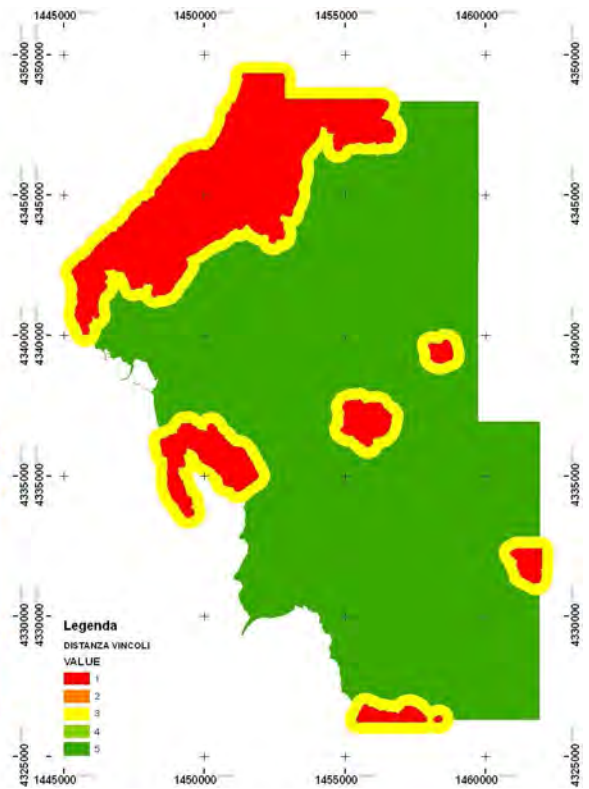


Fig. III.29 Distanza vincoli (da Mazzella Al., 2012)

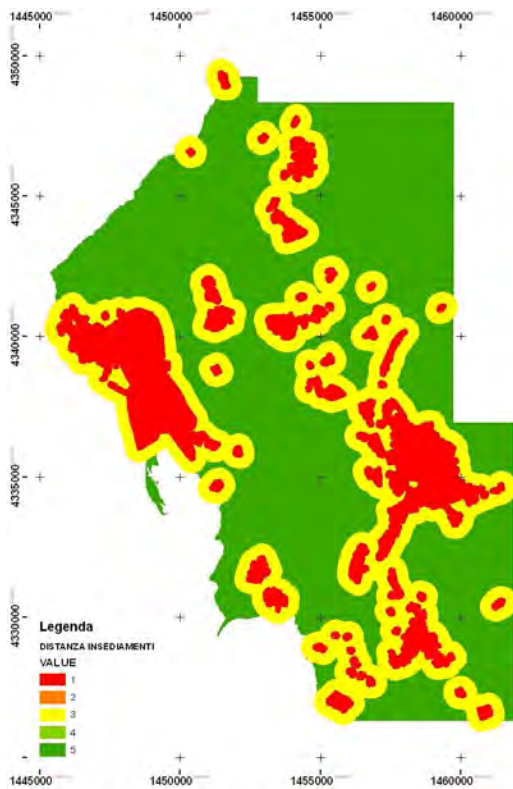


Fig. III.30 Distanza edificato (da Mazzella Al., 2012)

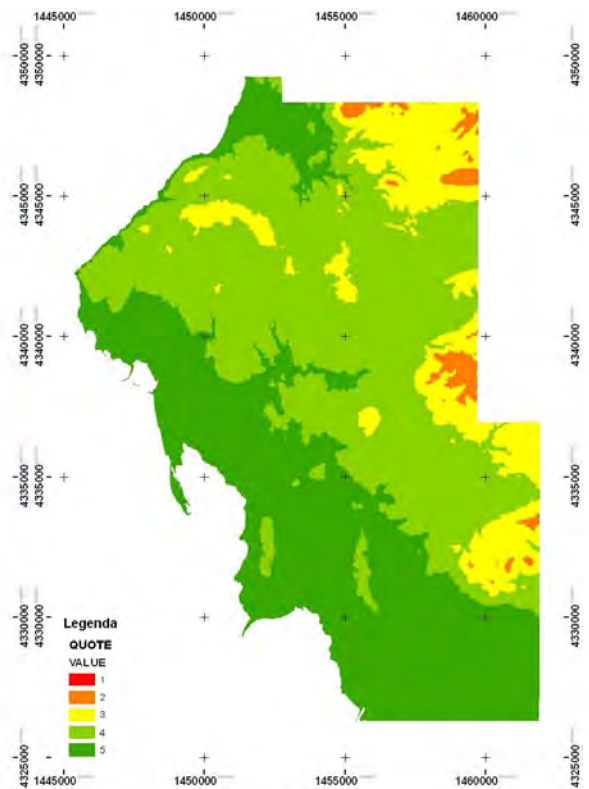


Fig. III.31 Quote (da Mazzella Al., 2012)

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

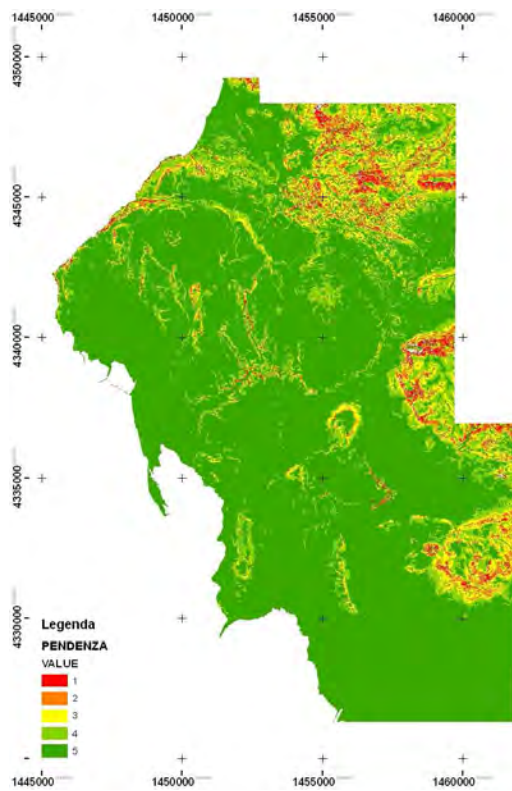


Fig. III.32 Pendenze (da Mazzella Al., 2012)

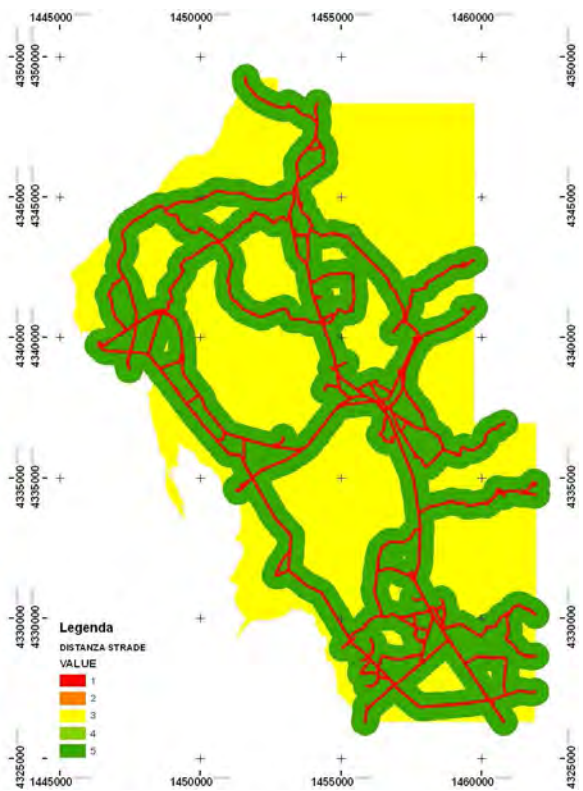


Fig. III.33 Distanza strade (da Mazzella Al., 2012)

III.3.1.4 Determinazione dell'influenza di ciascun criterio sul processo decisionale mediante l'Analytic Hierarchy Process (AHP)

L'integrazione dell'Analytic Hierarchy Process (AHP) all'interno di un sistema GIS può rappresentare un potente sistema per risolvere il problema della individuazione di siti idonei all'iniezione e stoccaggio della CO₂. L'AHP è un approccio decisionale sistematico sviluppato dal matematico americano Thomas L. Saaty (Saaty, 1980; Saaty, 1993; Saaty e Vargas, 2001). Questa tecnica fornisce degli strumenti efficaci per decomporre un problema in una gerarchia di sub-problemi che possono essere individuati e valutati in maniera più semplice. Attraverso questa tecnica, inoltre, le valutazioni soggettive necessarie per il completamento del processo decisionale vengono convertite in valori numerici che sono classificate secondo una scala numerica (Bhushnan e Rai, 2004).

All'interno del processo di valutazione necessario per la scelta del sito più idoneo per l'iniezione e lo stoccaggio della CO₂, l'AHP è stato utilizzato per la valutazione dell'importanza (espressa da un peso numerico) di ciascun criterio all'interno della Su.S.E.

L'applicazione dell'AHP al processo decisionale relativo alla presente ricerca, ha richiesto tre differenti *step* operativi:

- una preventiva fase di scomposizione del problema decisionale secondo una struttura gerarchica costituita da differenti livelli valutativi (Fig. III.34). Per scomporre il processo decisionale secondo una struttura gerarchica, sono stati individuati dei macro-criteri (criteri geologici, criteri ambientali, criteri economici) e, per ciascuno di essi, dei sub-criteri (ad esempio per i criteri geologici: profondità del "Produttivo", distanza dalle faglie, ecc...);

OBIETTIVO	STEP #1 MACRO-CRITERI	STAGE 2 SUB-CRITERI
Sulcis Suitability Evaluation (Su.S.E.)	Criteri Geologici	Profondità del "Produttivo"
		Potenza del "Produttivo"
		Contenuto di zolfo
		Distanza dalle faglie
		Idrogeologia
		Geologia
	Criteri Ambientali	Anomalie Geotermiche
		Uso del Suolo
		Distanza dalle acque superficiali
		Distanza dalle aree protette
	Criteri Economici	Distanza dagli insediamenti
		Distanza dalle strade
		Quota
		Pendenza

Fig. III.34 Struttura gerarchica del processo decisionale adottato (Mazzella Al. et al., 2012)

- una successiva fase di creazione di tabelle decisionali per ciascun livello decisionale considerato. Ciascuna tabella rappresenta una matrice di confronto a coppie in cui l'importanza relativa di ciascun macro-criterio e sub-criterio viene valutata rispetto a quella degli altri macro-criteri e sub-criteri, mediante la scala di Saaty (Saaty, 1980) mostrata in Fig. III.35.

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

Intensity of importance	Definition	Explanation
1	Equal importance	Two activities contribute equally to the objective
3	Weak importance of one over another	Experience and judgment slightly favor one activity over another
5	Essential or strong importance	Experience and judgment strongly favor one activity over another
7	Demonstrated importance	An activity is strongly favored and its dominance is demonstrated in practice
9	Absolute importance	The evidence favoring one activity over another is of the highest possible order of affirmation
2,4,6,8	Intermediate values between the two adjacent judgments	When compromise is needed
Reciprocals of above nonzero	If activity i has one of the above nonzero numbers assigned to it when compared with a activity j, then j has the reciprocal value when compared with i	

Fig. III.35 Scala di confronto e valutazione dei criteri decisionali nell'AHP (Saaty, 1980)

I risultati del confronto a coppie dei vari criteri decisionali sono stati organizzati all'interno di matrici quadrate (Tab. III.4, Tab. III.5, Tab. III.6, Tab. III.7) in cui:

- * il valore numerico dell'elemento i- j- esimo rappresenta l'importanza relativa del criterio i-esimo rispetto al criterio j-esimo;
- * tutti i valori della diagonale pari ad 1; e
- * il valore dell'elemento j- i- esimo è pari al reciproco del valore dell'elemento i- j- esimo;
- * l'autovalore principale ed il corrispondente autovettore normalizzato forniscono l'importanza relativa di ciascun criterio rispetto agli altri con cui è stato confrontato.

Tab. III.4 Matrice di confronto a coppie dei macro-criteri (Mazzella et al., 2012)

Macro-Criteri	Criteri Economici	Criteri Ambientali	Criteri Geologici
Criteri Economici	1/ 1	1/ 3	1/ 7
Criteri Ambientali	3/ 1	1/ 1	1/ 5
Criteri Geologici	7/ 1	5/ 1	1/ 1

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

Tab. III.5 Matrice di confronto a coppie dei criteri geologici (Mazzella et al., 2012)

	Profondità	Potenza	Zolfo	Distanza Faglie	Idrogeologia	Geologia	Geotermia
Profondità	1/1	3/1	5/1	1/1	7/1	7/1	7/1
Potenza	1/3	1/1	7/1	1/1	7/1	7/1	7/1
Zolfo	1/5	1/7	1/1	1/5	1/3	1/3	1/3
Distanza Faglie	1/1	1/1	5/1	1/1	7/1	7/1	7/1
Idrogeologia	1/7	1/7	3/1	1/7	1/1	1/1	1/1
Geologia	1/7	1/7	3/1	1/7	1/1	1/1	1/1
Geotermia	1/7	1/7	3/1	1/7	1/1	1/1	1/1

Tab. III.6 Matrice di confronto a coppie dei criteri ambientali (Mazzella et al., 2012)

	Uso suolo	Distanza idrografia	Distanza vincoli	Distanza insediamenti
Uso suolo	1/1	1/5	3/1	3/1
Distanza idrografia	5/1	1/1	7/1	9/1
Distanza vincoli	1/3	1/7	1/1	1/1
Distanza insediamenti	1/3	1/9	1/1	1/1

Tab. III.7 Matrice di confronto a coppie dei criteri economici (Mazzella et al., 2012)

	Distanza Strade	Quota	Pendenza
Distanza Strade	1/1	1/3	3/1
Quota	3/1	1/1	5/1
Pendenza	1/3	1/5	1/1

Al termine della costruzione di ciascuna matrice di confronto è stato calcolato un indice di consistenza (ingl. *consistency index*, *CI*) mediante l'Eq. III.1:

$$CI = (\lambda_{\max} - n) / (n - 1) \quad (III.1)$$

dove:

λ_{\max} è l'autovettore principale della matrice di valutazione di ordine n .

Dal rapporto tra il valore del CI con quello di una matrice di valori casuali dello stesso ordine di quella considerata (ingl. *random index*, *RI*), è stato possibile calcolare un rapporto di consistenza (ingl. *consistency ratio*, *CR*) necessario per valutare se il processo di confronto a coppie fosse consistente o necessitasse di essere rielaborato;

- una conclusiva successiva fase in cui, all'interno dell'ambiente GIS, il valore di idoneità di ciascuna cella territoriale del Sulcis è stato valutato attraverso il calcolo dell'Indice di Idoneità (ingl. *Suitability Index*, *SI*) schematizzato in Fig. III.36 e definito dall'Eq. III.2:

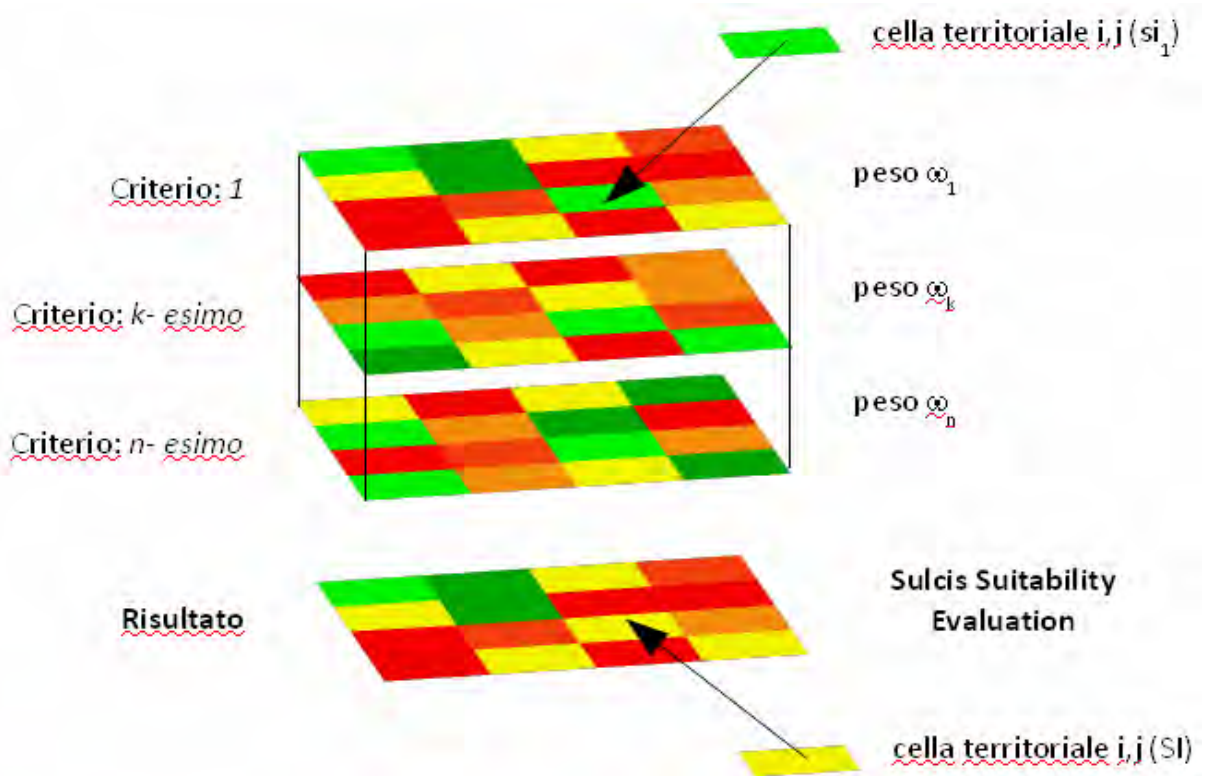


Fig. III.36 Rappresentazione schematica dell'algorithmo di *overlay* utilizzato in ambiente GIS per il calcolo di ciascun SI e, in conclusione, della Su.S.E. (Mazzella Al., et al., 2012)

$$SI(i,j) = (\sum_k \omega_k \cdot s_{ik}(i,j)) / (\sum_k \omega_k) \quad (III.2)$$

dove:

SI (i,j) rappresenta il valore dell'indice di idoneità per la cella territoriale i-, j- esima;

s_{ik} (i,j) rappresenta il valore dell'indice di idoneità per il criterio k- esimo per la cella territoriale i-, j- esima; e

ω_k rappresenta l'influenza del criterio di idoneità k- esimo.

III.3.1.5 Elaborazione della Su.S.E.

In Fig. III.37 è rappresentato il workflow della metodologia utilizzata per la determinazione della Su.S.E..

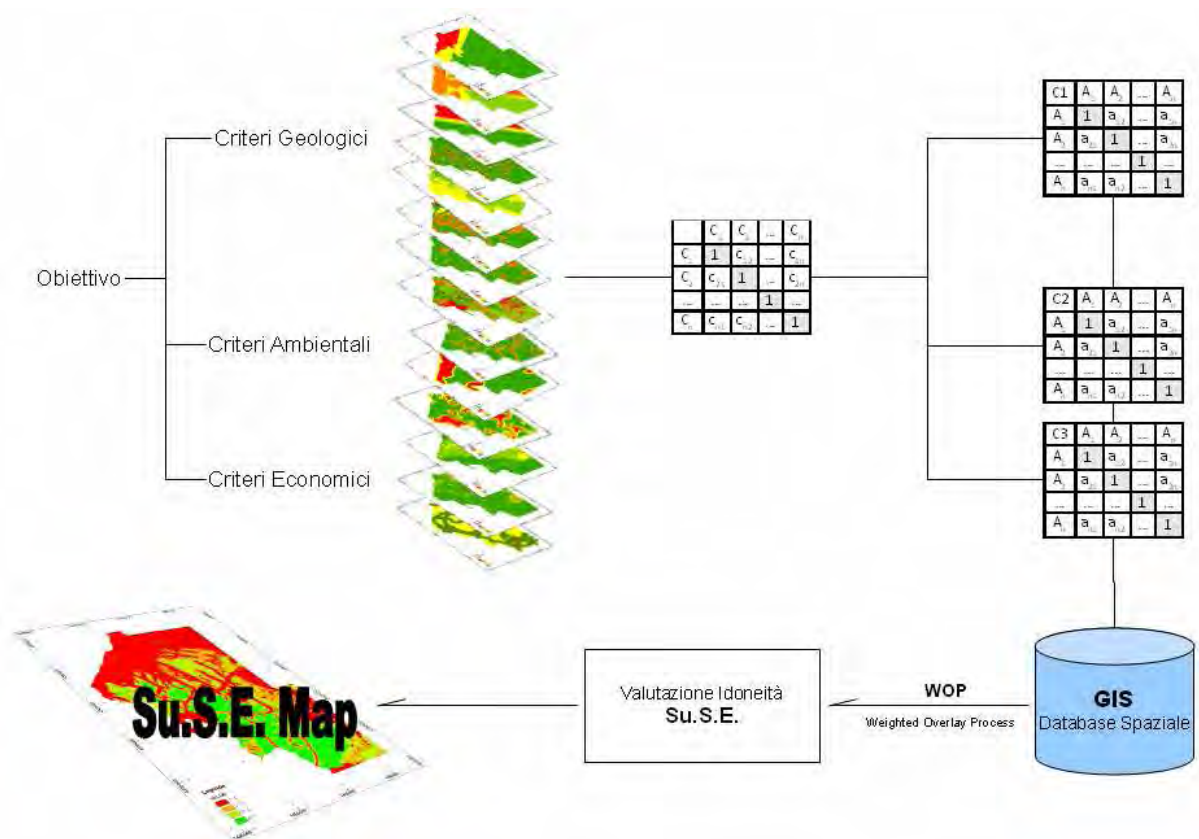


Fig. III.37 Flowchart della metodologia applicata per la valutazione del Sulcis (Mazzella Al., et al., 2012)

La Tab. III.8 mostra i risultati del confronto a coppie tra i macro- ed i sub- criteri, i vettori dei pesi di ciascun criterio e gli indici di consistenza di ciascuna matrice di valutazione.

Tab. III.8 Pesì di importanza di ciascun macro- e sub- criterio nella scelta del sito (Mazzella et al., 2012)

OBIETTIVO	STEP #1			STAGE 2		
	MACRO-CRITERI	ω	CR	SUB-CRITERI	ω	CR
Sulcis Suitability Evaluation (Su.S.E.)	Criteri Geologici	0.72	0.096	Profondità del "Produttivo"	0.314	0.092
				Potenza del "Produttivo"	0.241	
				Contenuto di zolfo	0.032	
				Distanza dalle faglie	0.263	
				Idrogeologia	0.050	
				Geologia	0.050	
	Criteri Ambientali	0.20	0.042	Anomalie Geotermiche	0.050	
				Uso del Suolo	0.188	
				Distanza dalle acque superficiali	0.666	
	Criteri Economici	0.08	0.048	Distanza dalle aree protette	0.076	
				Distanza dagli insediamenti	0.070	
				Distanza dalle strade	0.260	
				Quota	0.106	
				Pendenza	0.633	

In Fig. III.38 è mostrato il risultato della valutazione ottenuta mediante la procedura descritta.

III. Utilizzo combinato di GIS e DSS per l'individuazione di aree idonee al CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

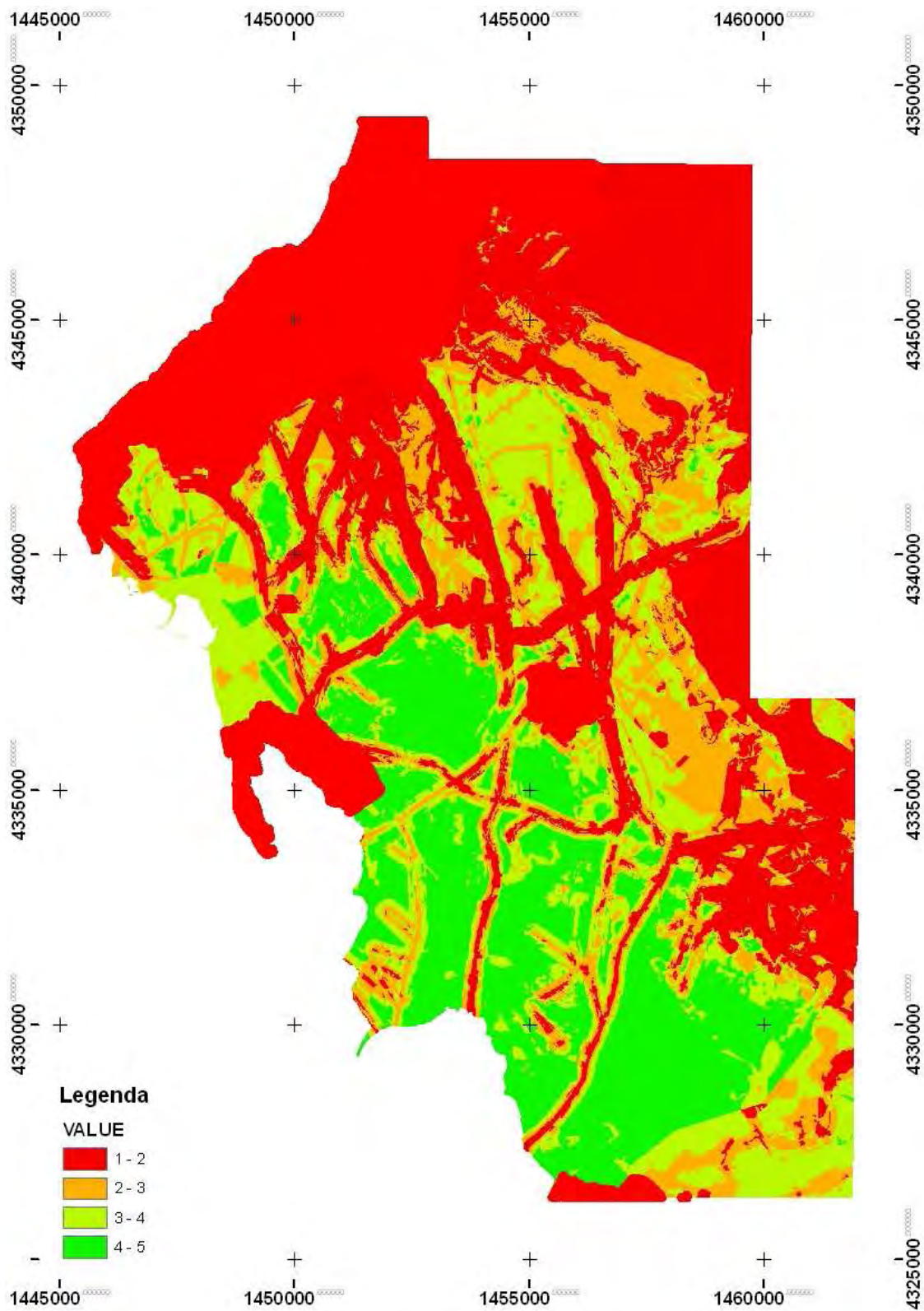


Fig. III.38 Risultato della valutazione di idoneità del Sulcis (Mazzella Al., et al., 2012)

III.3.2 Risultati e discussione

L'algoritmo di valutazione preliminare dell'idoneità del Sulcis ad ospitare un progetto di CO₂-ECBM è stato sviluppato mediante una metodologia multicriteria di *screening* e di *ranking* nata dal confronto con le esperienze internazionali condotte in Australia, Nord America e Giappone. Tale procedura valutativa è stata implementata all'interno di un Sistema di Supporto alle Decisioni basato su tecnologia GIS (GIS-DSS) particolarmente adatto a trattare dati spaziali. In questo modo l'approccio innovativo utilizzato ha permesso di analizzare un vasto numero di criteri decisionali, assai eterogenei tra loro, riguardanti principalmente:

- le **caratteristiche geo-giacimentologiche** del giacimento, ovvero le dimensioni, la forma, la potenza ed i tenori di zolfo, ma anche la presenza di strutture tettoniche, e l'idrogeologia e la geotermia dell'area;
- le **condizioni ambientali** al contorno, prevalentemente in termini di risorse naturali presenti;
- gli **aspetti economici**, legati principalmente alla presenza di infrastrutture;) e
- le **condizioni socio-politiche** dell'area.

Per ciascuno dei criteri decisionali indicati è stata creata, mediante il ricorso alla cartografia disponibile e/o alla digitalizzazione di dati esistenti, una carta di valutazione secondo una scala numerica 1 ÷ 5 (dove il valore 1 indica la condizione di non-idoneità, mentre il 5 indica la condizione di idoneità massima). Ciascuna mappa di valutazione relativa a ciascun criterio decisionale è stata, quindi, convertita in un *grid* territoriale di maglia 5 m x 5 m (formato ESRI GRID) attraverso l'estensione *Spatial Analyst* di ArcGIS.

Per la determinazione della scala di priorità di ciascuno dei criteri decisionali sull'intero processo di *screening* è stato utilizzato l'algoritmo dell'Analytic Hierarchy Process (AHP), già utilizzato con successo in molti studi di pianificazione territoriale e delle risorse naturali.

La mappa di idoneità finale, denominata *Sulcis Suitability Evaluation* (Su.S.E.) è stata ottenuta attraverso le funzioni di *overlay* di ArcGIS. La scelta di utilizzare un metodo di rappresentazione grafica dei risultati mediante un sistema di classificazione simile a quello utilizzato per la valutazione di ogni singolo criterio decisionale, ha mostrato dei vantaggi

legati alla semplicità di lettura della mappa stessa. La valutazione realizzata ha consentito in maniera rapida ed economica di individuare, attraverso un algoritmo di *screening* e *ranking* basato sui dettami della bibliografia internazionale, ma calibrato sulle caratteristiche geologiche, ambientali e sociali del Sulcis, l'esistenza di alcuni macro settori verso cui indirizzare gli studi di dettaglio.

Il GIS-DSS sviluppato si è dimostrato efficace nell'identificazione dei potenziali siti per la realizzazione di un progetto di CO₂-ECBM e flessibile consentendo, cioè, in maniera semplice l'inserimento, nel corso di eventuali sviluppi futuri della ricerca, di nuovi criteri decisionali e/o la modifica della scala di priorità utilizzata in maniera da effettuare analisi maggiormente rispondenti alle caratteristiche dell'area, alla tipologia dei dati disponibili e/o al grado di dettaglio desiderato.

Nonostante i risultati ottenuti mediante il GIS-DSS sviluppato si sia mostrati affidabili, ulteriori fattori di tipo geo-giacimentologico, ambientale, economico e socio-politico potranno e dovranno essere inseriti all'interno della procedura di valutazione per essere tenuti in considerazione nell'approccio valutativo proposto.

Capitolo IV

Caratterizzazione del sito di stoccaggio della CO₂: calcolo della *baseline* pre-iniezione

IV.1 Caratterizzazione *in situ* dei potenziali siti di stoccaggio

Una volta che, attraverso un processo di *screening* (ad esempio come quello descritto nel Capitolo III), vengono individuati e valutati uno o più potenziali siti idonei per l'iniezione e lo stoccaggio della CO₂, diventa necessario realizzare *in situ* una serie di studi di caratterizzazione di dettaglio per valutare la reale idoneità del sito stesso per gli obiettivi del progetto e stimarne la capacità totale di contenimento.

In Cook, 2006 il processo di caratterizzazione di dettaglio viene definito come quello step operativo di *raccolta, analisi ed interpretazione tecnica, ingegneristica, sociale, economica ed ambientale dei dati relativi al sottosuolo, alla superficie ed all'atmosfera e l'applicazione di tale conoscenza per giudicare, con una precisione sufficientemente elevata, se il sito in esame sia in grado di contenere geologicamente della CO₂ per un periodo geologicamente significativo di tempo soddisfacendo tutti i requisiti di salute e sicurezza nonché gli standard ambientali e normativi* (Cook, 2006). Risulta evidente, dunque, come la realizzazione della fase di caratterizzazione del sito richieda elevate risorse in termini di tempo ed investimenti economici.

Quindi, dato che per la caratterizzazione di dettaglio di un potenziale sito di stoccaggio geologico di CO₂ sono necessari una vasta gamma di studi in un elevato numero di ambiti (principalmente in quello dell'ingegneria mineraria, della geochimica, della geologia strutturale, dell'idrogeologia, della stratigrafia e della modellazione geologica), diventa fondamentale che questa fase venga condotta a scala locale ed attraverso un approccio multidisciplinare. Sulla base, dunque, dei dati disponibili, dei profili sismici, delle perforazioni, attraverso questa fase punta all'interpretazione strutturale e stratigrafica, alla costruzione di modelli geologici, geochimici, geomeccanici ed idrogeologici nonché alla costruzione di simulazioni numeriche del flusso e trasporto idonei a prevedere la migrazione del *plume* della CO₂ iniettata (Gibson -Poole et al., 2005; Gibson-Poole, 2008).

I modelli che vengono creati durante queste fasi debbono essere tenuti in costante aggiornamento integrando i dati che verranno acquisiti durante l'avanzamento del progetto in modo da costituire una valida base per la razionale pianificazione delle fasi di monitoraggio post-iniezione.

In relazione alla copertura ed alla qualità dei dati disponibili, tutti i passaggi analitici sono fortemente influenzati da errori ed incertezze di interpretazione che si ripercuotono inevitabilmente nei risultati dei diversi scenari di simulazione di flusso e trasporto. A questo proposito, un ulteriore aspetto di fondamentale importanza nella caratterizzazione del sito è la determinazione del livello accettabile di incertezza al fine di valutare il rischio associato al sito e, eventualmente, la quantità e la tipologia di dati aggiuntivi necessari per ridurre tale incertezza.

Secondo quanto pubblicato in Bradshaw et al., 2002, principali fattori che richiedono un'attenta valutazione a questo livello esplorativo sono rappresentati da:

- iniettività;
- contenimento; e
- capacità.

IV.1.1 Iniettività

L'iniettività rappresenta il massimo tasso di iniezione della CO₂ in un dato *reservoir* (espressa come volume di CO₂ nell'unità di tempo) e la capacità del *plume* di CO₂ di allontanarsi dal pozzo di iniezione (Gibson-Poole et al., 2005; Gibson-Poole, 2008).

Durante il processo di iniezione della CO₂ all'interno di un serbatoio geologico, l'iniettività e la migrazione del *plume* dipendono fortemente da parametri quali, l'indice di viscosità del *plume* stesso, il tasso di iniezione e la permeabilità relativa del *reservoir*. Questi parametri, a loro volta, dipendono da parametri legati principalmente alle caratteristiche geologiche, idrogeologiche e geochimiche del *reservoir* (mineralogia, stratigrafia, presenza di faglie, pieghe e/o fratture, presenza e pressione di fluidi, ecc...). Per questo motivo, le tecniche utilizzate a livello internazionale per la valutazione della qualità del *reservoir* prevedono la realizzazione di sondaggi e l'interpretazione delle carote (per la determinazione della porosità e della permeabilità), l'esecuzione/interpretazione di profili

sismici e lo studio degli analoghi geologici. Le incertezze associate a queste strategie analitiche sono, ovviamente, correlate alla qualità e quantità dei sondaggi effettuati oltreché al numero ed alla distanza tra profili sismici realizzati.

Una corretta valutazione dell'iniettività in un sito dovrebbe includere un approfondito esame della composizione mineralogica del serbatoio: l'effetto dell'iniezione della CO₂ può determinare l'insorgere di reazioni CO₂-H₂O-roccia che possono alterare la mineralogia e il sistema dei pori della roccia (Watson et al., 2004) determinando importanti variazioni dell'iniettività (positive, come nel caso in cui la dissoluzione dei minerali può portare ad un aumento della porosità e della permeabilità; negative, nel caso in cui si traducesse nella mobilitazione di sottili particelle di argilla o nella precipitazione di nuovi minerali che ridurrebbero la porosità e permeabilità del serbatoio).

IV.1.2 Contenimento

Il contenimento rappresenta la capacità del *reservoir* di trattenere al suo interno la CO₂ iniettata e, dunque, di ridurre il rischio complessivo di fuga e/o migrazione incontrollata del *plume*. Nello stoccaggio geologico il contenimento del serbatoio è fortemente minacciato dalla tendenza della CO₂ (iniettata in condizioni supercritiche e dunque meno densa dell'acqua) ad essere spinta verso l'alto del serbatoio a causa della forze di galleggiamento.

Secondo quanto riportato da Celia e Bachu, 2003; Streit e Hillis, 2004 e Watson et al., 2004, le principali cause cui viene imputata la riduzione della capacità di contenimento di un serbatoio geologico sono principalmente attribuibili

- alla risalita dei fluidi, a causa di discontinuità del *cap rock* e/o presenza di faglie/fratture;
- o alla migrazione laterale dei fluidi attraverso discontinuità stratigrafiche;
- alla risalita e/o migrazione dei fluidi attraverso discontinuità strutturali prodotte o riattivate per effetto delle perturbazioni meccaniche prodotte dalle fasi di perforazione ed iniezione di gas ad alta pressione; e
- alla risalita e/o migrazione dei fluidi attraverso discontinuità prodotte dalla reazione dei fluidi iniettati con i minerali costituenti il *cap rock* o le rocce incassanti.

Per i motivi brevemente richiamati risulta evidente come, una attenta valutazione della capacità di contenimento dei fluidi iniettati da parte di un serbatoio geologico richieda necessariamente la razionale valutazione della stratigrafia, della geologia, della geochimica e della geomeccanica dell'area.

IV.1.3 Capacità

La capacità di *storage* rappresenta il volume effettivamente disponibile per lo stoccaggio della CO₂ in un dato serbatoio geologico. La determinazione di tale parametro richiede lo studio e la valutazione di un vasto numero di parametri principalmente legati alle caratteristiche del serbatoio quali, principalmente, dimensione, potenza e porosità. Per i dettagli sulla determinazione della capacità si rimanda al report CO2CRC,2008 ed al Capitolo II.

IV.2 Caratterizzazione dei bacini carboniferi

L'obiettivo principale della fase operative di caratterizzazione del sito di stoccaggio, come detto, è quello di arrivare a modellizzare, con sufficiente precisione, il comportamento del plume della CO₂ una volta iniettata in sottterraneo ed a determinare l'incertezza delle previsioni effettuate. L'attendibilità delle previsioni che è possibile fare è, com'è ovvio, fortemente legata alla tipologia ed alla qualità dei dati disponibili sulle caratteristiche geologiche, geochimiche ed idrologiche dell'area in studio.

In particolare per quanto riguarda i giacimenti carboniferi, lo studio delle caratteristiche di iniettività, contenimento e capacità richiede che vengano valutati con attenzione sia le caratteristiche intrinseche del corpo carbonifero che quelle relative alle formazioni sedimentarie incassante. Mentre per la caratterizzazione delle formazioni sedimentarie possono essere utilizzate le tecniche già collaudate nell'ingegneria petrolifera per lo studio delle formazioni sedimentarie, i giacimenti carboniferi, avendo proprietà differenti, richiedono attente valutazioni su di un vasto numero di parametri legati alla qualità del carbone (cioè il suo rango, grado e tipo), alle caratteristiche giacimentologiche (ad esempio dimensioni e spessore), agli aspetti geologici-geochimici ed idrogeologici.

A tale proposito, all'interno del report del CO₂CRC, 2008 vengono indicati con cura tutti quei parametri che influenzano e descrivono l'iniettività e la capacità di stoccaggio della CO₂ all'interno di giacimenti carboniferi: dimensioni e, soprattutto, potenza del giacimento, permeabilità e capacità di adsorbimento sono i parametri che, sicuramente, rivestono maggiore importanza nella valutazione di un serbatoio carbonifero. Tutti questi parametri, come discusso nel Capitolo II, risultano essere collegati tra loro e, inoltre, fortemente legati alle caratteristiche genetiche del giacimento oltrechè al rango, al grado ed al tipo di carbone.

Fatto salvo quanto discusso nel Capitolo II a proposito dello studio delle caratteristiche dei carboni e della loro influenza sul processo di adsorbimento/desorbimento di gas, lo studio di caratterizzazione di dettaglio di un sito di stoccaggio non può prescindere dalla realizzazione di opportuni studi atti ad comprendere le dinamiche di migrazione dei gas di origine profonda e di interazione di questi con l'atmosfera terrestre.

Poichè la decisione di iniziare una campagna di raccolta di nuovi dati *in situ* (ad esempio mediante la perforazione di nuovi pozzi, l'esecuzione di campagne geofisiche e/o geochimiche) può risultare molto dispendiosa in termini di tempo e/o denaro, nella maggior parte dei casi, le prime fasi di caratterizzazione di un sito tendono a basarsi, quando disponibili, sui dati regionali provenienti da precedenti indagini geologiche, geofisiche e geochimiche. Quando però per l'area in esame non fossero disponibili dati, diventa necessario programmare in maniera razionale ed economica delle campagne di raccolta dati *in situ*. Tra le tecniche discusse in bibliografia per la caratterizzazione di siti di stoccaggio della CO₂, quelle maggiormente utilizzate sono (ordinate secondo costi di esplorazione crescenti):

- il ricorso allo studio degli analoghi che, attraverso il ricorso allo studio dei dati relativi a casi di studio di aree aventi elevate caratteristiche di similitudine con l'area in esame, possono consentire di inferire, con un buon margine di accettabilità, alcune caratteristiche relative all'area in studio.;
- realizzazione di campagne geochimiche che, attraverso lo studio delle acque sotterranee e/o dei geogas, consentono l'individuazione di strutture profonde e/o sistemi geotermici presenti;

- esecuzione di profili sismici che, attraverso lo studio delle differenti modalità di riflessione delle onde sismiche in funzione delle caratteristiche degli strati attraversati, consentono di ottenere preziose informazioni petrografiche e meccaniche sulle rocce e/o sulle discontinuità strutturali presenti; e
- esecuzione di sondaggi esplorativi che, attraverso lo studio minero-petrografico, consentono di ottenere importanti informazioni puntuali sulle caratteristiche delle rocce e dei fluidi presenti nelle matrici solide.

Considerato il grado di dettaglio richiesto per la compilazione del presente studio di ricerca ed il rapporto tra la qualità delle informazioni ottenibili ed i tempi/costi di esecuzione, si è deciso di realizzare una campagna di caratterizzazione *in situ* di tipo geochimico denominata “Matzaccara 2010”.

IV.3 La campagna di Matzaccara 2010

La procedura valutativa descritta in dettaglio nel Capitolo III ha consentito di individuare, in corrispondenza dell'area di Matzaccara, un'area in cui la sussistenza di particolari caratteristiche geologiche, economiche e sociali, rendono l'area particolarmente interessante per la pianificazione di un progetto di stoccaggio geologico della CO₂ dal punto di vista tecnico, economico ed ambientale (Fig. IV.1).

A tale proposito, dunque, diventa di fondamentale importanza portare avanti uno studio multi-disciplinare di fattibilità per lo stoccaggio geologico della CO₂ prendendo in considerazione tutti gli aspetti tecnici discussi in IV.1. Tale studio, pertanto, dovrebbe procedere all'esecuzione di ricerche geologiche, geofisiche, geochimiche e mineralogiche per una migliore definizione delle potenzialità dell'area per lo stoccaggio geologico della CO₂ e, in particolare, per la sicurezza del sito.

Nell'ambito di questa attività di ricerca si inserisce il presente lavoro frutto di una collaborazione con i ricercatori dell'Unità Funzionale di “*Geochimica dei Fluidi, Stoccaggio Geologico e Geotermia*” dell'Istituto Nazionale di Geofisica di Roma (INGV) guidati dalla Prof.ssa Fedora Quattrocchi. Tale collaborazione ha portato, nel mese di Giugno 2010, alla realizzazione di una campagna di caratterizzazione *in situ* volta alla definizione:

- delle modalità di migrazione dei gas di origine profonda;

- delle potenziali vie di migrazione di tali gas (ovvero, esistenza di litologie permeabili ai gas e/o presenza di sistemi di faglie non individuabili al piano di campagna); e
- della *baseline* pre-iniezione dell'area (in obbedienza a quanto previsto dalla Direttiva 2009/31/CE).

Nei paragrafi seguenti verranno discusse le tecniche, gli strumenti ed i risultati relativi alla caratterizzazione geochimica dell'area di Matzaccara.

IV.3.1 Inquadramento dell'area

L'area oggetto del presente studio (Fig. IV.1, Fig. IV.2) di caratterizzazione è situata in prossimità del centro abitato di Matzaccara e ricade all'interno delle pertinenze amministrative del comune di San Giovanni Suergiu (CI). L'estensione superficiale del settore delimitato e coperto dalla campagna geochimica per i fini del presente studio di caratterizzazione ammonta a circa 7 km². Dal punto di vista cartografico tale area risulta inquadrata all'interno della tavoletta della carta IGM in scala 1:25.000 denominata IV° NO Calasetta; mentre, riferendosi alla Carta Tecnica della Regione Sardegna alla scala 1:10.000, essa resta individuata all'interno del foglio 564, sezione 060 "Matzaccara".

Dal punto di vista morfologico il territorio è pianeggiante, l'area, difatti, è situata nella piana che termina nella vicina laguna di Sant'Antioco (Fig. IV.3). Gli unici rilievi presenti sono localizzati nel settore occidentale dell'area, rappresentati da un promontorio di natura vulcanica, in corrispondenza dell'area boschiva di Punt'e Trettu; nel settore orientale, gli unici rilievi presenti sono rappresentati da monte Suergiu e il monte Sirimagus (quote inferiori ai 400 m) localizzati in corrispondenza del confine con Carbonia. L'area centrale della piana di Matzaccara è costituita da una estesa pianura alluvionale (Fig. IV.4).

L'economia dell'area è prevalentemente basata sull'agricoltura e sull'allevamento (Fig. IV.5); un importante ruolo rivestono la piccola industria (sebbene non più presente come nei decenni precedenti) ed il settore terziario.

IV. Caratterizzazione del sito di stoccaggio della CO₂; calcolo della *baseline* pre-iniezione.

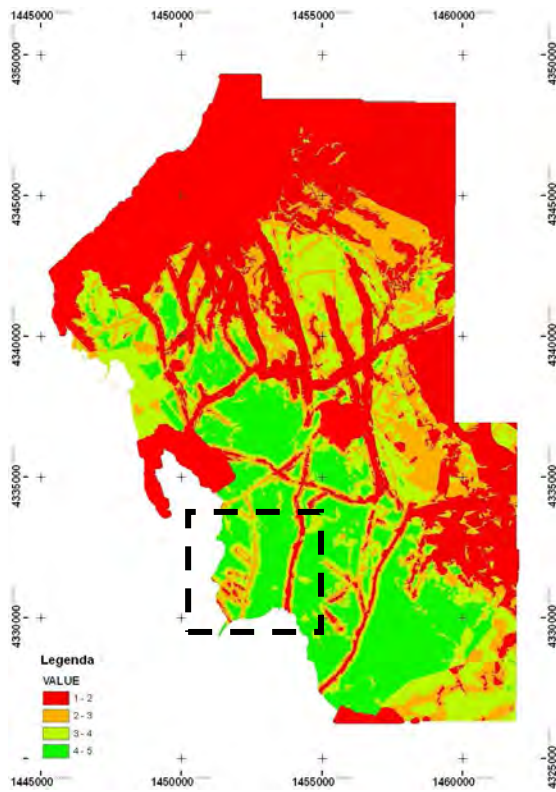


Fig. IV.1 Individuazione area mediante il GIS-DSS (cfr. Capitolo III)



Fig. IV.2 Inquadramento dell'area in studio

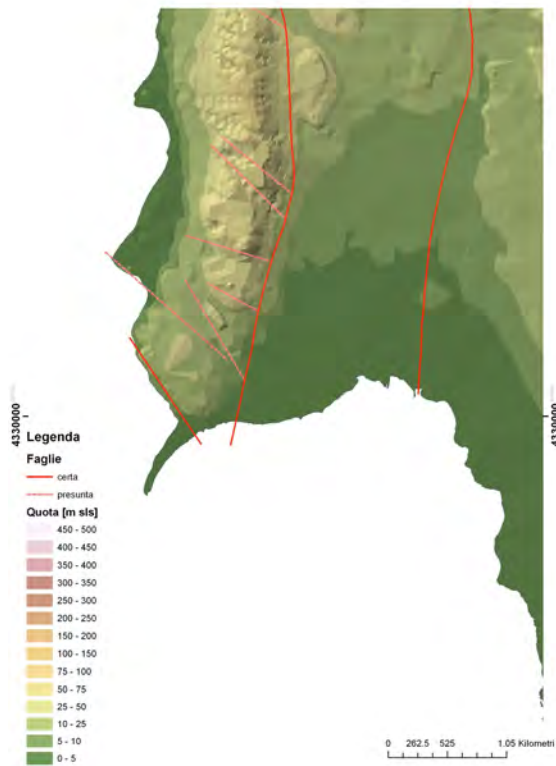


Fig. IV.3 Ricostruzione morfologica dell'area in studio

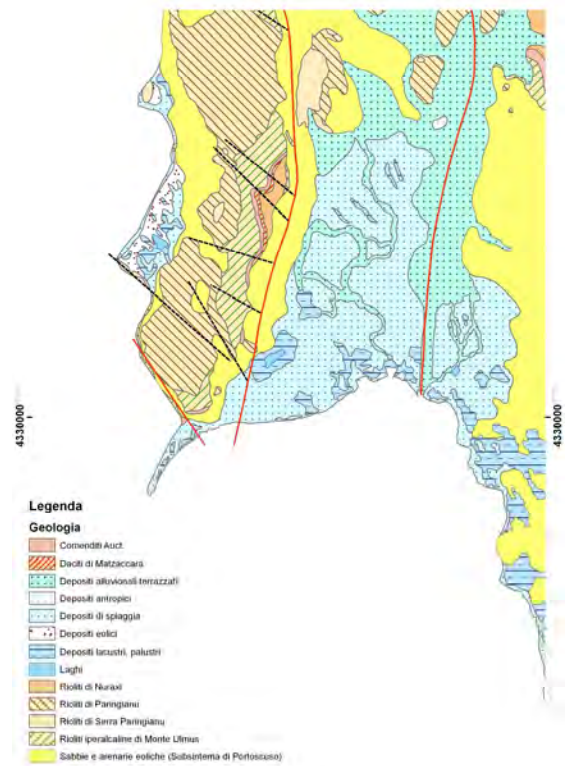


Fig. IV.4 Cartografia geologica dell'area in studio

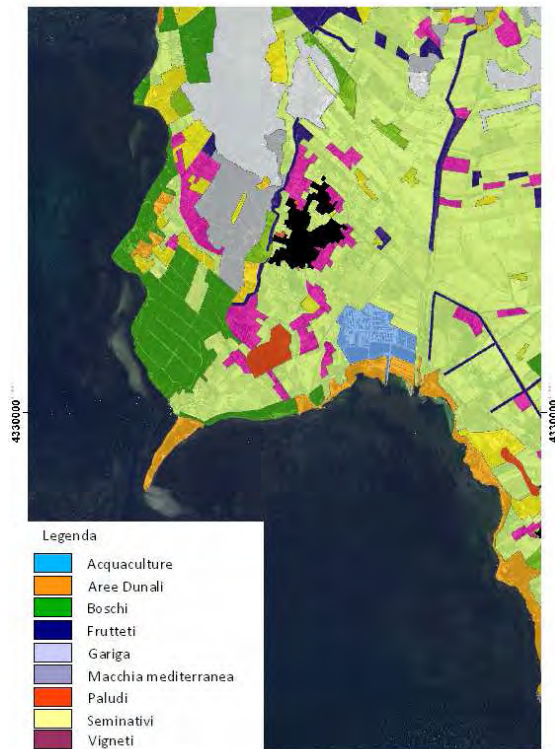


Fig. IV.5 Uso del suolo nell'area in studio

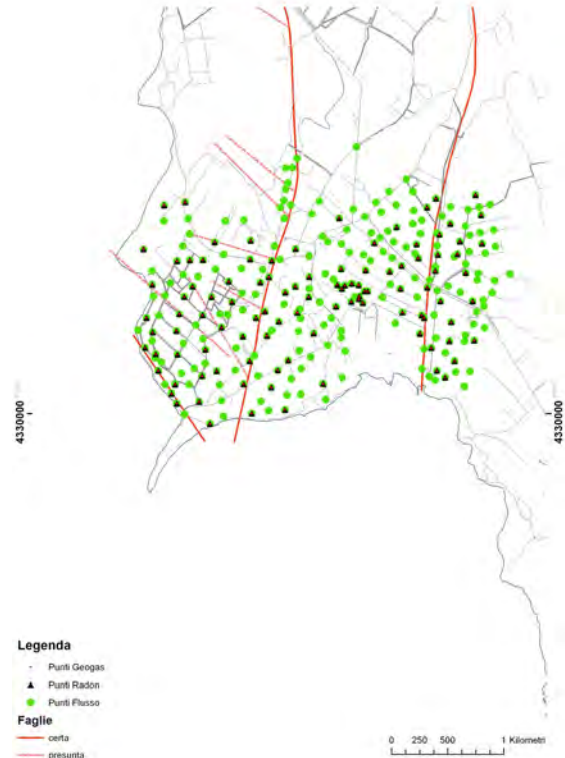


Fig. IV.6 Campagna geochimica MATZ2010

IV.3.2 Metodi

Nelle fasi di studio preliminare per l'applicazione delle tecnologie di stoccaggio geologico della CO₂, le problematiche legate ai rischi connessi a possibili migrazioni e/o risalite incontrollate dei gas confinati in profondità assumono particolare importanza dal punto di vista della fattibilità tecnica, ma anche per quanto concerne la sicurezza del sito, la sostenibilità ambientale e la *public acceptance* del progetto.

La bibliografia scientifica internazionale riguardo le tecniche di caratterizzazione e di monitoraggio *in situ* evidenzia che gli studi dei possibili rilasci di CO₂ da un potenziale serbatoio si svolgono considerando la misura diretta del gas interstiziali nel suolo e, inoltre, attraverso la misura nel tempo della variazione di alcuni parametri del suolo, che potenzialmente possono essere influenzati dalla risalita di gas dalle profondità. Per questo motivo, si è deciso di procedere mediante una caratterizzazione di dettaglio dell'area di Matzaccara attraverso una campagna geochimica di acquisizione, tramite un monitoraggio

discontinuo, dei dati relativi ai flussi di CO₂ e CH₄, ai flussi di Radon (²²²Rn) e Toron (²²⁰Rn) ed alle concentrazioni dei geogas presenti nei pori interstiziali dei suoli.

La campagna, svolta durante il mese di Giugno 2010, ha previsto la copertura di un'area avente un'estensione di circa 7 km² mediante la realizzazione di una griglia di 265 punti di misura di flussi CO₂/CH₄ e 110 punti di misura di concentrazione di ²²²Rn/²²⁰Rn e prelievo geogas (Fig. IV.6).

IV.3.2.1 Misure di flussi di CO₂ e CH₄

Le misure di flusso di CO₂ e di CH₄ al suolo (solitamente indicati con “ ϕ_{CO_2} ” e “ ϕ_{CH_4} ”), unitamente allo studio della geochimica delle acque sotterranee, possono consentire l'individuazione e la determinazione della temperatura di sistemi geotermici profondi oltrechè la definizione delle caratteristiche di permeabilità dei suoli (Mathon et al., 1984; Chiodini et al., 1995).

Le misure di ϕ_{CO_2} e ϕ_{CH_4} sono state eseguite attraverso il metodo della “*camera di accumulo*” (Tonani e Miele, 1991). Tale metodo, definito da Chiodini et al., 1998 “*zero time and at zero depth*” rappresenta una tecnica affidabile che non richiede alcun tipo di assunzione e/o correzione a seconda della tipologia di suolo in studio. L'errore di misura causato dall'interferenza del segnale della H₂O dell'umidità del terreno, invece, può essere eliminato mediante il ricorso ad un sistema di essiccazione costituito da perclorato di magnesio (in ogni caso la bibliografia scientifica indica che tale errore si mantiene al di sotto dell'1%).

L'apparecchiatura utilizzata (Fig. IV.7, Fig. IV.8) è costituita da:

- una **camera di accumulo** di 5 l, al cui interno è presente una ventola necessaria per evitare la stratificazione dei gas; ed
- un'**unità esterna** nella quale sono presenti il sistema di pompaggio e quello di analisi dei gas aspirati. In particolare, per la CO₂ viene utilizzato il sensore Li-COR®-LI820 con limite di detezione 5 g/m² d, per il CH₄ il sensore West System™ con sensibilità 0.2 moli/m² d (corrispondenti a 3.2 g/m² d).



Fig. IV.7 Particolare della camera di accumulo



Fig. IV.8 Strumento utilizzato per la misura di ϕ_{CO_2} e ϕ_{CH_4}

Una volta posizionata la camera di accumulo sul terreno in modo da evitare l'ingresso dell'aria atmosferica, la misurazione viene effettuata azionando la ventola ed il sistema di pompaggio in modo da creare una circolazione di aria tra la camera di accumulo stessa ed il sensore IRGA (ingl. *infrared gas analysis*) esterno. I valori misurati vengono inviati in tempo reale ed attraverso trasmissione bluetooth ad un dispositivo PDA portatile a batterie. Il tempo di analisi richiede, solitamente, non più di 10 minuti per punto-flusso

Per l'interpretazione numerica dei dati, essendo l'aumento della concentrazione della CO₂ o del CH₄ all'interno della camera proporzionale ai flussi di CO₂ e di CH₄, è possibile determinare i valori di ϕ_{CO_2} e ϕ_{CH_4} mediante la definizione della curva di accumulo descritta dall'Eq. IV.1 (Hutchinson e Livingstone, 1993):

$$\phi = (C_1 - C_0) / [T * (V/A)] \quad (IV.1)$$

dove:

ϕ è il flusso (kg/m² d) di CO₂ o di CH₄, C₀ e C₁ rappresentano i valori della concentrazione di CO₂ o CH₄ rispettivamente all'inizio ed alla fine della misura, T è il tempo di misura, A rappresenta l'area della porzione di terreno investigata mentre V è il volume della camera di accumulo.

IV.3.2.2 Misure di concentrazione di ²²²Rn e ²²⁰Rn

Per quanto concerne il Radon (²²²Rn), Megumi e Mamuro, 1973 sottolineano che questo gas radioattivo è molto diffuso in natura e può essere emesso da qualsiasi roccia contenente Radio (²²⁶Ra). Il potenziale radon per una data regione è probabilmente il risultato di una combinazione di effetti dovuti alle caratteristiche del substrato roccioso (come ad esempio la presenza di minerali contenenti uranio e/o di radio) ed alle caratteristiche del suolo (come ad esempio la porosità, la permeabilità e l'umidità del terreno).

Per effetto della sua elevata abbondanza, delle sue caratteristiche di radioattività (che lo rendono rilevabile anche a basse concentrazioni) unite ad un elevato tempo di dimezzamento (3.82 giorni), delle caratteristiche di gas geochimicamente inerte (che ne consentono l'accumulo ed il trasporto per mezzo dei fluidi interstiziali), il ²²²Rn può essere utilizzato come indicatore di terremoti e/o eventi vulcanici (King, 1986), ma anche, come nel presente studio, come rivelatore di sistemi geotermici e di faglie attive (Zhang, 1996; Angelone et al., 2004; Xue et al., 2008), specie se si combinano i dati di concentrazione con quelli del suo isotopo Thoron (²²⁰Rn, tempo di dimezzamento pari a 55 secondi).

Come ogni altra metodica analitica basata sulla radioattività, la tecnica di misura del ²²²Rn e del ²²⁰Rn è basata sulla rilevazione e determinazione dell'energia emessa per effetto del decadimento radioattivo di tipo alfa e sull'utilizzo dei dati acquisiti per localizzare eventuali sistemi geotermici e/o faglie attive.

La metodologia di campionamento ed analisi utilizzata per lo studio della concentrazione di ²²²Rn e ²²⁰Rn si basa sulla metodica descritta da Zangh, 1996; Angelone et al., 2004. Tale metodica prevede che per misurare la concentrazione di ²²²Rn e ²²⁰Rn venga utilizzata una sonda portatile costituita da fioretto in acciaio di circa 70 cm, forato nella parte inferiore (diametro dei fori pari a 1 mm), dotata di un setto in gomma impermeabile ed un essiccatore (Fig. IV.9) cui è collegato uno spettrometro alfa RAD7 DurrIDGE (Fig. IV.10). Tale strumento, costituito da una camera elettrostatica avente un volume sensibile di 0.7 l, è dotato di un rivelatore a stato solido in grado di determinare la concentrazione di ²²²Rn/²²⁰Rn che vengono immessi all'interno dello strumento da una pompa a membrana avente una portata di 1 l/min. Difatti il decadimento di ²²²Rn/²²⁰Rn genera isotopi del Po caricati positivamente che vengono raccolti sulla superficie sensibile del rivelatore grazie all'azione del campo

elettrico. Poiché il radonometro registra ogni 5 minuti le particelle alfa emesse dal decadimento del ²¹⁸Po e del ²¹⁶Po e dei loro prodotti di decadimento, la misura sul campo richiede un tempo minimo di 15 minuti per garantire dei valori attendibili che non risentano delle precedenti misurazioni. La minima attività rivelabile dallo strumento utilizzato è di 500 Bq/m³.



Fig. IV.9 Sonda per la misura della concentrazione di ²²²Rn e ²²⁰Rn



Fig. IV.10 Radonometro RAD7 DurrIDGE

IV.3.2.3 Misure di concentrazione di geogas

La prospezione dei gas del suolo consiste nella raccolta di campioni di gas dalla zona non satura in modo da poter valutare la concentrazione delle specie gassose che permeano attraverso i pori dello stesso.

La metodologia di campionamento ed analisi utilizzata per la caratterizzazione dell'area in studio si basa sulla metodica proposta negli anni '70 dall'*U.S. Geological Survey* del Colorado (Reimer, 1990; Roberts et al., 1975; Brady & Rice, 1977) e, successivamente, sviluppata dal Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Roma (Lombardi et al., 1984) e dall'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Roma (Quattrocchi et al., 2004). Tale metodologia prevede che il gas presente nei pori interstiziali del suolo venga raccolto per mezzo di una sonda portatile costituita da fioretto in acciaio di circa 70 cm, forato nella parte inferiore (diametro dei fori pari a 1 mm), alla cui estremità

superiore viene collegato un setto in gomma impermeabile che consente la chiusura ermetica e, contemporaneamente, favorisce l'aspirazione del campione di gas mediante l'uso di una siringa con ago ipodermico (Fig. IV.11). Successivamente il campione prelevato viene iniettato all'interno di un apposito campionatore costituito da un cilindro di acciaio e da una valvola a tenuta di gas (dove è stato preventivamente generato un vuoto di circa 10⁻² mbar) e conservato per le successive analisi di laboratorio (Fig. IV.12).



Fig. IV.11 Campionatore per il prelievo dei campioni di geogas



Fig. IV.12 Serbatoi per il contenimento dei campioni di geogas

È importante che la profondità di penetrazione della sonda di campionamento sia sempre superiore a 60 cm rispetto al piano di campagna in modo da raggiungere quella porzione di terreno in cui non si risente dell'effetto dell'aria atmosferica.

I campioni di geogas prelevati nell'area in studio sono stati analizzati presso i laboratori dell'INGV in Roma mediante gascromatografo Varian CP2002P, in modo da determinare la concentrazione delle seguenti specie gassose: He, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂.

IV.4 Risultati e discussione

I dati sperimentali raccolti durante l'esecuzione della campagna Matzaccara 2010 (Fig. IV.6), sono stati memorizzati all'interno di un geodatabase, analizzati statisticamente e,

successivamente, processati in modo da ottenere delle mappe delle isoanomale mediante un approccio geostatistico (per i dettagli sul procedimento di analisi variografica e *kriging* dei dati ambientali si può fare riferimento a Mazzella e Mazzella, 2010).

In Tab. IV.1 sono riportati i risultati delle analisi statistiche effettuate sui dati raccolti durante la campagna geochimica di Matzacara.

Tab. IV.1 Elaborazioni statistiche dei dati relativi ai flussi di CO₂ e CH₄

		n.dat	min	LQ	mediana	media	UQ	max	dev.st.
Flussi	φCO ₂ [g/m ² d]	265	0.930	6.438	9.310	10.089	12.742	34.250	5.575
	φCH ₄ [g/m ² d]	265	0.010	0.010	0.070	0.542	0.8425	4.750	0.843

In Fig. IV.13 e Fig. IV.14 sono mostrati gli istogrammi relativi ai dati dei flussi di CO₂ e CH₄ misurati nell'area in esame. L'analisi statistica esplorativa (ingl. *Exploratory Data Analysis, EDA*) ha evidenziato che i dati di flusso di CO₂ e CH₄ sono caratterizzati da bassa dispersione seppure l'ampio *range* e gli elevati valori di asimmetria (rispettivamente 1.16 per la CO₂ e 2.17 per il CH₄) indichino la presenza di un elevato numero di *outlier*.

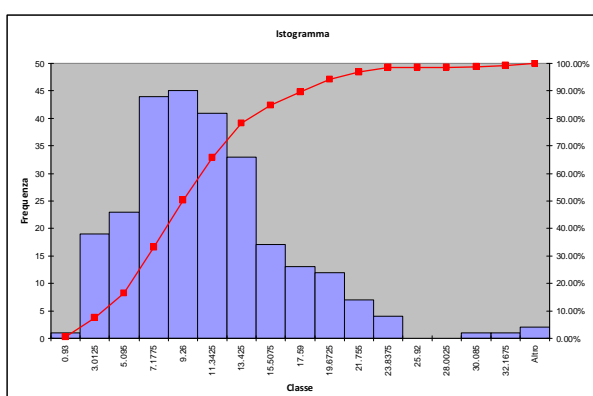


Fig. IV.13 Istogramma relativo ai dati di flusso CO₂

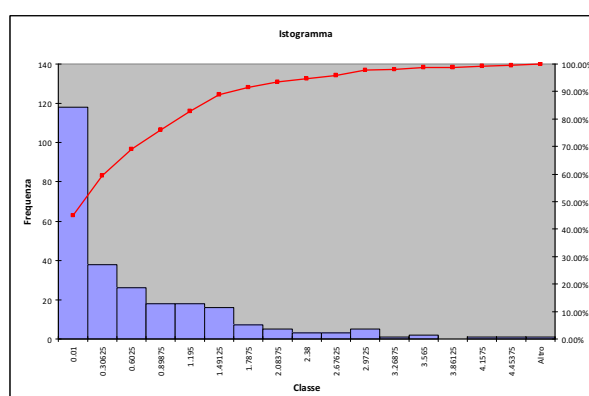


Fig. IV.14 Istogramma relativo ai dati di flusso CH₄

Successivamente sul *dataset* dei flussi di CO₂ e CH₄ è stata condotta un'analisi geostatistica per valutare la distribuzione spaziale dei flussi, determinare l'influenza della faglie certe/presunte sulla distribuzione dei dati e costruire le mappe delle isoanomale.

Nelle Fig. IV.16 e Fig. IV.18 sono mostrate le mappe delle isoanomale dei flussi di CO₂ e CH₄ nell'area di Matzaccara ottenute mediante il *kriging* dei dati sperimentali. Le classi di rappresentazione dei risultati sono state definite sulla base dell'analisi dei NPP (ingl. *normal probability plot*) dei flussi e dell'individuazione delle soglie di anomalia attraverso l'approccio proposto da Sinclair, 1974 per i dati geochimici (Fig. IV.15 e Fig. IV.17). Tale approccio consente di individuare, attraverso un metodo grafico basato sull'analisi degli NPP, le classi dei valori sperimentali: ogni variazione di pendenza della curva indica, difatti, l'esistenza di una nuova classe di valori.

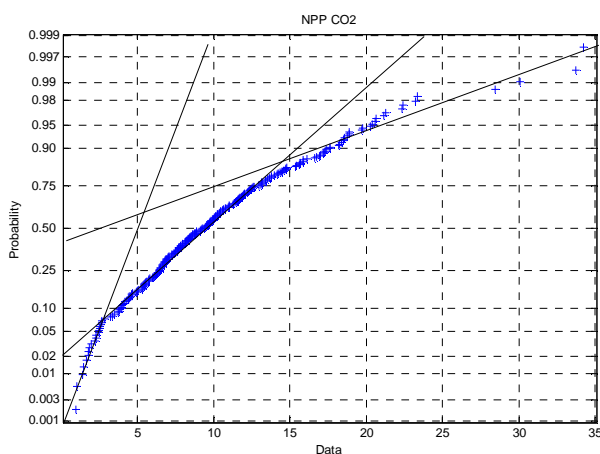


Fig. IV.15 Classi di valori di ϕ_{CO_2}

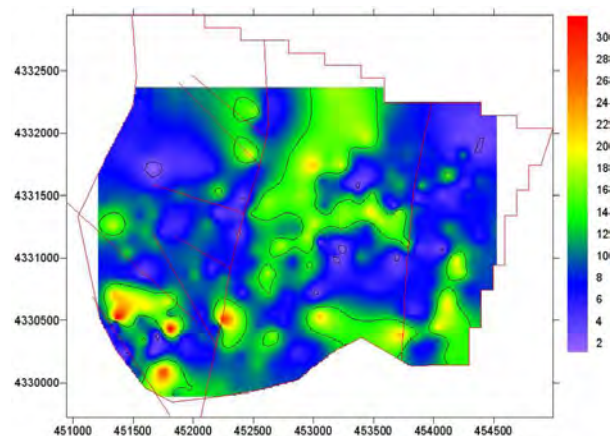


Fig. IV.16 Flusso di CO₂ nell'area di Matzaccara

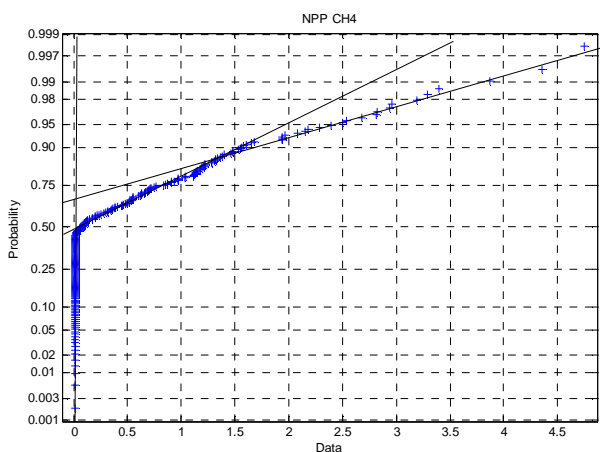


Fig. IV.17 Classi di valori di ϕ_{CH_4}

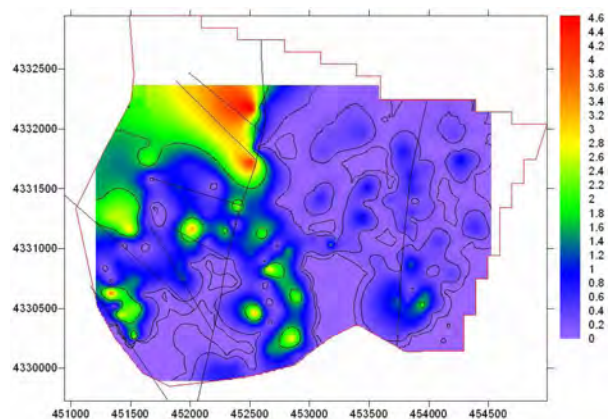


Fig. IV.18 Flusso di CH₄ nell'area di Matzaccara

Una volta ottenuti i risultati mostrati in Fig. IV.16 e Fig. IV.18, sfruttando le potenzialità del GIS è stato possibile calcolare la *baseline* ovvero l'*output* pre-iniezione di CO₂ e CH₄ per l'area investigata. In Tab. IV.2 è mostrato la procedura di calcolo della *baseline* dell'area per la CO₂ ed il CH₄.

Tab. IV.2 Calcolo della *baseline* di CO₂ e CH₄ per l'area in studio

CO ₂				CH ₄			
Classe	Flux_med [g/m ² d]	Area [m ²]	Output [t/d]	Classe	Flux_med [g/m ² d]	Area [m ²]	Output [t/d]
Background 0.000÷2.809	9.79	5069796.03	49.62	Background 0.000÷0.146	0.04	2446571.65	0.09
Anom. locali 2.809÷13.080	16.01	1355347.42	21.70	Anomalie Locali 0.146÷1.676	0.78	3425629.52	2.67
Anomalie 13.080÷34.250	30.06	26215.90	0.79	Anomalie 1.676÷4.753	2.63	579158.18	1.53
Totale			22.49	Totale			4.20

I risultati ottenuti si mantengono sempre al di sotto dei valori medi italiani e, in generale, rientrano nel campo dei flussi legati alle attività biologiche superficiali di ossidazione della sostanza organica. Le aree caratterizzate dai valori di flussi più elevato sembrano associate ad aree localizzate nei pressi di corsi d'acqua e/o in corrispondenza di aree morfologicamente depresse in cui, l'effetto della maggiore umidità, determina un aumento dei processi di ossidazione della sostanza organica e/o dell'attività biologica.

In Tab. IV.3 sono riportati i risultati delle analisi statistiche effettuate sui dati di concentrazione di ²²²Rn e ²²⁰Rn raccolti durante la campagna geochimica nell'area in esame.

Tab. IV.3 Elaborazioni statistiche dei dati relativi alle concentrazioni di ²²²Rn/²²⁰Rn

	n.dati	min	LQ	mediana	media	UQ	max	dev.st.
²²² Rn [Bq/m ³]	110	103.0	621	1370	2049.1	2960	8470.0	1914.6
²²⁰ Rn [Bq/m ³]	110	34.5	2590	6266	10645.7	14700	63700.0	12034.3

Anche per quanto concerne il *dataset* delle concentrazioni di ²²²Rn/²²⁰Rn è stata condotta un'analisi geostatistica per valutarne la distribuzione spaziale, la variabilità in corrispondenza delle faglie certe/presunte e costruire le mappe delle isoanomale. In Fig. IV.19 e Fig. IV.20 sono mostrate le mappe delle isoanomale della concentrazione di ²²²Rn e ²²⁰Rn nell'area in studio ottenute mediante il *kriging* dei dati sperimentali.

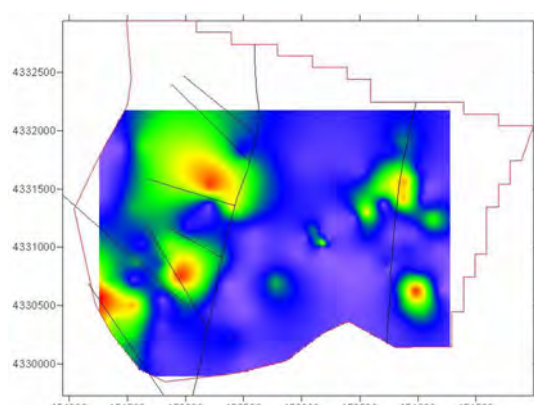


Fig. IV.19 Carta delle isoanomale del ²²²Rn

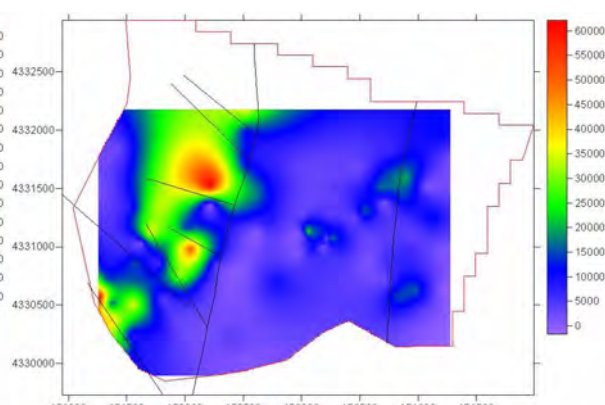


Fig. IV.20 Carta delle isoanomale del ²²⁰Rn

L'analisi delle carte di distribuzione del ²²²Rn e del ²²⁰Rn evidenzia la presenza di una zona caratterizzata da elevati valori nel settore occidentale dell'area in esame, in corrispondenza del campo di fratture presente in corrispondenza di Punta S'Arena. In Tab. IV.4 è mostrato il confronto tra i parametri statistici della distribuzione dei dati misurati nell'area in esame ed i valori relativi al *database* nazionale riportati da Annunziatellis et al., 2003.

Tab. IV.4 Confronto tra i parametri statistici dei valori di ²²²Rn e ²²⁰Rn misurati nell'area in esame e quelli presenti nel database nazionale (Annunziatellis et al., 2003)

²²² Rn [Bq/m ³]	n.dat	min	LQ	mediana	media	UQ	max	dev.st.	Soglia Anomalia
Matzaccara	110	103.0	621	1370	2049.1	2960	8470.0	1914.6	1980
Ciampino	274	1500	23300	30500	52000	64800	367800	47200	64400
Aree Vulcaniche	2657	400	12200	28500	43400	59900	393300	45000	80000
Italia	10520	400	5500	13700	26600	32900	1200000	39500	

Il confronto mostrato in Tab. IV.4 dimostra che i valori presenti nell'area sono molto inferiori a quelli medi nazionali e, in particolar modo, a quelli caratteristici di aree tettonicamente attive e/o vulcaniche. Solamente nel settore occidentale dell'area studiata tali anomalie sembrano organizzate secondo una direzione preferenziale (NE – SW) che potrebbe coincidere con uno dei sistemi di fratture più importanti nell'area. Tali anomalie, seppure registrate in corrispondenza di un'area segnata dalla presenza di un esteso campo di fratture, potrebbero essere prodotte dalle particolari caratteristiche geologiche delle ignimbriti e rioliti affioranti nel settore occidentale dell'area piuttosto che dalla presenza del campo di fratture stesso che, dunque, potrebbe verosimilmente risultare un sistema non-attivo. Per poter valutare questo aspetto, sono in fase di esecuzione ulteriori studi *in situ*.

In Tab. IV.5 sono riportati i risultati delle analisi statistiche effettuate sui dati di concentrazione di geogas presenti nei suoli dell'area in esame.

Anche per quanto concerne il dataset delle concentrazioni di geogas nei suoli è stata condotta un'analisi geostatistica per valutarne la distribuzione spaziale, la variabilità in corrispondenza delle faglie certe/presunte e costruire le mappe delle isoanomale. Nelle Fig. IV.21, Fig. IV.22, Fig. IV.23, Fig. IV.24, Fig. IV.25 e Fig. IV.26 sono mostrate le mappe delle isoanomale delle concentrazioni di He, H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO₂ nell'area in studio ottenute mediante il *kriging* dei dati sperimentali.

IV. Caratterizzazione del sito di stoccaggio della CO₂: calcolo della *baseline* pre-iniezione.

Tab. IV.5 Elaborazioni statistiche dei dati relativi alle concentrazioni di He, H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO₂

	n.dat	min	LQ	mediana	media	UQ	max	dev.st.
He [ppm]	110	3.000	4.640	4.980	5.089	5.330	12.18	1.045
H ₂ [ppm]	110	0.040	0.430	0.890	1.542	2.000	6.620	1.563
O ₂ [%]	110	16.61	19.65	20.00	19.89	20.29	22.85	1.056
N ₂ [%]	110	76.16	77.54	78.29	78.38	79.08	82.69	1.191
CH ₄ [ppm]	110	0.070	1.140	1.990	2.183	3.130	15.520	1.848
CO ₂ [%]	110	0.070	0.230	0.420	0.538	0.630	1.770	0.425

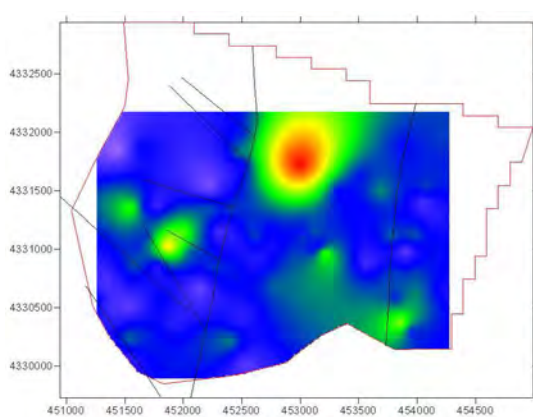


Fig. IV.21 Carta delle isoanomale del He

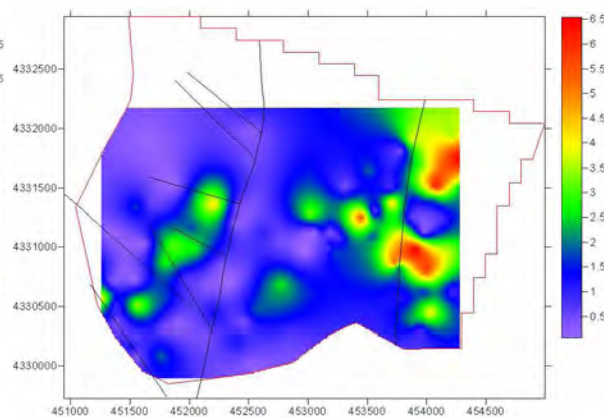


Fig. IV.22 Carta delle isoanomale del H₂

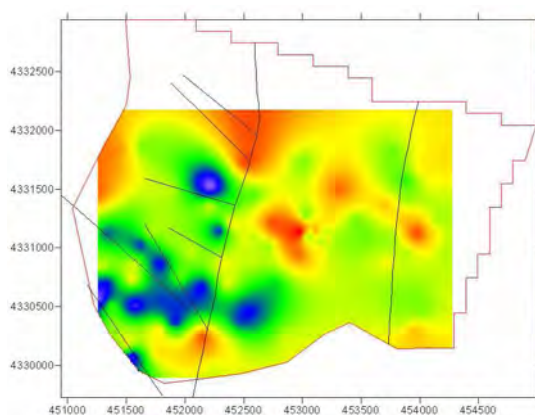


Fig. IV.23 Carta delle isoanomale dell'O₂

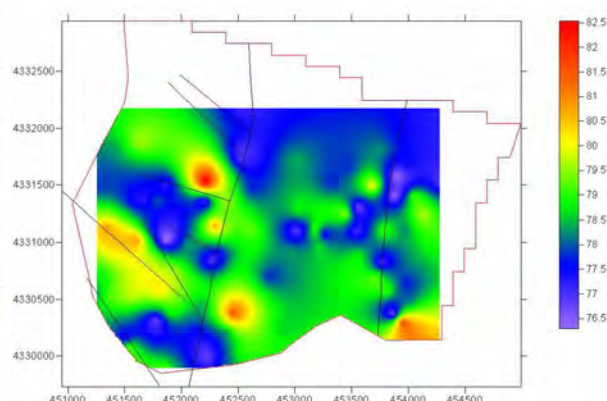


Fig. IV.24 Carta delle isoanomale del N₂

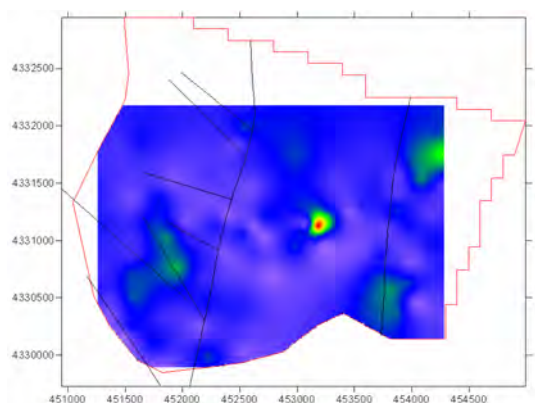


Fig. IV.25 Carta delle isoanomale del CH₄

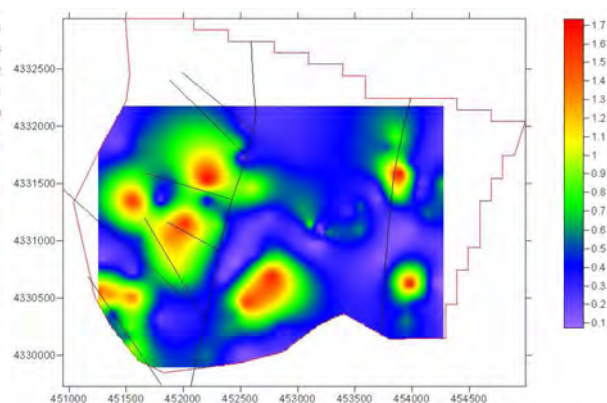


Fig. IV.26 Carta delle isoanomale del CO₂

In Tab. IV.6 è mostrato il confronto tra i parametri statistici della distribuzione dei valori di ²²²Rn, CH₄, CO₂, He misurati nell'area in esame e quelli riportati da Beaubien et al., 2003; Annunziatellis et al., 2003; Annunziatellis et al., 2008 relativi al *database* nazionale italiano.

Il confronto mostrato in Tab. IV.6 dimostra che i valori presenti nell'area sono molto inferiori a quelli medi nazionali (evidenziati in grigio scuro) e, in particolar modo, a quelli caratteristici di aree tettonicamente attive e/o vulcaniche (evidenziati in grigio chiaro). I valori più elevati misurati in alcuni settori dell'area studiata, dunque, potrebbero essere indice di un'abbondante presenza di sedimenti organici che, come risultato, produrrebbe intensi fenomeni biochimici di ossidazione della sostanza organica. A tale proposito in Fig. IV.27 viene riportato il diagramma ternario in cui sono riportati i valori di concentrazione di CO₂, N₂ e O₂.

IV. Caratterizzazione del sito di stoccaggio della CO₂: calcolo della *baseline* pre-iniezione.

Tab. IV.6 Confronto tra i parametri statistici dei valori di ²²²Rn, CH₄, CO₂ ed He, caratteristici dell'area in esame, quelli relativi alle aree vulcaniche (grigio chiaro) e quelli relativi all'intero database nazionale (grigio scuro) (Beaubien et al., 2003; Annunziatellis et al., 2003; Annunziatellis et al., 2008)

	dati	min	LQ	mediana	media	UQ	max	dev.st.
²²² Rn [Bq/m ³]	110	103	621	1370	2049.1	2960	8470.0	1914.6
	2657	400	12200	28500	43400	59900	393300	45000
	10520	400	5500	13700	26600	32900	393300	45000
CH ₄ [ppm]	110	0.070	1.14	1.99	2.183	3.130	15.520	1.848
	3395	0.010	1.04	1.69	16.61	2.39	7104	167.08
	11945	0.010	1.16	1.83	14.65	2.54	19396.1	263.1
CO ₂ [%]	110	0.070	0.230	0.420	0.538	0.630	1.770	0.425
	4860	0.030	0.410	0.880	3.33	1.92	100.0	10.32
	16301	0.030	0.380	0.830	1.93	1.69	100.0	6.09
He [ppm]	110	3.000	4.64	4.98	5.09	5.33	12.18	1.05
	15080	1.20	5.22	5.33	5.45	5.48	172.96	2.29
	38060	1.20	5.20	5.31	5.48	5.48	315.22	2.95

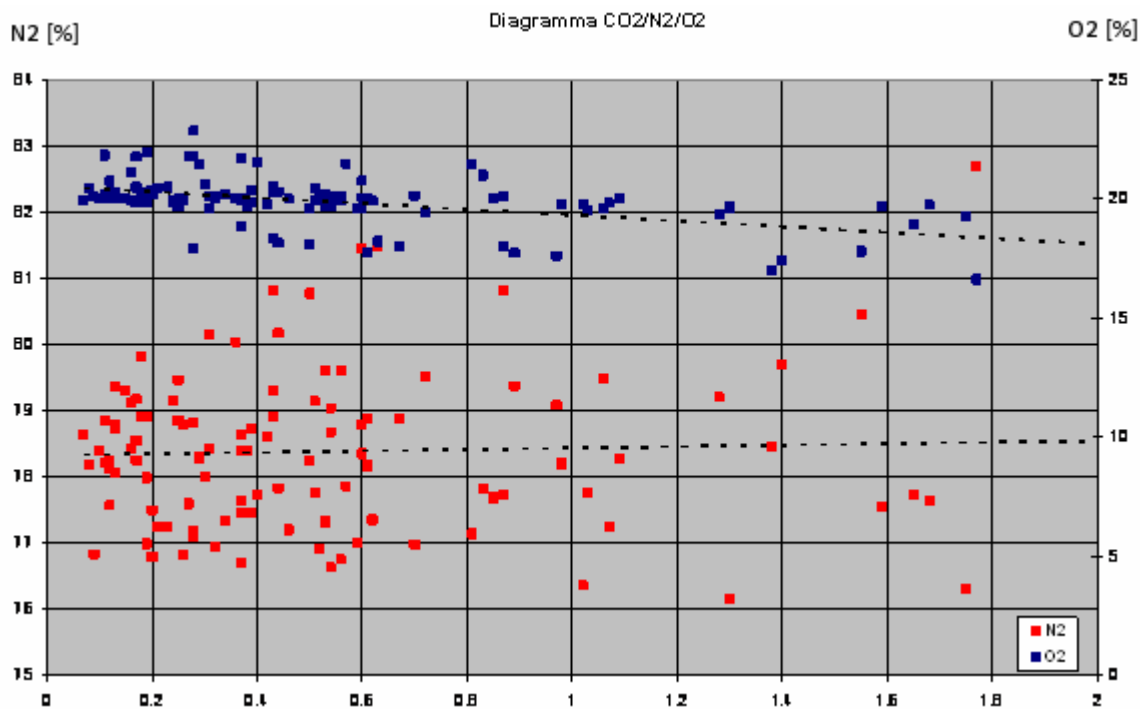


Fig. IV.27 Diagramma ternario CO₂/N₂/O₂

L'andamento del grafico di O₂ e N₂ con CO₂ mostra una correlazione inversa tra i valori di concentrazione di O₂ e di CO₂ (coefficiente angolare ≈ -1.2) ed un legame circa costante tra N₂ e CO₂ (coefficiente angolare ≈ 0.1). Come riportato in Annunziatellis et al., 2003, un comportamento di questo tipo in cui ad una concentrazione pressoché costante di N₂ è associato un *trend* crescente della concentrazione di CO₂ e decrescente dell'O₂ è riconducibile alla normale attività biochimica superficiale in cui la riduzione dell'ossigeno può essere imputata al consumo dello stesso per ossidazione della materia organica presente; nel caso in cui, invece, la diminuzione della concentrazione di O₂ fosse seguita da una contestuale riduzione di quella dell'N₂, la spiegazione sarebbe legata alla miscelazione dell'aria atmosferica con i gas provenienti dal sottosuolo. In questo contesto, la presenza di valori elevati di CO₂ di origine biochimica superficiale potrebbe mascherare apporti profondi seppure di entità modesta.

IV.5 Conclusioni

Una comprensione chiara e dettagliata dei meccanismi di migrazione dei gas dal sottosuolo alla superficie risulta di fondamentale importanza per scegliere in maniera il serbatoio di stoccaggio geologico di CO₂ più idoneo a garantire delle buone caratteristiche di infettività, contenimento e capacità. La possibilità di rilevare velocemente una perdita di CO₂ dal serbatoio geologico rappresenta, forse, l'aspetto più critico legati alla tecnica dello stoccaggio geologico della CO₂. Infatti legislatori, operatori tecnici e, soprattutto, l'opinione pubblica annoverano tra le principali problematiche legate a questa tecnica la possibilità che la CO₂ iniettata possa risalire in superficie e/o migrare in maniera incontrollata al di fuori del serbatoio di stoccaggio.

Le informazioni raccolte attraverso la campagna geochimica effettuata nell'area di Matzaccara risultano particolarmente preziose per lo studio preliminare delle caratteristiche intrinseche dell'area che è stata identificata mediante la procedura valutativa descritta nel Capitolo III. Proprio in considerazione di quanto esposto, appare chiara l'importanza dei risultati ottenuti attraverso la prospezione dei gas del suolo, che ha permesso di costruire anche un quadro esaustivo della *baseline* caratteristica dell'area stessa. I risultati della

ricerca consentiranno di individuare l'eventuale presenza di vie preferenziali di migrazione dei gas endogeni in modo da scegliere l'ubicazione più efficace dei sistemi di monitoraggio geochimico.

Sulla base dei risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati sperimentali raccolti è possibile concludere che:

- **i valori di flusso di CO₂ e CH₄** si mantengono al di sotto dei valori medi italiani e, in generale, rientrano nel campo dei flussi legati alle attività biologiche superficiali di ossidazione della sostanza organica. Le aree caratterizzate dai valori di flussi più elevato risultano associate alle aree umide o morfologicamente depresse in cui, l'effetto dell'umidità, determina un aumento dei processi di ossidazione della sostanza organica e/o dell'attività biologica;
- **i valori di ²²²Rn e di ²²⁰Rn** si mantengono al di sotto dei valori medi nazionali e, in particolar modo, di quelli caratteristici delle aree tettonicamente attive e/o vulcaniche. Solamente nel settore occidentale dell'area studiata tali anomalie sembrano organizzate secondo una direzione preferenziale (NE – SW) che potrebbe coincidere con uno dei sistemi di fratture più importanti nell'area. Tali anomalie, seppure registrate in corrispondenza di un'area segnata dalla presenza di un esteso campo di fratture, potrebbero essere prodotte dalle particolari caratteristiche geologiche delle formazioni affioranti piuttosto che dalla presenza del campo di fratture stesso.
- la maggior parte dei **valori di concentrazione della CO₂ nei gas del suolo** (0.1 – 2% v/v) sono molto bassi rispetto a quelli osservati nel resto dell'Italia e rientrano nel campo dei valori imputabili alla normale attività biologica superficiale; **i valori del CH₄ nei gas del suolo**, simili o inferiori a quelli atmosferici, indicano un origine legata prevalentemente agli scambi di gas tra suolo e gas atmosferici;
- soltanto un ridotto numero di campioni ha mostrato **valori di concentrazione di geogas (in particolare di He, CH₄ e CO₂)** che si discostano dall'andamento generale sopra illustrato. L'ubicazione spaziale di tali punti sembra essere casuale e, dunque, le anomalie possono essere verosimilmente attribuite alla variazione delle caratteristiche intrinseche dei suoli analizzati che possono aver influenzato l'attività

biologica e/o le condizioni di migrazione dei gas stessi (principalmente la geologia e la tessitura dei suoli, l'umidità, la maggiore o minore presenza di sostanza organica).

È tuttavia necessario evidenziare che alcuni aspetti sono ancora dubbi e dunque, ovviamente, saranno necessari ulteriori studi di caratterizzazione dell'area. A tale proposito è necessario sottolineare che la campagna geochimica che è stata realizzata ha fornito un quadro conoscitivo preliminare che può e deve essere completato mediante la realizzazione, lo studio e l'interpretazione di dati provenienti da ulteriori studi di dettaglio tra cui, ovviamente, i dati geofisici (sismica 4D, indagini elettromagnetiche, telerilevamento), quelli geomeccanici ed idrogeologici che potranno consentire, unitamente a quelli già raccolti, di elaborare il modello definitivo del serbatoio geologico e prevederne il comportamento durante le fasi di iniezione.

Capitolo V

Caratterizzazione del carbone “Sulcis” e misura sperimentale della capacità di adsorbimento della CO₂

V.1 Il carbone “Sulcis”

La fase di caratterizzazione del carbone “Sulcis” mira, fondamentalmente, ad uno studio chimico, fisico, mineralogico preliminare necessario per la determinazione sperimentale della capacità di adsorbimento della CO₂ mediante la costruzione delle isoterme di adsorbimento.

I campioni di materiale utilizzati per le analisi di caratterizzazione e per le prove di adsorbimento della CO₂ sono costituiti da carbone “Sulcis” in pezzatura grossolana (> 10 cm) cernito a mano per eliminare le materie minerali presenti, proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus.

V.1.1 Analisi bibliografica sul carbone “Sulcis”

Il carbone Sulcis (Fig. V.1) è classificato come sub-bituminoso B/A (ASTM) o glanzbraunkohle (DIN), al limite delle ligniti picee (Agus et al., 1986). Macroscopicamente si presenta di colore nero brillante con intercalazioni di strati e lenti a lucentezza variabile; manifesta spesso intensi fenomeni di fratturazione secondo piani di clivaggio ortogonali tra loro e lungo i quali si osservano sottili scaglie di natura carbonatica (Fig. V.2) (Agus et al., 1989).



Fig. V.1 Campione di carbone "Sulcis" cernito



Fig. V.2 Calcite di riempimento nelle fratture della Vitrinite (da Agus et al., 1989)

Le analisi petrografiche realizzate in passato (Agus et al., 1986; Agus et al., 1989) hanno permesso di individuare i seguenti gruppi macerali:

- **Gruppo Vitrinite** (Vitrinite [P.R.=0,45÷0,54], Telinite, Collinite): il gruppo della vitrinite è sempre presente sia sotto forma di piccoli lenti e piccoli strati intercalati agli altri gruppi macerali, sia sotto forma di grosse plaghe interessate da microfratture angolari e concordali. Tra queste si distinguono le tipiche fessure di contrazione quasi sempre presenti nella Vitrinite, le cui dimensioni solitamente molto ridotte, possono assumere anche proporzioni considerevoli in seguito ad azioni tettoniche. In quest'ultimo caso si osserva come le fratture rilevate dall'analisi macroscopica si incontrino con le fratture di contrazione, creando numerose ramificazioni e rendendo il carbone estremamente fragile;
- **Gruppo Exinite** (Cutinite, Resinite, Sporinite, Alginite, Suberinite): i macerali del gruppo exinite sono presenti in letti di spessore variabile in alternanza a letti vitrinitici. Osservando sezioni di carbone tagliate verticalmente rispetto alla stratificazione, le cuticole si presentano con sezioni molto allungate e caratteristiche dentature che formano dei fasci il cui andamento sub-orizzontale subisce spesso dei piegamenti e rotture ricollegabili alle azioni tettoniche subite dal banco di carbone; e

- **Gruppo Inertinite** (Sclerotinite, Micrinite, Semfusinite, Fusinite): i macerali del gruppo inertinite sono caratterizzati da individui a contorni ellissoidali di dimensioni micrometriche che mostrano, al loro interno, una struttura più o meno regolare.

Per ciò che riguarda gli altri minerali presenti, la bibliografia indica:

- **la presenza pressoché costante della Pirite** (diffusa sia sotto forma di minuscoli cristalli singoli aventi dimensioni comprese tra i 2÷5 µm, sia sotto forma di elementi singoli o associati con dimensioni fino a 200 µm) (Fig. V.3);
- **la presenza abbondante di una fase carbonatica** (costituita da calcite e, subordinatamente, dolomite) di riempimento delle microfratture di contrazione presenti nella fase Vitrinitica (Fig. V.4);
- **la presenza di una fase argillosa** (prevalentemente Caolino) sotto forma di sottili letti o come riempimento di celle appartenenti a plaghe inertiniche;
- **la presenza subordinata di cristalli di Quarzo, Gesso, Ossidi di Ferro e Fosfati di Calcio.**

A titolo esemplificativo, in Fig. V.5 sono riportate le principali caratteristiche chimiche relative ad alcuni campioni di carbone Sulcis prelevati nella zona settentrionale del bacino (Carta et al., 1978).

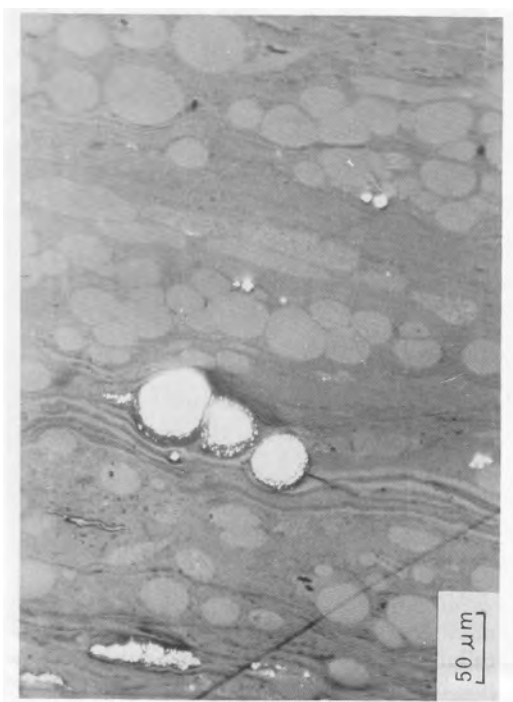


Fig. V.3 Pirite frambooidale, ingrandimento 160x (Agus et al., 1989)



Fig. V.4 Calcite di riempimento delle fratture nella Vitrinite (Agus et al., 1989)

	campione 1	campione 2	campione 3	campione 4
	Seruci T.V.	Seruci Granitello	Tipo R	Tipo P
M.V. totali	34,06%	44,76%	40,40%	40,40%
Ceneri	46,12%	12,32%	38,80%	41,80%
S totale	4,50%	7,18%	5,45%	5,47%
S pirritico	2,75%	3,30%	1,62%	1,93%
S solfatico	0,05%	0,12%	0,42%	0,43%
S organico	1,70%	3,76%	3,41%	3,11%
CO ₂	n.d.	n.d.	7,50%	10,00%
C totale	39,13%	63,72%	42,60%	37,50%
C organico	n.d.	n.d.	40,55%	34,77%
H	2,90%	4,50%	2,40%	2,20%
N	n.d.	n.d.	0,79%	0,78%
Cl	n.d.	n.d.	0,05%	0,05
Potere Calorifico Superiore [MJ/Kg]	14,19	25,21	16,45	14,96

Fig. V.5 Caratteristiche del carbone "Sulcis" (da Carta et al., 1978)

Risulta dunque evidente come la caratteristica fondamentale del carbone Sulcis sia data dai suoi elevati contenuti in zolfo. Il S è un elemento costantemente presente nel carbone la cui presenza, forme e distribuzione dipendono dalla sua genesi e dalle caratteristiche dei paleo-ambienti nei quali è avvenuta la sedimentazione della fase vegetale. In particolare,

Agus e Garbarino, 1986 sottolineano che lo zolfo può essere presente in un corpo carbonifero sotto forma di:

1. **zolfo organico**, legato al carbonio nei composti organici del carbone;
2. **zolfo piritico**, legato nei solfuri inorganici, essenzialmente pirite con marcassite subordinata;
3. **zolfo solfatico**, in particolare del solfato di calcio (nelle forme di Anidride, CaSO₄ e/o Gesso, CaSO₄ · 2H₂O), la cui quantità è generalmente trascurabile se il carbone non ha subito processi di ossidazione; e
4. **zolfo elementare**.

Un aspetto particolarmente importante del carbone "Sulcis" risiede nel fatto che, per ciascun livello carbonifero, la distribuzione dello zolfo dimostra spesso notevoli variazioni in funzione della posizione e della profondità. Tale variazione è frequente per i giacimenti *paralici*, nei quali si ritrovano concentrazioni elevate di pirite spesso nel tetto nel letto dello strato ed in corrispondenza di particolari orizzonti, spesso fossiliferi, che corrispondono ad avvenute modificazioni delle condizioni del paleo-ambiente genetico. Per questo motivo, le condizioni di microvariabilità a cui è stato sottoposto il bacino sulcitano hanno determinato un carbone le cui caratteristiche *variano oltre che da uno strato all'altro, da zona a zona e, particolarmente, procedendo da Nord a Sud* (Carta, 1982).

V.1.2 Caratterizzazione di laboratorio del carbone "Sulcis"

I campioni di materiale utilizzati per le analisi di caratterizzazione e per le prove di adsorbimento della CO₂ sono costituiti da carbone "Sulcis" in pezzatura grossolana (> 10 cm) cernito a mano, proveniente dalla miniera di Nuraxi Figus (Fig. V.6).



Fig. V.6 Carbone "Sulcis" cernito utilizzato per gli studi sperimentali

V.1.2.1 Preparazione dei campioni

Date le dimensioni dei campioni di carbone (> 10cm), prima di poter procedere con le analisi e con le prove di adsorbimento si è resa necessaria una preventiva fase di riduzione delle dimensioni granulometriche dei campioni.

Lo studio della letteratura scientifica internazionale (Mavor M.J. et al., 1990; Kross et al., 2002; Ozdemir et al., 2004; Li D., et al., 2009; Ozdemir e Schroeder, 2009) riguardante la metodologie per la caratterizzazione chimica, fisica e mineralogica dei carboni e le metodiche per lo studio della capacità di adsorbimento della CO₂, hanno indotto a condurre la macinazione in modo da ottenere un prodotto passante al 100 % al vaglio da 0.212 mm. La fase di comminuzione è stata realizzata mediante una preventiva fase di frantumazione a secco con frantoio a mascelle (Fig. V.7, Fig. V.8), seguita da una fase di macinazione a secco con mulino a barre in circuito chiuso (Fig. V.9, Fig. V.10).



Fig. V.7 Frantoio a mascelle "Fisher" utilizzato per la frantumazione primaria



Fig. V.8 Frantoio a mascelle



Fig. V.9 Mulino a barre utilizzato per la macinazione



Fig. V.10 Particolare del mulino a barre

Per quanto riguarda la fase di frantumazione si è scelto di utilizzare il frantoio da laboratorio *Fisher* con regolazione 9: tale regolazione ha permesso di ottenere un campione con dimensioni massime sotto i 10 mm da inviare, previa vagliatura a 0.212 mm, ai due mulini a barre cilindrici da laboratorio ($\phi = 21$ cm, $h = 28$ cm), operanti in parallelo e caricati ognuno con 5 barre del $\phi = 22$ mm da 0.907 kg cadauna e 7 barre $\phi = 18$ mm da 0.637 kg cadauna per un peso totale della carica macinante di circa 9 kg.

Al fine di poter operare in circuito chiuso, il mulino è stato caricato con una quantità tra 0.240 e 0.290 kg di materiale e ogni ciclo di macinazione ha avuto una durata variabile tra i 6 e i 10 minuti in modo da garantire sempre una percentuale di passante al vaglio di controllo di circa il 50 %. La procedura utilizzata ha garantito una limitazione della sovramacinazione che avrebbe potuto produrre eccessive quantità di finissimi con possibili effetti negativi sulla procedura sperimentale per la determinazione della capacità di adsorbimento del carbone.

V.1.2.2 Analisi granulometriche

Il materiale ottenuto attraverso la fase di preparazione, dopo essere stato preventivamente omogeneizzato, quartato e campionato (Fig. V.11), è stato sottoposto ad un'analisi granulometrica in laboratorio mediante vagliatura a secco e ad umido.



Fig. V.11 Particolare delle operazioni di quartatura del campione

In Tab. V.1 sono riportati i risultati delle analisi granulometriche effettuate in laboratorio; in Fig. V.12 è rappresentata la curva granulometrica.

Tab. V.1 Risultati analisi granulometriche

Classe Granulometrica		Massa [%]	Trattenuto [%]	Passante [%]
-0.250	+0.212	0.00	0.00	100.00
-0.212	+0.150	35.86	35.86	64.14
-0.150	+0.106	21.45	57.31	42.69
-0.106	+0.075	15.43	72.74	27.26
-0.075	+0.053	4.75	77.49	22.51
-0.053	+0.045	4.76	82.25	17.75
-0.045	+0.037	1.31	83.56	16.44
-0.037	+0.030	16.44	100.00	0.00

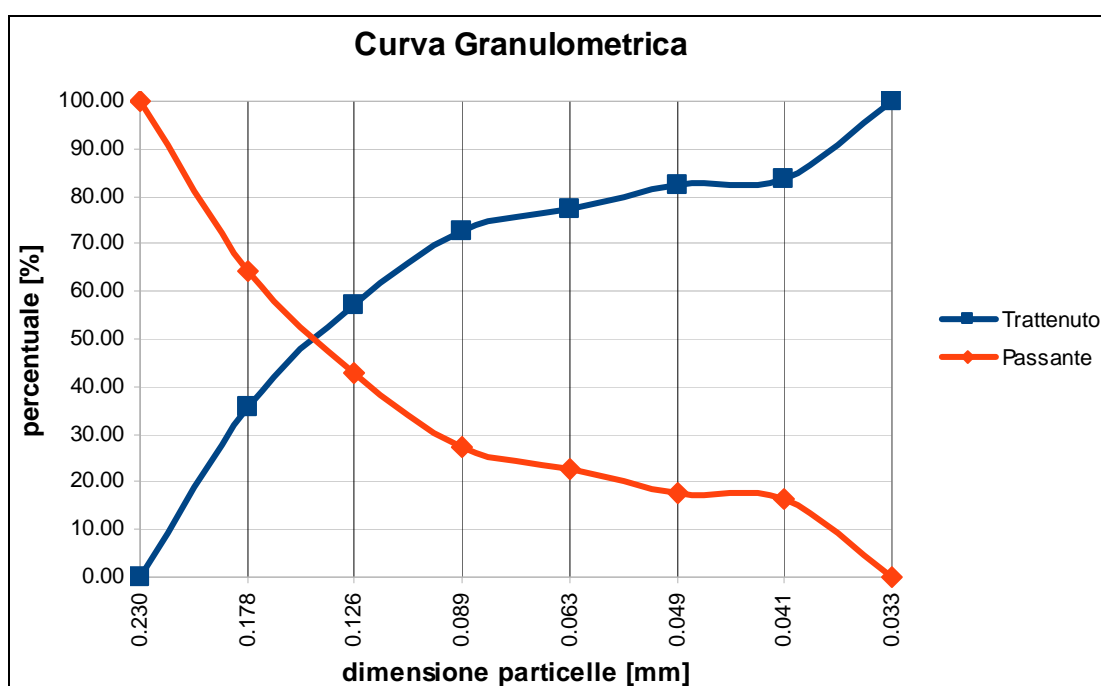


Fig. V.12 Curva granulometrica

V.1.2.3 Analisi della massa volumica

La massa volumica è stata determinata mediante picnometro AccuPyc 1330 di proprietà dell'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria di Cagliari del CNR (Fig. V.13).

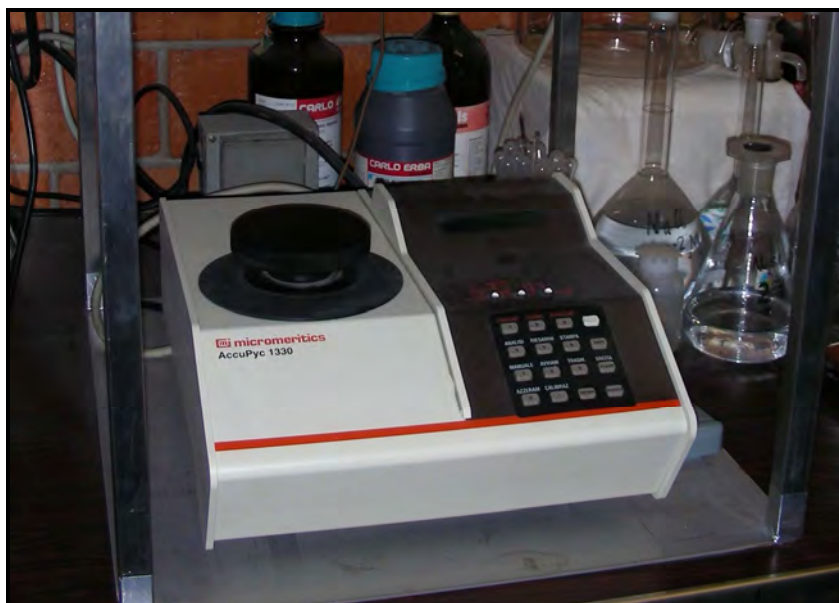


Fig. V.13 Picnometro AccuPyc 1330.

L'apparecchiatura (Fig. V.13) utilizzata determina la massa volumica del campione attraverso due stadi:

- preventiva misura della massa del campione mediante una bilancia elettronica ad elevata precisione; e
- successiva misura del volume del campione, dalla differenza di pressione che si determina facendo espandere un gas all'interno della cella (avente volume noto) in cui è presente il campione.

Effettuate le due misurazioni (massa e volume del campione), l'apparecchiatura calcola il valore della massa volumica mediante l'Eq. V.1:

$$\rho = m/V \quad (V.1)$$

dove m [g] è la massa del campione e V [cm³] il volume.

In Tab. V.2 sono indicati i risultati delle misurazioni effettuate su tre distinti campioni di carbone "Sulcis" Nuraxi Figus (NF).

Tab. V.2 Risultati analisi massa volumica

Campione	Massa Volumica [g/cm ³]
NF 1	1.4494
NF 2	1.4423
NF 3	1.4475
media	1.4464

V.1.2.4 Analisi immediate (Proximate Analysis)

Le analisi immediate del carbone NF sono state effettuate per via strumentale mediante il LECO MAC-400 di proprietà del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari (Fig. V.14 e Fig. V.15).



Fig. V.14 LECO MAC-400



Fig. V.15 Sistemazione dei crogiuoli portacampioni all'interno del LECO MAC-400

Il LECO MAC-400 è costituito da 3 elementi principali:

- un forno a resistenza elettrica, all'interno del quale è presente una bilancia di precisione su cui poggia una giostra rotante portacampioni (sino ad un massimo di 19) contenenti il materiale da analizzare;
- l'unità elettronica, che consente di eseguire automaticamente tutte le operazioni impostate; e

- l'unità di controllo, che riceve gli ordini impartiti per l'esecuzione delle prove e stampa i risultati delle analisi.

In Tab. V.3 sono indicati i risultati delle misurazioni effettuate su tre distinti campioni di carbone "Sulcis" Nuraxi Figus (NF).

Tab. V.3 Risultati analisi MAC-400

NF (-0.212mm)	NF 1	NF 2	NF 3	media
Umidità [%]	8.24	8.32	8.28	8.28
Ceneri [%]	6.17	6.56	6.34	6.35
Materie volatili [%]	45.22	45.39	46.52	45.71
Carbonio fisso [%]	40.37	39.73	38.86	39.65

V.1.2.5 Analisi elementare (CHN Analysis)

Le analisi elementari del carbone NF sono state effettuate mediante il LECO CHN-1000 di proprietà del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari (Fig. V.16).



Fig. V.16 LECO CHN 1000.

Il principio su cui si basa tale strumento è rappresentato dal cosiddetto “metodo di Dumas” ovvero sulla rapida e completa ossidazione del campione in analisi per *flash combustion*. Tale processo, effettuato ad altissime temperature (circa 950°C), genera CO₂, H₂O, che vengono convogliati, utilizzando He come *carrier*, su di un opportuno catalizzatore, per completare il processo di ossidazione. A questo punto la corrente gassosa viene inviata a:

- un primo rivelatore ad infrarosso che determina, a partire dal contenuto di H₂O e di CO₂, il C e l’H contenuti; e
- un rivelatore a conducibilità termica che misura il contenuto di N.

In Tab. V.4 sono indicati i risultati delle misurazioni effettuate su tre distinti campioni di carbone “Sulcis” Nuraxi Figus (NF).

Tab. V.4 Risultati analisi CHN

NF (-0.212mm)	NF 1	NF 2	NF 3	media
C [%]	69.4	68.3	69.0	68.9
H [%]	5.87	5.55	5.65	5.69
N [%]	1.50	1.58	1.67	1.58

V.1.2.6 Analisi chimica

A causa della notevole complessità della matrice organica del carbone, la determinazione degli elementi maggiori e di quelli in traccia ha richiesto il pretrattamento del campione in modo da ottenerne la disgregazione completa. Questa è stata ottenuta attraverso:

- fusione di un’aliquota di 0.1 g di carbone NF in muffola a 1000°C mediante l’utilizzo del fondente Li₂B₄O₇ per la determinazione degli elementi maggiori; e
- digestione acida di un’aliquota di 0.25 g di carbone NF su piastra a 180°C mediante utilizzo di HF, HNO₃, HCl, HClO₄ per la determinazione degli elementi in traccia.

Al termine di entrambi i trattamenti, i crogiuoli che contenevano i campioni sono stati raffreddati per 2 ore a temperatura ambiente in essiccatore; successivamente il contenuto di ciascuno di essi è stato filtrato e diluito a 200 ml per la determinazione degli elementi maggiori, filtrato e diluito a 50 ml per la determinazione degli elementi in traccia (Fig. V.17).



Fig. V.17 Particolare di alcune fasi della preparazione dei campioni per le analisi chimiche mediante ICP-OES

Le soluzioni così ottenute sono state sottoposte ad analisi attraverso l'ICP-OES Optima 7000 DV (ingl. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) di proprietà del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari (Fig. V.18).

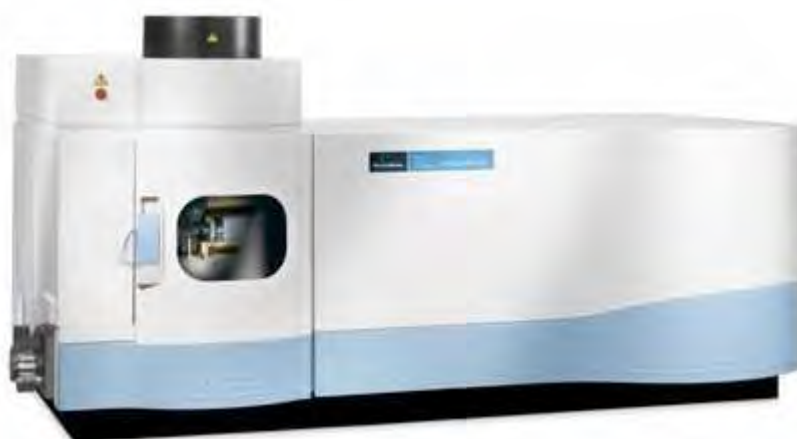


Fig. V.18 ICP-OES Optima 7000 DV.

Il principio di funzionamento dello strumento utilizzato può essere schematizzato secondo le seguenti fasi:

- il campione liquido viene aspirato e pompato, assieme ad un *carrier gas* (tipicamente Ar) nel sistema d'introduzione costituito da una camera spray e da un nebulizzatore;
- l'aerosol che si forma viene iniettato alla base del plasma;
- durante l'attraversamento del plasma, l'aerosol passa in zone a temperatura crescenti in cui si asciuga, si vaporizza, si atomizza e infine si ionizza;
- quando raggiunge la zona analitica del plasma (ad una temperatura approssimativa di 6,000 ÷ 7,000°K), la miscela sarà costituita da atomi e ioni eccitati che rappresentano la composizione elementare del campione;
- gli atomi eccitati emettono fotoni di luce a lunghezze d'onda specifiche (emissione atomica) che vengono rilevati e misurati;
- la retta di calibrazione intensità-concentrazione, consente di tradurre i segnali elettrici misurati in concentrazione dell'analita nel campione.

In Tab. V.5 sono indicati i risultati della determinazione degli elementi maggiori e di quelli in traccia.

Tab. V.5 Risultati analisi chimiche carbone Sulcis NF

NF (-0.212mm)			
Elementi maggiori		Elementi in traccia	
Al ₂ O ₃	0.476 wt%	As	0.00 ppm
Fe ₂ O ₃	1.706 wt%	Be	0.39 ppm
MnO	0.001 wt%	Cd	0.21 ppm
MgO	0.524 wt%	Co	1.00 ppm
CaO	1.309 wt%	Cr	13.76 ppm
K ₂ O	0.039 wt%	Cu	7.50 ppm
Na ₂ O	0.049 wt%	Ni	15.94 ppm

TiO ₂	0.023 wt%	Pb	9.75 ppm
P ₂ O ₅	0.033 wt%	Sb	0.57 ppm
BaO	72.580 ppm	Se	4.46 ppm
SiO ₂	2.157 wt%	Sn	4.66 ppm
		Zn	51.81 ppm

V.1.2.7 Analisi mineralogica

Gli spettri di diffrazione a raggi X (ingl. *XRD pattern*, Fig. V.19) sono stati ottenuti mediante il diffrattometro Rigaku Geigerflex di proprietà del Dipartimento di Geoingegneria e Tecnologie Ambientali dell'Università degli Studi di Cagliari (Fig. V.20). Lo strumento utilizzato è dotato di tipica geometria orizzontale $\theta - 2\theta$ Bragg-Brentano e tubo per la generazione dei raggi X con anodo in rame ($\lambda_{Cu} = 1.54178 \text{ \AA}$). Le analisi strumentali sono state condotte a temperatura ambiente (25°C) con i seguenti parametri operativi:

- tensione di corrente pari a 30 kV;
- intensità di corrente pari a 30 mA; e
- velocità angolare di scansione pari a 2 θ / minuto.



Fig. V.19 Spettro di diffrazione



Fig. V.20 Diffrattometro Rigaku Geigerflex

La diffrazione a raggi-X (ingl. *XRD Analysis*) rappresenta uno dei metodi più efficaci per la determinazione delle fasi cristalline contenute all'interno dei minerali e/o dei materiali solidi.

Una misura XRD utilizza una sorgente di radiazione con lunghezza d'onda di poche decine di Å emessa da un elettrodo eccitato dagli elettroni emessi da un filamento di tungsteno per effetto termoionico. La radiazione viene fatta incidere con angolo θ rispetto alla superficie del campione che viene polverizzato molto finemente. Quando la condizione di Bragg (Eq. V.2) risulta soddisfatta, il rivelatore, in direzione dell'angolo θ , misurerà un picco di intensità della radiazione diffratta dal campione, al quale corrisponderà il relativo composto che l'ha generato.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (V.2)$$

In Fig. V.21, è riportato l'*XRD pattern* con l'interpretazione dei risultati dell'analisi diffrattometrica. Con riferimento alla Fig. V.21, si può evidenziare:

- l'abbondante presenza di **materiale organico amorfo**;
- la presenza dei solfuri di ferro **Pirite (P)** e **Marcassite (M)**;
- la presenza delle fasi carbonatiche **Calcite (C)** e **Dolomite (D)**;
- la presenza delle fasi argillose **Caolino (K)** ed **Illite (I)**;
- la presenza subordinata di **Quarzo (Q)**, **Gesso (G)**, **Siderite (S)** e **Clorite (L)**.

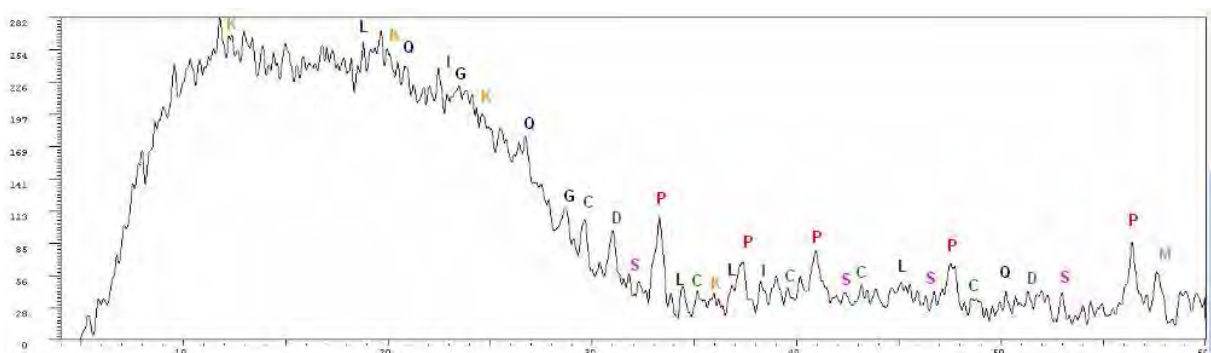


Fig. V.21 Interpretazione del *XRD pattern* del carbone "Sulcis" NF

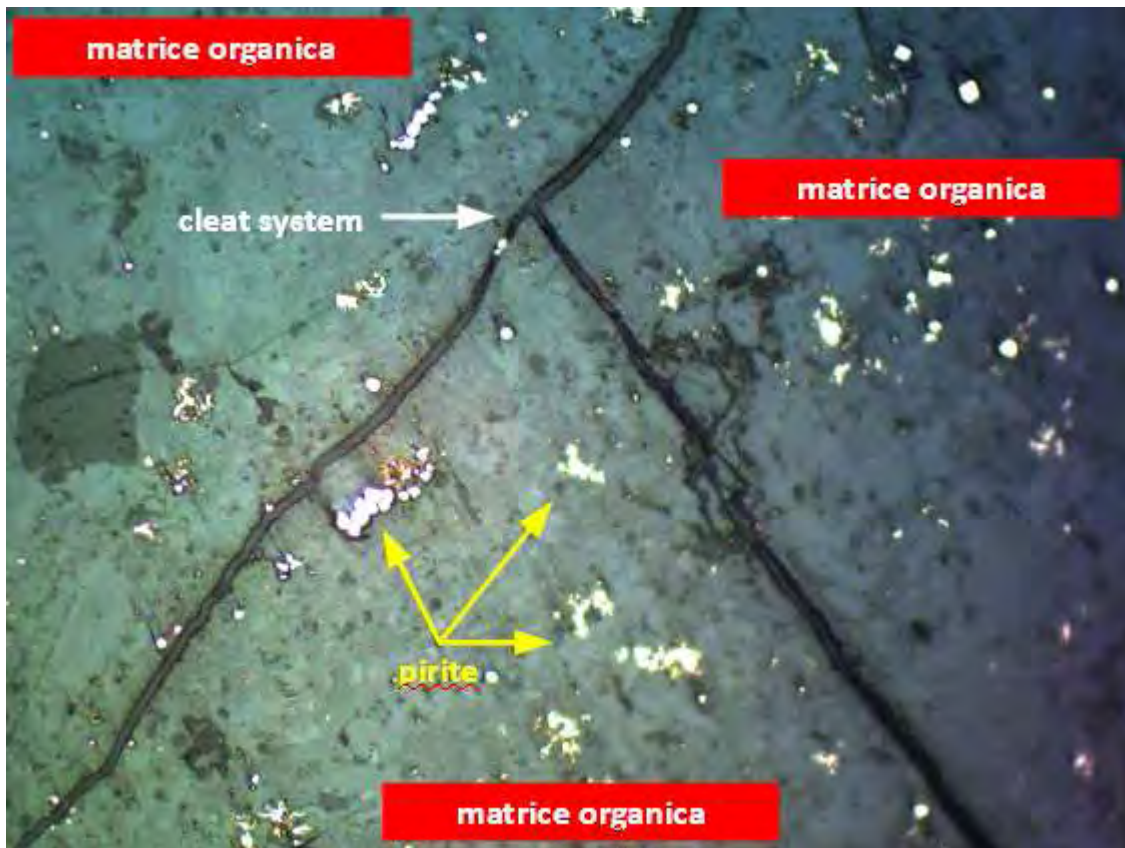


Fig. V.22 Analisi microscopica di una sezione lucida di carbone "Sulcis" NF (20x)

Nella Fig. V.22 scattata al microscopio in luce riflessa, ingrandimento 20x, si evidenzia la presenza, all'interno della sostanza organica scura, della fase piritica in aggregati finemente disseminati e la presenza di un fitto sistema di fratture (*cleat system*) riempite con fasi carbonatiche (Calcite e Dolomite).

V.2 Studio della capacità di adsorbimento della CO₂ del carbone "Sulcis"

Il processo di cattura dell'anidride carbonica all'interno dei depositi carboniferi con recupero, al tempo stesso, del CBM imprigionato sfrutta la maggiore affinità della matrice di carbone all'adsorbimento della CO₂ che verrà catturata, rispetto al CH₄ che verrà liberato (cfr. Capitolo II). Per questo motivo, uno studio approfondito degli aspetti fondamentali relativi all'interazione tra CH₄ e CO₂ a livello della matrice organica del carbone nelle differenti condizioni di pressione e temperatura riscontrabili in situ rappresenta un requisito fondamentale per l'applicabilità ed il successo di un progetto di CO₂-ECBM. Questo riguarda

principalmente la determinazione delle isoterme di adsorbimento alle temperature predominanti all'interno dei depositi di carbone profondi.

Seppure le informazioni provenienti dalle prove di adsorbimento della CO₂ da parte dei carboni in condizioni di basse pressioni e temperature possano essere utilizzate per valutare la superficie specifica di un carbone e/o le caratteristiche strutturali della matrice organica (Ozdemir et al., 2004; Gaucher et al., 2010), oggi sono disponibili un elevato numero di studi (Kross et al., 2002; Mastalerz et al., 2004; Fitzgerald et al., 2005; Ottiger et al., 2006; Li et al., 2009) relativi all'assorbimento di CO₂/CH₄ ad elevate pressioni e temperature ($P > 8$ MPa, $T > 35^{\circ}\text{C}$) per la determinazione della capacità di contenimento di gas da parte di un deposito di carbone.

A livello internazionale la determinazione sperimentale della capacità di adsorbimento dei carboni viene realizzata attraverso la costruzione delle isoterme di adsorbimento ad alta pressione mediante tecniche riconducibili a due approcci principali:

- **il metodo manometrico/volumetrico** in cui la quantità di gas assorbito viene calcolata sulla base del decadimento dei valori di pressione (metodo manometrico) o di variazione dei volumi (metodo volumetrico) all'interno di una cella contenente il campione (Fig. V.23, Fig. V.24); e
- **il metodo gravimetrico** in cui la quantità di gas assorbito viene misurata registrando le variazioni di peso del campione mediante una bilancia di elevatissima precisione (Fig. V.25).

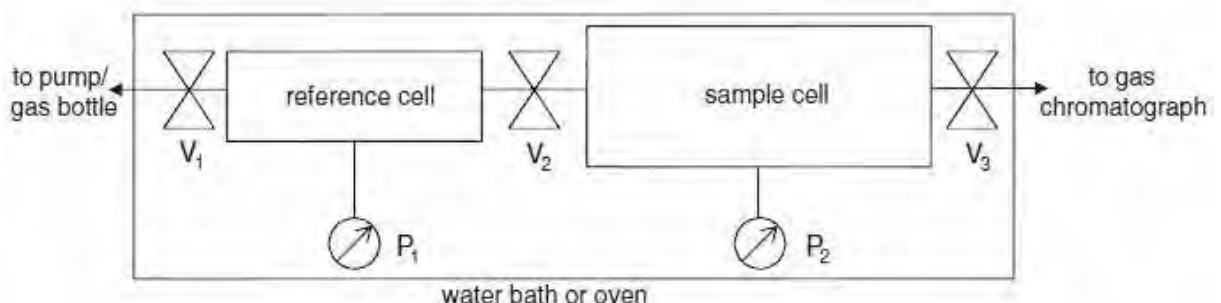


Fig. V.23 Rappresentazione schematica di un sistema per l'esecuzione di prove monometriche di adsorbimento (da Busch e Gensterblum, 2011)

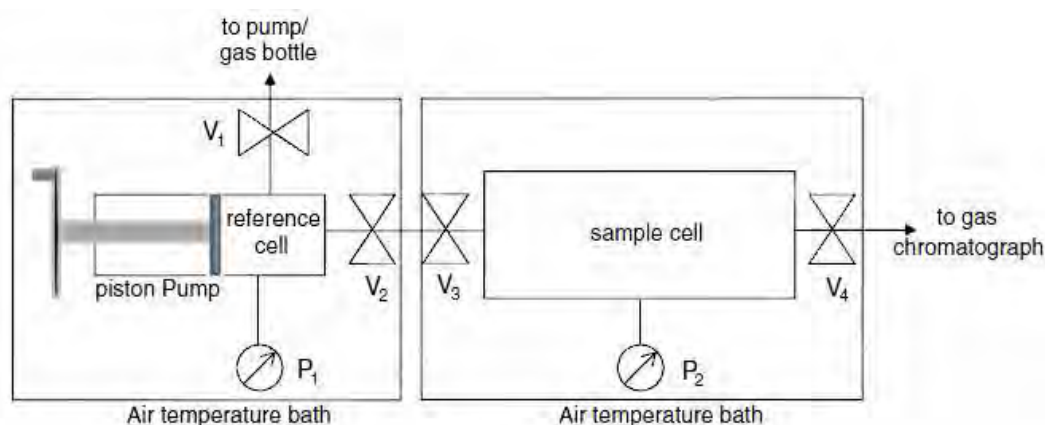


Fig. V.24 Rappresentazione schematica di un sistema per l'esecuzione di prove volumetriche di adsorbimento (da Busch e Gensterblum, 2011)

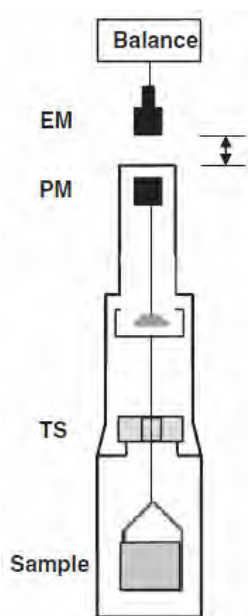


Fig. V.25 Rappresentazione schematica di un sistema per l'esecuzione di prove gravimetriche di adsorbimento (da Charrière et al., 2010)

V.2.1 Materiali e metodi

L'obiettivo, dunque, di questo *step* della ricerca è stato quello di definire una tecnica manometrica ottimizzata per la valutazione delle isoterme di adsorbimento di CO₂ su campioni di carbone "Sulcis" NF. In particolare, le prove di adsorbimento, realizzate attraverso un approccio manometrico, sono state condotte a 25°, 35 e 45 °C, pressioni fino a 6 MPa (60 bar) su campioni di carbone secco e carbone pre-trattato con acqua marina (in modo da simulare l'influenza di un'ingressione marina all'interno del deposito sulcitano).

L'obiettivo generale era quello di fornire un contributo per una migliore comprensione delle interazioni fisiche di CO₂ e CH₄ con il carbone "Sulcis" a pressioni elevate e temperature corrispondenti a quelle di esercizio dei sistemi di CO₂-ECBM. I risultati sperimentali sulla capacità di assorbimento della CO₂ e del CH₄ in condizioni di equilibrio e le informazioni sulla cinetica del processo di assorbimento costituiscono un'importante base di dati per la simulazione del comportamento del serbatoio geologico per il CO₂-ECBM.

V.2.1.1 Preparazione dei campioni

I campioni utilizzati per la determinazione delle isoterme di adsorbimento sono rappresentati dal carbone "Sulcis" NF in pezzatura grossolana (> 10 cm) cernito a mano per eliminare le materie minerali presenti, proveniente dalla miniera di Nuraxi Figs.

I campioni su cui sono state effettuate le prove sperimentali sono stati preparati secondo la seguente procedura operativa:

- il carbone ricevuto dalla miniera (avente dimensioni > 10 cm) è stato preventivamente frantumato e macinato in modo da ottenere un prodotto passante al 100 % al vaglio da 0.212 mm (caratteristica che rappresenta uno standard *de facto* come evidenziato dagli studi di Mavor M.J. et al., 1990; Close et al., 1993; Kross et al., 2002; Ozdemir et al., 2004; Li D., et al., 2009; Ozdemir e Schroeder, 2009). Questa procedura preliminare che si rende fondamentale per ridurre i tempi di esecuzione delle prove di laboratorio (Bodden e Ehrlich, 1998; White et al. 2005) modifica la superficie specifica del materiale determinando misurabili differenze nella valutazione della capacità di adsorbimento di campioni aventi granulometria differente (Azmi et al., 2006 hanno misurato una riduzione del 20% dell'adsorbimento totale nel passaggio da granulometria media di 150 µm a 850 µm);
- il materiale così prodotto è stato sottoposto alle comuni tecniche di caratterizzazione: i risultati delle *proximate* e delle *ultimate analysis* sono riportate in Tab. V.3 e Tab. V.4. (i valori di umidità e contenuto in ceneri sono stati utilizzati per la normalizzazione dei dati di adsorbimento in condizioni *daf - dry, ash-free*);
- prima di ciascuna prova di adsorbimento, il carbone è stato asciugato in stufa a 105°C per 24 ore;

- prima di ciascuna prova di adsorbimento sono stati preparati due campioni di 45 g di carbone: il primo è stato alloggiato, in maniera rapida in modo da prevenire il contatto con l'umidità atmosferica, all'interno dello strumento; il secondo è stato sigillato e conservato all'interno di un essiccatore per tutta la durata della sperimentazione.

V.2.1.2 Strumento di misura

La capacità di adsorbimento della CO₂ del carbone "Sulcis" è stata misurata sperimentalmente, sotto differenti condizioni di pressione e temperatura, attraverso un approccio manometrico (come descritto in Krooss et al., 2002 e Busch et al., 2006), utilizzando uno strumento progettato e realizzato all'interno dei laboratori del Dipartimento di Geingegneria e Tecnologie Ambientali (Fig. V.26, Ciccù et al., 2011).

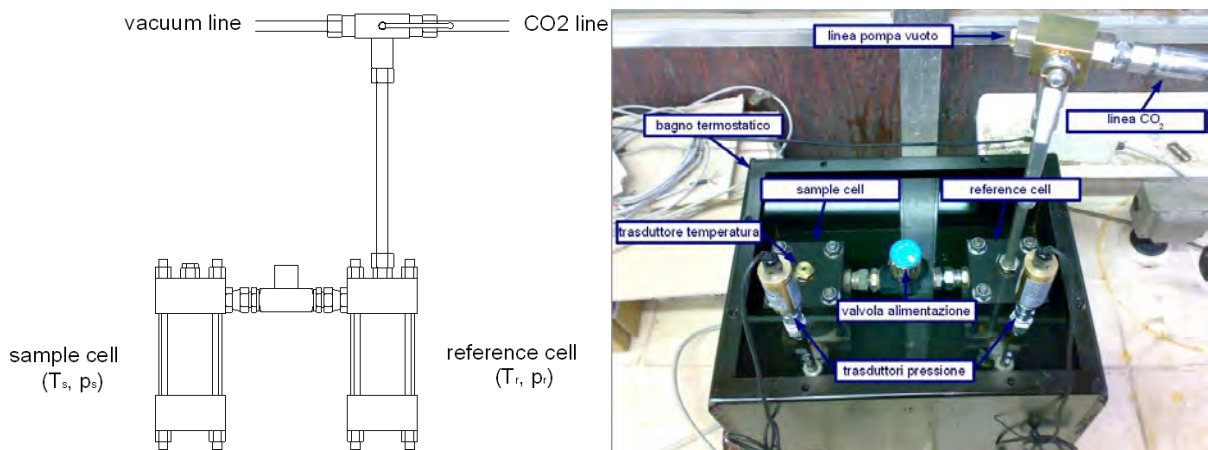


Fig. V.26 Rappresentazione schematica del sistema realizzato per l'esecuzione di prove di adsorbimento (da Ciccù et al., 2011)

Lo strumento sperimentale è costituito da due reattori in acciaio INOX di 500 cm³ :

- la **sample cell**, che contiene il campione di carbone; e
- la **reference cell**, che funge da serbatoio primario per la CO₂ e consente una valutazione del comportamento del gas nelle stesse condizioni della **sample cell**.

I due reattori sono immersi all'interno di un bagno termostatico in maniera tale da mantenere la temperatura costante durante tutta l'esecuzione della prova.

La pressione e la temperatura all'interno di entrambi i reattori sono monitorate e registrate indipendentemente mediante l'utilizzo di trasduttori di pressione e temperatura con precisione di 0.1 bar e 0.1°C e di un PC.

V.2.1.3 Procedura sperimentale

Prima di ciascun test, circa 90 g di carbone vengono asciugati in stufa per 24 ore a 105°C e, successivamente, quartati in maniera tale da costituire due sub-campioni identici e rappresentativi del materiale ricevuto dalla miniera. Il primo sub-campione, dopo essere stato pesato, viene disposto all'interno della *sample cell*, mentre la restante parte viene conservata all'interno di un essiccatore in maniera da non entrare in contatto con l'umidità atmosferica.

La procedura sperimentale, come descritto in Ozdemir e Schroeder, 2009, inizia attivando la pompa a vuoto per 5 minuti in maniera da eliminare i gas adsorbiti. Successivamente, prima di iniziare la sperimentazione, viene determinato il volume dei vuoti nella *sample cell* e la densità del campione mediante un'espansione volumetrica a temperatura costante di He (per i dettagli si può fare riferimento a quanto descritto in Mavor, 1990 e Ozdemir e Schroeder, 2009).

A questo punto, dopo aver attivato nuovamente la pompa a vuoto per 5 minuti per eliminare l'He presente, la *reference cell* viene caricata con CO₂ fino al raggiungimento della pressione di partenza desiderata. Dopo un periodo di 10 minuti, necessari perchè il gas iniettato raggiunga l'equilibrio termico con le condizioni presenti all'interno della *reference cell*, viene aperta la valvola di comunicazione tra i due reattori fino al raggiungimento dell'equilibrio tra le pressioni misurate nelle due celle.

Una volta raggiunto l'equilibrio, la valvola di comunicazione viene chiusa e si procede alla registrazione della pressione all'interno della *sample cell* fino a quando non vengono raggiunte le condizioni di equilibrio. Poiché i campioni utilizzati sono costituiti da carbone macinato sotto i 200 µm, l'adsorbimento della CO₂ si è mostrato abbastanza rapido: Ozdemir et al., 2004 indicano che per materiali macinati al di sotto dei 355 µm, solitamente, sono sufficienti 30-60 minuti per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio; mentre Wolf et al., 1999 indicano che per materiali in pezzatura possono essere necessarie anche più di 20

ore. A questo punto la *reference cell* viene pressurizzata con ulteriore CO₂ e si ripete il procedimento descritto (Fig. V.27).

Questa procedura sperimentale è stata ripetuta per le pressioni di 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 50, 55 e 60 bar (0.1÷6.0 MPa) ed alle temperature di 25°C, 35°C and 45°C.

Considerata la posizione geografica del bacino carbonifero del Sulcis, sono state condotte delle prove di adsorbimento su campioni opportunamente trattati con acqua marina per valutare l'influenza di un'avvenuta ingressione marina all'interno del "Produttivo" sulla capacità di adsorbimento della CO₂.

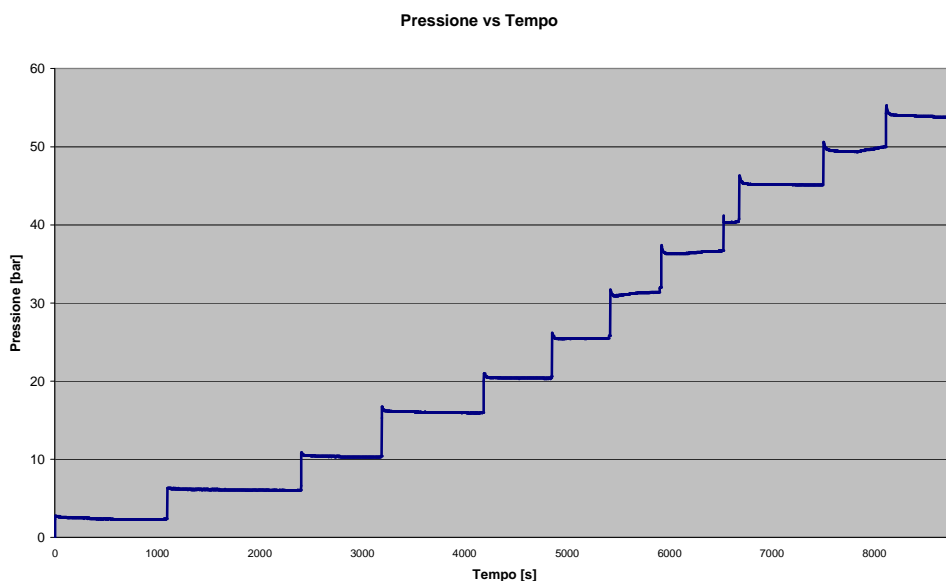


Fig. V.27 Rappresentazione del trend delle pressioni nel test a 25°C

Alla fine di ciascun test, sono state effettuate le *proximate* e le *ultimate analysis* sia sul sub-campione su cui è stata condotta la sperimentazione che su quello di riferimento conservato in essiccatore e sono stati confrontati i risultati.

V.2.1.4 Interpretazione dei dati di adsorbimento

Al raggiungimento delle condizioni di equilibrio di ciascuno *step*, viene calcolata la quantità di CO₂ presente all'interno della *sample cell* all'inizio ed al termine dello stesso *step* utilizzando l'equazione di stato Redlich-Kwong modificata da Soave (Soave, 1972), mostrata in Eq. V.3:

$$p = [(RT)/(V^*-b)] + [(a\alpha)/V^*(V^*-b)] \quad (V.3)$$

dove:

- p è la pressione in [atm];
- R è la costante universale dei gas pari a 0.08205784 [l atm/°K mol];
- T è la temperatura in [°K];
- V^* è il volume molare esprimibile come rapporto tra il volume dello strumento ed il numero di moli: V [cm³]/ n [mol];
- a , b sono delle costanti funzione della pressione e temperatura critica del gas considerato: $a = (0.42748 R^2 T_c^2)/p_c$ mentre $b = (0.08664 RT_c)/p_c$;
- α è il fattore acentrico pari a: $\alpha = (1 + (0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2) (1 - T_r^{0.5}))$ dove T_r rappresenta la temperatura ridotta pari al rapporto tra la temperatura e la temperatura critica $T_r = T/T_c$.

Effettuando un bilancio di massa, per ciascuno *step* sono considerate come moli di CO₂ adsorbite dal carbone la differenza tra le moli di CO₂ trasferite dalla *reference cell* alla *sample cell* e le moli presenti all'interno della *sample cell* al raggiungimento delle condizioni di equilibrio finale (Fig. V.28).

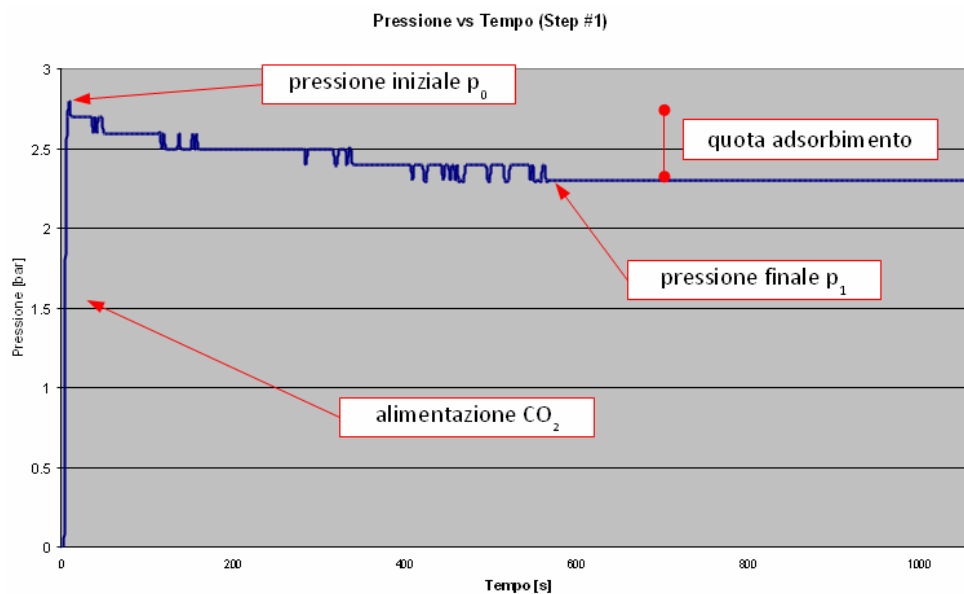


Fig. V.28 Interpretazione dati manometrici dello *step* #1 (test 25°C)

Per la modellizzazione dei risultati, tra i differenti modelli teorici presenti in bibliografia (cfr. Langmuir, 1918; Do, 1998; Dubinin, 1966; Brunauer, 1938), si è scelto di utilizzare l'equazione di Dubinin-Astakhov (*D-A equation*, Dubinin e Astakhov, 1971) riportata in Eq. V.4 e di sfruttare il *Curve Fitting Tool* del pacchetto Matlab® della MathWorks™.

L'equazione DA è basata sulla teoria del "Riempimento del Volume dei Micropori" (ingl. *Theory of the Volume Filling of Micropores, TVFM*) secondo cui il meccanismo di adsorbimento si esplica attraverso il progressivo riempimento del volume dei micropori piuttosto che su di un meccanismo di formazione *layer-by-layer* di uno strato di adsorbato sulla superficie dei pori. La bibliografia internazionale indica che questa teoria risulta particolarmente idonea a descrivere i meccanismi di adsorbimento dovuti ad esclusive forze tipo Van der Waals e, dunque, quelli che coinvolgono i carboni (Dubinin e Astakhov, 1971; Reid et al., 1977; Jaroniec, 1997).

$$a = a_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT}{\beta E_0} \ln \left(\frac{p_{\text{sat}}}{p} \right) \right]^n \right\} \quad (\text{V.4})$$

dove:

- a è la quantità di gas adsorbita alla pressione di equilibrio p [mmol/g, cm³/g]
- a_0 è la capacità totale di adsorbimento dei micropori [mmol/g, cm³/g];
- R è la costante universale dei gas pari a 8.3144621 [J/°K mol];
- T è la temperatura [°K];
- β rappresenta il coefficiente di affinità CO₂-carbone (pari a 0.35);
- E_0 [J/mol] rappresenta l'energia caratteristica di adsorbimento;
- p_{sat} è la pressione di saturazione [atm] calcolata con l'equazione di Antoine (Antoine, 1888);
- p è la pressione [atm]; e
- n è il coefficiente di Dubinin che, secondo quanto pubblicato da Rudzinski e Everett, 1992, risulta correlato all'eterogeneità nella distribuzione dimensionale dei pori sulla superficie dell'adsorbente (in particolare: $n < 2$ per i carboni naturali, $n = 2$ per i carboni attivi e $4 < n < 6$ per le zeoliti).

I risultati degli studi discussi da Dreisbach et al., 1999 indicano che gli errori associati alla metodologia analitica ed interpretativa descritta si mantengono al di sotto del 2%-3%.

V.2.2 Risultati e discussione

I dati relativi alle isoterme di adsorbimento sono stati, quindi, interpretati mediante l'equazione di D-A mostrata in Eq. V.4. L'equazione D-A, come discusso in V.2.1.5, si basa su di un meccanismo di adsorbimento per progressivo riempimento dei pori piuttosto che per copertura della superficie adsorbente.

Il processo di *fitting* dei dati sperimentali di adsorbimento con Eq. V.4 consente di stimare tutti i parametri di fondamentale importanza per la descrizione della processo di adsorbimento (ovvero, la capacità di adsorbimento a_0 , l'energia caratteristica di adsorbimento E_0 ed il coefficiente di Dubinin n , cfr. V.2.2) ma anche, mediante ulteriori calcoli, alcune caratteristiche intrinseche del materiale adsorbente (ovvero, la superficie specifica S , il calore isosterico di adsorbimento Q e la dimensione media dei pori r_e , cfr. V.2.2.1-V.2.2.5).

V.2.2.1 Superficie Specifica

In Tab. V.6 è riportato il confronto tra i valori di superficie specifica del carbone "Sulcis" determinati da Gaucher et al., 2010 ed i valori di superficie specifica del carbone "Sulcis - 0.212" determinati sperimentalmente sfruttando l'Eq. V.5 (Gan et al., 1972) sulla base dei dati misurati in laboratorio durante un test di adsorbimento a bassa pressione della CO₂ in condizioni NTP (20°C, 1atm):

$$S = a_0 N A \quad (V.5)$$

dove S è la superficie specifica [m^2/g], a_0 è la capacità di adsorbimento, N è il numero di Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ed A è l'area della sezione trasversale dell'adsorbato (per la CO₂ pari a 0.253 nm^2 , Bustin et al., 1998).

Tab. V.6 Valori della superficie specifica per il carbone Sulcis NF

NF (-0.212mm)		
Superficie Specifica da Gaucher et al., 2010		Superficie Specifica da isoterma D-A
N ₂ [m ² /g]	CO ₂ [m ² /g]	CO ₂ [m ² /g]
2.1	86.9	111.3

V.2.2.2 Calore isosterico di adsorbimento

Il calore caratteristico di adsorbimento E₀ sono legati al calore isosterico di adsorbimento associato alla frazione di riempimento φ dei pori Q_{st, φ}, mediante l'Eq. V.6 (Reid et al., 1977):

$$Q_{st, \phi} = \Delta H_v + \beta E_0 \quad (V.6)$$

dove ΔH_v è l'entalpia di vaporizzazione al punto di ebollizione 17.1548 [KJ/mol CO₂], mentre β E₀ sono già stati definiti in V.2.1.5.

Sulla base dei dati misurati in laboratorio durante un test di adsorbimento a bassa pressione della CO₂ in condizioni NTP (20°C, 1atm), si ottiene un valore di calore isosterico di adsorbimento pari a 26.4 KJ/mol lievemente inferiore al valore di 27.6 KJ/mol determinato mediante IGC da Glass e Larsen, 1994 per il carbone Argonne Illinois.

V.2.2.3 Dimensione media dei pori

Il coefficiente di Dubinin n ed il calore caratteristico di adsorbimento E₀ sono legati alle caratteristiche di eterogeneità della superficie dell'adsorbente. A partire da questi due parametri è possibile calcolare la dimensione media dei pori (r_e) mediante la relazione di Medek definita dall'Eq. V.6 (Medek., 1977):

$$r_e = [(k/E_0)^{1/3}] / [\Gamma((3n+1)/(3n))] \quad (V.7)$$

dove k è una costante e per la CO₂ vale 3.145 [kJ nm³ / mol], Γ è la funzione gamma, mentre E₀ ed n sono già stati definiti in V.2.1.5.

Sulla base dei dati misurati in laboratorio durante un test di adsorbimento a bassa pressione della CO₂ in condizioni NTP (20°C, 1atm), si ottiene un valore di dimensione media dei pori pari a 10.1 Å, valore confrontabile con i valori tra 10.0÷12.5 determinati da Radovic et al, 1997 per carboni di caratteristiche composizionali simili a quelle del “Sulcis”.

V.2.2.4 Porosità

Da un punto di vista teorico, la porosità di un carbone rappresenta il volume occupato dagli spazi vuoti all’interno della matrice; dal punto di vista operativo, dunque, la porosità rappresenta la frazione del volume del carbone che può essere occupata da un gas, ed è suscettibile di variazione a seconda del gas che viene utilizzato per misurarla (Levine, 1993b) per effetto delle differenti dimensioni molecolari degli stessi (Tab. V.7, Tab. V.8).

Come discusso nel Capitolo II, il carbone è un materiale eterogeneo caratterizzato dalla presenza di un elevato numero di pori di differenti dimensioni (Tab. V.9) e dotato, in generale, di una doppia porosità dovuta alla presenza di micro- e meso-pori e di un complesso sistema di fratture (*cleat system*). La porosità è fortemente legata al rango del carbone ed alla sua composizione macerale (Levine, 1993b indica che i carboni a prevalente contenuto di Vitrinite contengono abbondanti micropori, mentre i carboni inertitici contengono specialmente meso- e macro- pori).

Tra le differenti tecniche analitiche idonee a misurare la porosità di un carbone, il metodo accettato a livello internazionale per stimare il volume dei micropori è rappresentato dall’adsorbimento di CO₂ a bassa pressione e temperatura (0÷2.5 bar e 0°C) (Van Krevelen, 1998).

Tab. V.7 Caratteristiche dei gas utilizzati per la determinazione della porosità dei carboni

Gas	Formula	Diametro molecolare [nm]
Elio	He	0.186
Azoto	N ₂	0.300 - 0.410
Anidride Carbonica	CO ₂	0.510 – 0.350

Tab. V.8 Relazione tra determinazioni di volume dei vuoti realizzate con differenti gas (da Rodrigues et al., 2002)

	/ He	/ N ₂	/ CO ₂
He /	1	0.939	0.398
N ₂ /	1.065	1	0.424
CO ₂ /	2.510	2.357	1

Tab. V.9 Relazione tra dimensioni dei pori e rango del carbone

Dimensione dei pori	Rango del Carbone (cfr. ASTM D388-98°)
micropori (d < 2 nm)	bituminoso A altamente volatile o superiore
mesopori (2 nm < d < 50 nm)	bituminoso B/C altamente volatile
macropori (d > 50 nm)	lignite/ sub-bituminoso

In Tab. V.10 è riportato il confronto tra i valori di porosità del carbone "Sulcis -0.355" determinati da Gaucher et al., 2011 (attraverso porosimetria a Hg e l'interpretazione matematica dei dati di adsorbimento di N₂ e CO₂ a bassa pressione) e quelli pubblicati da Ottiger et al., 2006 (determinati attraverso l'interpretazione dei dati di porosimetria a Hg e picnometria a He).

Tab. V.10 Valori della porosità del carbone Sulcis NF

Carbone Sulcis						
Porosità da Gaucher et al., 2010				Porosità da Ottiger et al., 2006		
V micro-pori [cm ³ /g]	V meso-pori [cm ³ /g]	V macro-pori [cm ³ /g]	V totale pori [cm ³ /g]	V micro-pori [cm ³ /g]	V meso-macro-pori [cm ³ /g]	V totale pori [cm ³ /g]
0.032	0.006	0.081	0.119	0.070	0.132	0.202

In Fig. V.29 è riportata il risultato della determinazione della distribuzione delle dimensioni dei pori nel carbone “Sulcis” ottenuta da Ottinger et al., 2006 mediante l’approccio proposto da Medek, 1977.

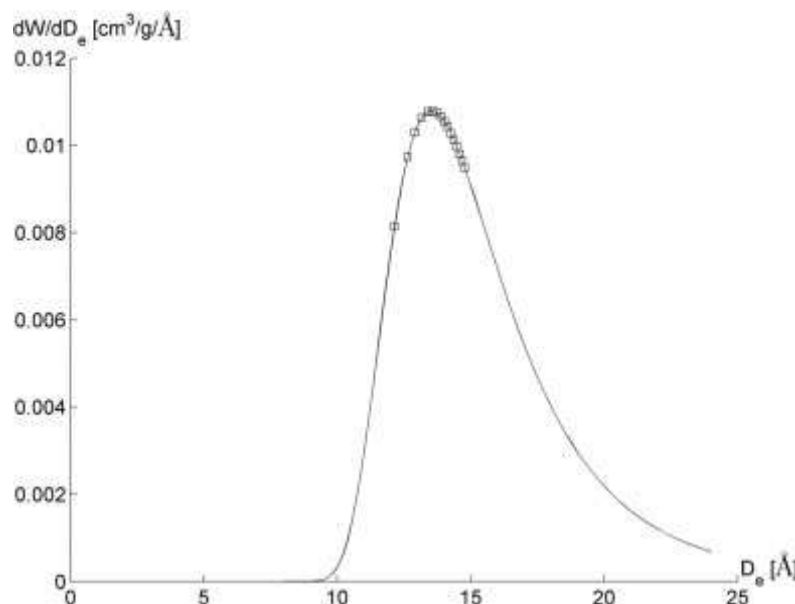


Fig. V.29 Distribuzione della dimensioni dei micropori nel carbone “Sulcis” ottenuta da una prova di adsorbimento di CO₂ a bassa pressione ed utilizzando l’equazione D-A (da Ottinger et al., 2006)

V.2.2.5 Isotherme di adsorbimento

In Fig. V.30 sono mostrate le isoterme di adsorbimento della CO₂ per il carbone “Sulcis NF -0.212” a 25°C, 35°C e 45°C: le curve riportate sono calcolate quali soluzioni del *best-fitting* dei dati di adsorbimento dell’equazione D-A (Eq. V.4) attraverso *Curve Fitting Tool* del pacchetto Matlab® della MathWorks™.

Procedendo con il *fitting* dei dati sperimentali mediante l’Eq.V.4, è stato possibile ottenere il valore dei parametrici fisici “capacità di adsorbimento (a_0)”, “fattore di eterogeneità n ” e “calore caratteristico di adsorbimento E ”. I valori ottenuti sono riportati in Tab. V.11.

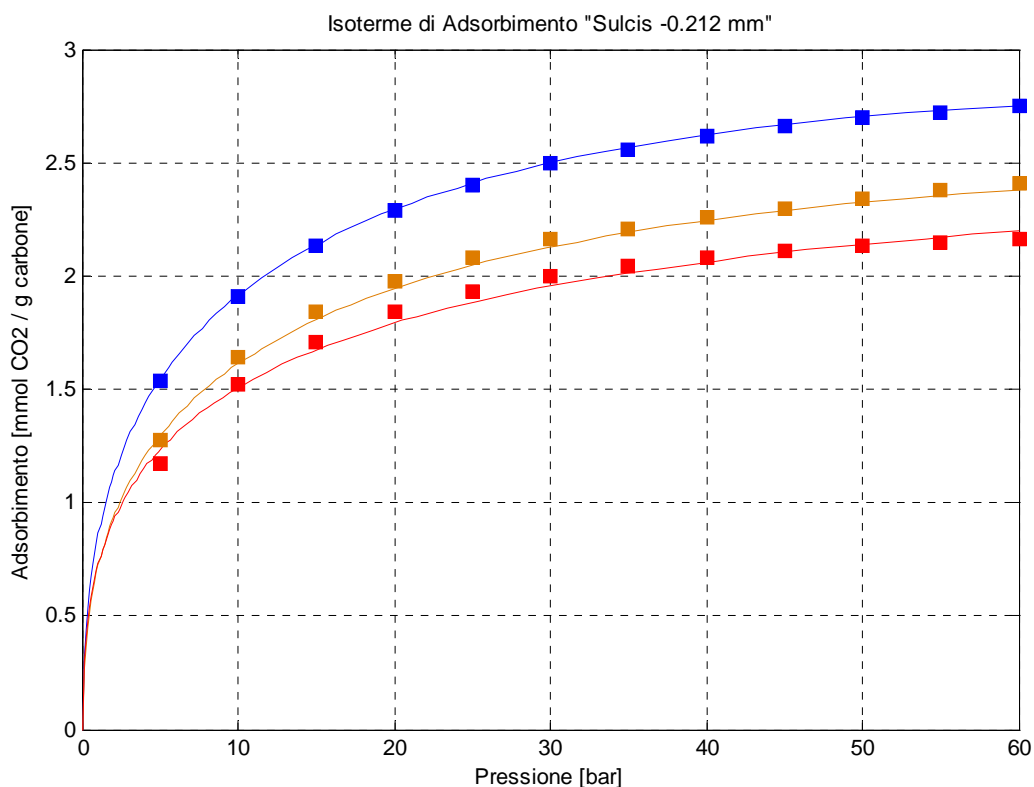


Fig. V.30 Confronto tra le isoterme di adsorbimento della CO₂ sul carbone Sulcis NF -0.212 (■ 25°C, ■ 35°C, ■ 45°C).

Tab. V.11 Valori dei parametri fisici ottenuti mediante fitting delle isoterme di adsorbimento con l'Eq.V.4

Temperatura [°C]	a ₀ [mmol/g]	n [-]	E ₀ [kJ/mol]
25	2.76	1.47	26.3
35	2.46	1.47	27.6
45	2.31	1.47	31.2

Sulla base dell'analisi della figura Fig. V.30, è possibile asserire che:

- la forma delle isoterme è del tipo I della classificazione IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* cfr. Fig.II.10), corrispondente alla formazione di un monostrato di molecole o/e al riempimento dei micropori;
- le isoterme mostrano un rapido aumento della capacità di adsorbimento in un range di bassa pressione (<15 bar), mentre un andamento circa costante è stato registrato

per le alte pressioni (a testimonianza dell'avvenuta saturazione della capacità di adsorbimento del carbone);

- l'aumento della temperatura determina una riduzione dell'adsorbimento tanto più marcato alle basse pressioni quando i pori del carbone sono ancora vuoti;
- nelle condizioni sperimentali descritte, la capacità massima di adsorbimento è risultata compresa tra i 2.30 ed i 2.77 mmol CO₂ / g carbone; e

Per le motivazioni sopra esposte, il carbone Sulcis dimostra di avere delle buone capacità di adsorbimento: infatti, a parità di condizioni sperimentali, la capacità di adsorbimento del carbone Sulcis si dimostra confrontabile con quella determinata da Ozdemir et al., 2004 per i carboni Nord-Americani Wyodak (Carbone Sub-bituminoso) e Illinois no.6 (Bituminoso con alto contenuto di materia volatile) e superiore a quella determinata da Gaucher et al., 2011 per il carbone Sud-Americano El Cerrejon (Sub-bituminoso).

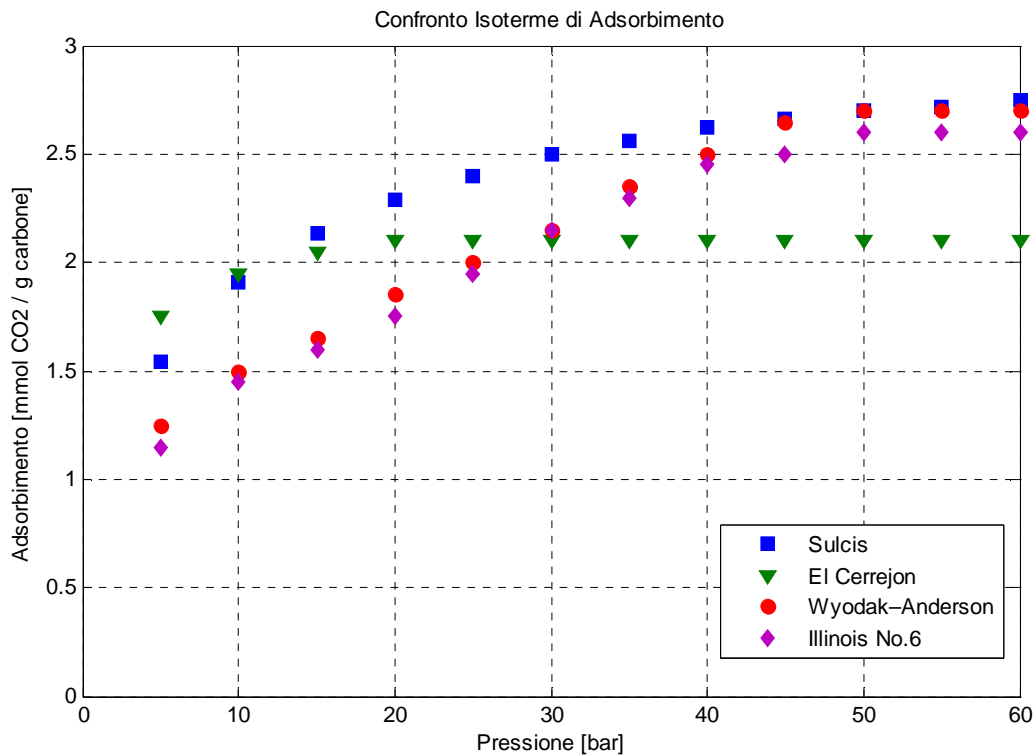


Fig. V.31 Confronto tra le isoterme di adsorbimento di carboni di rango medio-basso (Ozdemir et al., 2004; Gaucher et al., 2011)

Considerata la posizione geografica del bacino carbonifero del Sulcis, sono state condotte delle prove di adsorbimento su campioni opportunamente trattati con acqua marina per valutare l'influenza di un'avvenuta ingressione marina all'interno del "Produttivo" sulla capacità di adsorbimento della CO₂. Per la realizzazione di queste prove, il carbone "Sulcis -0.212" è stato preventivamente tenuto in miscelazione per 48 ore con acqua marina; successivamente è stato asciugato in condizioni ambiente e riportato, attraverso riscaldamento in stufa, alle condizioni di umidità del campione utilizzato per le precedenti prove.

In Fig. V.32 sono mostrate le isoterme di adsorbimento della CO₂ per il carbone "Sulcis NF -0.212 + SEAWATER" a 25°C, 35°C e 45°C: le curve riportate sono calcolate quali soluzioni del *best-fitting* dei dati di adsorbimento dell'equazione D-A (Eq. V.4) attraverso *Curve Fitting Tool* del pacchetto Matlab® della MathWorks™.

Procedendo con il *fitting* dei dati sperimentali mediante l'Eq.V.4, è stato possibile ottenere il valore dei parametri fisici "capacità di adsorbimento (a_0)", "fattore di eterogeneità n " e "calore caratteristico di adsorbimento E ". I valori ottenuti sono riportati in Tab. V.11.

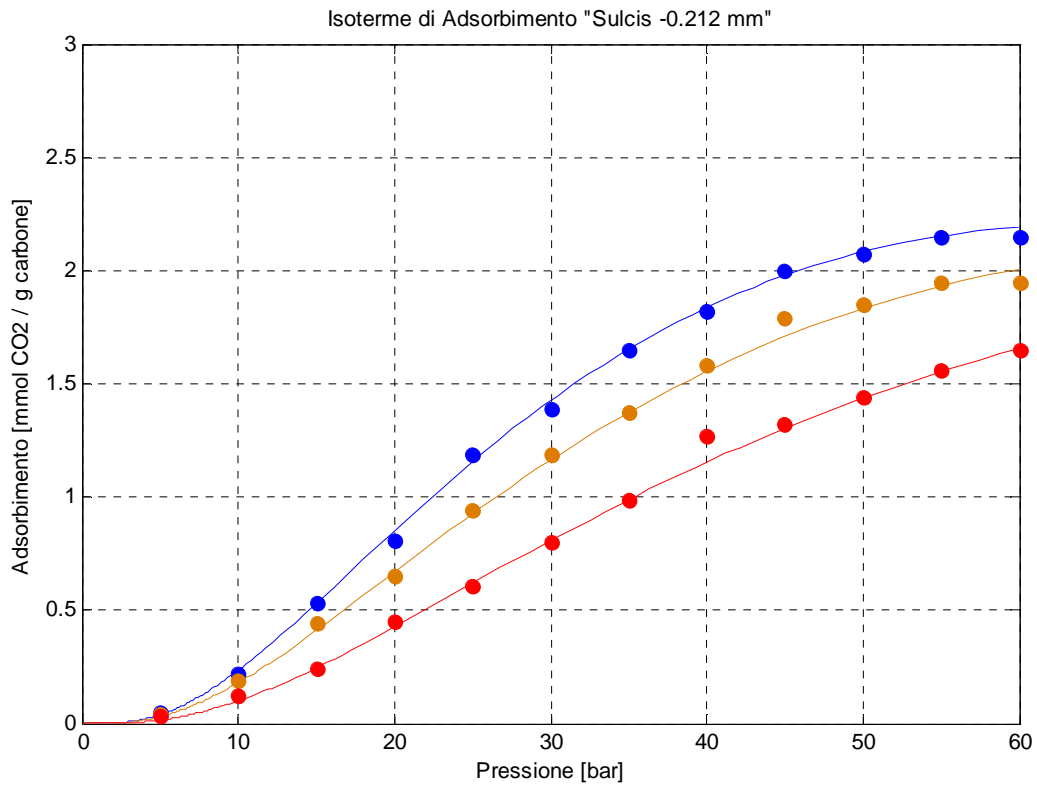


Fig. V.32 Confronto tra le isoterme di adsorbimento della CO₂ sul carbone Sulcis NF -0.212 (■ 25°C, ■ 35°C, ■ 45°C).

Tab. V.12 Valori dei parametri fisici ottenuti mediante fitting delle isoterme di adsorbimento con l'Eq.V.4

Temperatura [°C]	a ₀ [mmol/g]	n [-]	E ₀ [kJ/mol]
25	2.19	1.85	8.5
35	2.12	1.85	9.3
45	1.99	1.85	9.7

Sulla base dell'analisi della Fig. V.32, è possibile asserire che:

- contrariamente al caso precedente, la forma delle isoterme è del tipo V della classificazione IUPAC, 1972 (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, cfr. Fig. II.10), caratteristico di materiali adsorbenti prevalentemente macroporosi (a testimonianza che l'effetto dell'ingressione marina ha depositato cristalli di sale che hanno ridotto fortemente la micro- e meso- porosità del carbone);

- contrariamente al caso precedente, le isoterme non mostrano un rapido aumento della capacità di adsorbimento nel *range* delle basse pressioni (<15 bar), ma sono necessarie pressioni più elevate perché la cinetica del processo di adsorbimento accelera (a testimonianza della necessità di maggiore energia – sotto forma di gradiente di pressione – per poter penetrare all'interno dei pori verosimilmente occlusi rispetto al caso precedente);
- l'aumento della temperatura determina una marcata riduzione dell'adsorbimento il cui effetto risulta tanto più evidente alle basse pressioni quando, cioè, i pori del carbone risultano ancora sottosaturi in gas; e
- nelle condizioni sperimentali descritte, la capacità massima di adsorbimento è risultata decisamente inferiore al caso precedente e compresa tra i 1.99 ed i 2.20 mmol CO₂ / g carbone.

In Fig. V.33 sono mostrate le isoterme di adsorbimento della CO₂ per il carbone "Sulcis NF -0.212 + SEAWATER" a 25°C, 35°C e 45°C: le curve riportate sono calcolate quali soluzioni del *best-fitting* dei dati di adsorbimento dell'equazione D-A (Eq. V.4) attraverso *Curve Fitting Tool* del pacchetto Matlab® della MathWorks™.

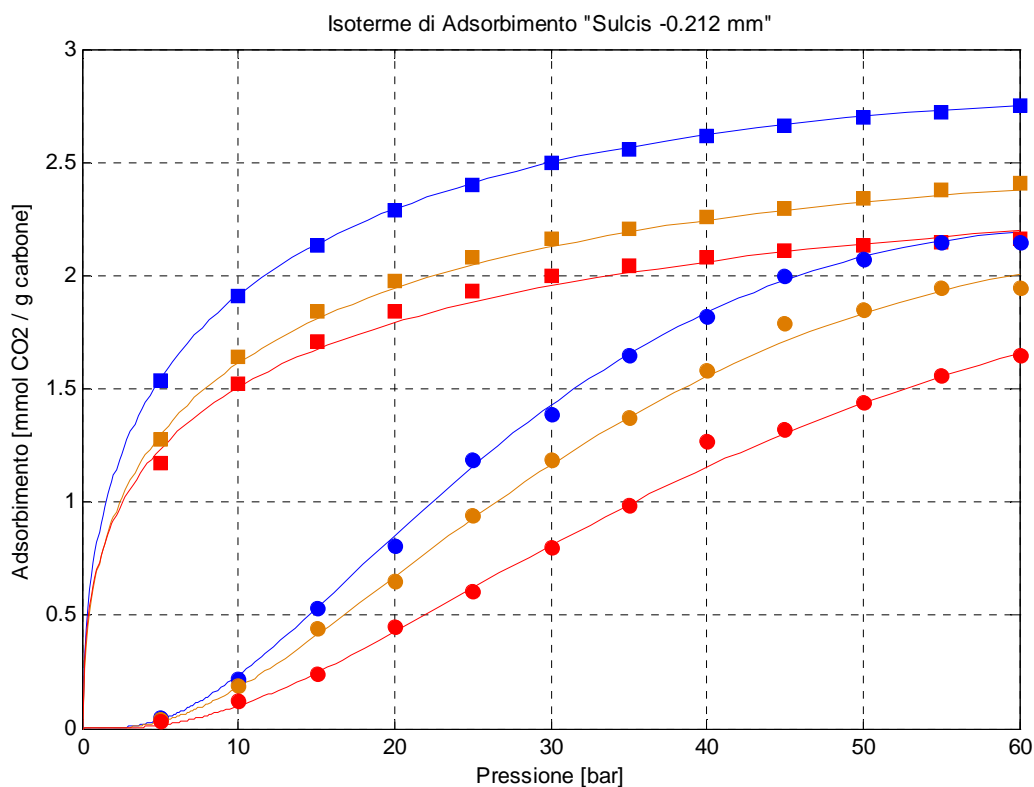


Fig. V.33 Confronto tra le isoterme di adsorbimento della CO₂ sul carbone Sulcis NF -0.212 tal quale e trattato con acqua marina (Carbone t.q. ■ 25°C, ■ 35°C, ■ 45°C, Carbone trattato con l'acqua marina ● 25°C, ● 35°C, ● 45°C).

In Tab. V.13 è mostrato il confronto tra le analisi al LECO CHN-1000 dei campioni di "Sulcis NF -0.212" t.q. e trattati con acqua marina al termine delle isoterme a 25°C, 35°C e 45°C.

Tab. V.13 Risultati analisi CHN post-isoterma

Sulcis - 0.212	C [%]	H [%]	N [%]	Sulcis - 0.212	C [%]	H [%]	N [%]
t.q.	68.90	5.69	1.58	t.q.	52.60	5.22	1.22
Isotherma 25°C	69.25	5.18	1.41	Isotherma 25°C	54.45	5.37	1.09
Isotherma 35°C	69.15	5.20	1.52	Isotherma 35°C	54.40	5.45	0.99
Isotherma 45°C	69.20	5.22	1.49	Isotherma 45°C	54.20	5.21	1.15

Dall'analisi della Tab. V.13 si evidenzia come il processo con la CO₂ abbia determinato un aumento del contenuto di Carbonio (C [%]). Poiché il processo di adsorbimento che avviene tra CO₂ e carbone è, in linea di massima, un processo reversibile, l'aumento della concentrazione di C che si misura può essere interpretato alla luce di un'avvenuta reazione tra gli ossidi e gli idrossidi alcalini presenti nella frazione inorganica del carbone con la formazione di carbonati stabili. A tale proposito, in Tab. V.14 viene riportato il confronto tra le misure di pH effettuate in obbedienza alla norma UNI-EN-12457-2, sui campioni di "Sulcis NF -0.212" t.q. e trattati con acqua marina al termine delle isoterme a 25°C, 35°C e 45°C. La misura del pH sui campioni "Sulcis" si è rivelata un buon indicatore dell'avvenuta carbonatazione delle specie minerali reattive eventualmente presenti: il carbone, infatti, è più basico della CO₂, e la loro interazione produce una diminuzione del pH sia per il campione di carbone tal quale che per il carbone con acqua marina.

Tab. V.14 Risultati analisi CHN post-isoterma

Sulcis - 0.212	pH	Sulcis - 0.212	pH
t.q.	7.40	t.q.	6.90
Isoterma 25°C	7.15	Isoterma 25°C	6.65
Isoterma 35°C	7.20	Isoterma 35°C	6.75
Isoterma 45°C	7.20	Isoterma 45°C	6.70

La variazione del contenuto di Azoto (N [%]) va interpretato, come indicato nella bibliografia scientifica, alla luce della maggiore affinità chimica tra CO₂ e carbone che, per effetto dell'adsorbimento registrato, determina una liberazione degli altri gas contenuti all'interno della matrice carboniosa, tra cui l'N.

V.3 Conclusioni

La conclusione di questo lavoro di caratterizzazione preliminare dell'idoneità del Bacino Carbonifero del Sulcis per la realizzazione di un progetto di stoccaggio geologico di CO₂ con recupero di CH₄, ha riguardato la caratterizzazione fisico-chimica del carbone "Sulcis". Attraverso la preventiva raccolta dei dati bibliografici relativi alle caratteristiche del carbone "Sulcis" ed alla realizzazione di nuove ed approfondite analisi di laboratorio, si è potuto procedere alla definizione di alcune delle caratteristiche intrinseche principali per valutare l'idoneità del carbone a contenere elevati quantitativi di CO₂ in condizioni di sicurezza per le persone e gli ecosistemi naturali direttamente esposti per tempi geologicamente significativi.

Questo *step* operativo della ricerca, quindi, ha riguardato prevalentemente la caratterizzazione fisica-chimica e mineralogica nonché lo studio e lo sviluppo di una procedura sperimentale per la misura della capacità di adsorbimento della CO₂ da parte del carbone "Sulcis" che fornisse dei risultati confrontabili con quelli pubblicati nella bibliografia scientifica internazionale.

In questo frangente, le fasi operative fondamentali necessarie per comprendere i processi di interazione tra CO₂ e carbone "Sulcis" hanno previsto la costruzione di uno strumento da laboratorio basato su di un approccio manometrico per la misura della capacità di adsorbimento della CO₂ ed il suo utilizzo per la determinazione delle isoterme di adsorbimento nel campo delle pressioni tra 1÷60 bar ed a 25°C, 35°C e 45°C. Il confronto, poi, dei dati sperimentali con quelli disponibili in bibliografia relativi a carboni di caratteristiche simili e già utilizzati per lo stoccaggio geologico di CO₂, ha consentito di valutare positivamente l'efficacia del carbone "Sulcis" come serbatoio geologico, anche nelle condizioni sperimentali che miravano a simulare un'avvenuta intrusione marina all'interno del "Produttivo".

Appare tuttavia evidente che la complessità del problema dello stoccaggio e la grande variabilità dei parametri operativi da cui la cinetica del processo di adsorbimento della CO₂ dipende (la pressione e la temperatura, ma anche la granulometria e le variazioni della composizione macerale e del contenuto di umidità e ceneri), richiedono che i risultati ottenuti attraverso il presente lavoro di ricerca relativi a campioni opportunamente

preparati e con le metodologie sperimentali adottate (e comunque confrontabili con quelle comunemente accettate a livello internazionale), vengano utilizzati con prudenza nella valutazione della capacità di stoccaggio in condizioni reali dell'intero bacino. Questo aspetto suggerisce che le misure di capacità di adsorbimento effettuate in laboratorio sui campioni preparati mediante le procedure comunemente utilizzate a livello internazionale, possono rappresentare l'optimum della capacità di assorbimento e quindi essere indicativo della capacità *in situ* del carbone.

Resta, inoltre, in sospeso lo studio dei processi di interazione CO₂ - carbone "Sulcis" - CH₄ e di costruzione delle isoterme di desorbimento del CH₄ che, a causa delle difficoltà tecniche legate alle modalità di prelievo e preparazione dei campioni, non sono state condotte in questa fase di valutazione preliminare, ma che potranno essere realizzate sfruttando gli strumenti e le procedure già collaudate nel proseguo della ricerca.

In relazione, infine, alla complessità ed all'importanza della materia oggetto di studio del presente lavoro di tesi, i risultati raggiunti non consentono, com'è ovvio, di dare risposte definitive sulla capacità di stoccaggio all'interno del Bacino Carbonifero del Sulcis, ma costituiscono una base preliminare su cui concentrare gli studi futuri, alcuni dei quali già in corso, per la caratterizzazione di dettaglio del "Sulcis".

Conclusioni e sviluppi futuri

Molti recenti studi internazionali hanno dimostrato l'effetto negativo esercitato dalle attività antropiche sul clima globale. Difatti, l'aumento delle temperature osservato durante l'ultimo secolo viene attribuito all'effetto dei gas serra, principalmente la CO₂, la cui concentrazione in atmosfera è aumentata fortemente a partire dagli anni della Rivoluzione Industriale, per effetto di un sempre più elevato utilizzo dei combustibili fossili. Poiché le previsioni indicano che i combustibili fossili continueranno, con molta probabilità, ad essere la principale fonte di energia per almeno altri 100 anni, le emissioni di CO₂ antropica in atmosfera dovranno essere ridotte significativamente al fine di stabilizzare e, possibilmente, invertire l'attuale tendenza al surriscaldamento globale.

In questo contesto, le tecniche di cattura e stoccaggio della CO₂ (*Carbon Capture and Storage - CCS*) sono considerate, a livello internazionale, tra quelle più facilmente realizzabili (dato che utilizzano tecniche e tecnologie efficienti ed affidabili provenienti dall'ingegneria petrolifera) e più promettenti a contribuire in modo significativo alla riduzione delle emissioni e, dunque, delle concentrazioni di gas serra in atmosfera. Tra le differenti possibilità operative, lo stoccaggio geologico della CO₂ all'interno dei giacimenti di carbone rappresenta una soluzione particolarmente interessante sia per l'elevata diffusione di grandi giacimenti di questa tipologia, sia perché l'iniezione di CO₂ all'interno di corpi carboniferi è in grado di determinare un aumento del recupero di gas naturale (principalmente costituito da CH₄) presente all'interno dei pori del carbone stesso. Questa tecnica, nota con l'acronimo di CO₂-ECBM (*CO₂ - Enhanced Coal Bed Methane*), consente di controbilanciare i costi operativi per la realizzazione del CCS mediante lo sfruttamento del CH₄ liberato dal carbone stesso.

In questo contesto si colloca il presente lavoro di ricerca il cui obiettivo principale è stato quello di realizzare uno studio di prefattibilità per un progetto di stoccaggio geologico della CO₂ con recupero di CH₄ all'interno della concessione mineraria del Bacino Carbonifero del Sulcis (Sardegna, SW) che, con la sua estensione di 200 km² e 1.5 Gt di riserve stimate, rappresenta la più grande riserva di carbone in Italia ed una delle maggiori in Europa.

È evidente che nel campo delle tecniche di CCS, ed in particolare in quello del CO₂-ECBM, il successo del progetto di stoccaggio geologico può dirsi raggiunto soltanto se, in aggiunta

agli obiettivi tecnici ed economici, viene sempre garantita la sicurezza delle persone e degli ecosistemi ambientali direttamente esposti.

Lo studio condotto è stato articolato secondo tre differenti fasi corrispondenti a tre livelli di dettaglio delle analisi condotte.

In primo luogo, sulla base delle esperienze internazionali condotte in Australia, Nord America e Giappone, è stata studiata una metodologia multicriteria di *screening* e di *ranking* per individuare, all'interno dell'area in studio, la presenza di una o più zone idonee allo stoccaggio di CO₂ in sottterraneo. L'approccio innovativo sviluppato ed utilizzato per le finalità del presente studio ha sfruttato le potenzialità di un Sistema di Supporto alle Decisioni basato su GIS (GIS-DSS) per considerare un vasto numero di criteri decisionali, assai eterogenei tra loro, che altrimenti sarebbe stato impossibile combinare e valutare. Per la valutazione preliminare mediante il GIS-DSS sono stati individuati tutti quei parametri che, nell'ambientazione del Bacino Carbonifero del Sulcis, avrebbero rivestito particolare importanza sulla fattibilità finale del progetto. Gli aspetti considerati, dunque, hanno riguardano principalmente le caratteristiche geo-giacimentologiche del giacimento (dimensioni, forma, potenza, tenori di zolfo, presenza di faglie, idrogeologia e geotermia), le condizioni ambientali al contorno (prevalentemente in termini di risorse naturali presenti), gli aspetti economici (legati principalmente alla presenza di infrastrutture) e le condizioni socio-politiche dell'area.

Il GIS-DSS sviluppato si è dimostrato efficace nell'identificazione dei potenziali siti per la realizzazione di una progetto di CO₂-ECBM. Inoltre, il GIS-DSS sviluppato è altamente flessibile rendendo, cioè, possibile in maniera semplice l'inserimento di nuovi criteri decisionali e/o la modifica dell'importanza di quelli già utilizzati in maniera da rendere le analisi maggiormente rispondenti alle caratteristiche dell'area, alla tipologia dei dati disponibili e/o al grado di dettaglio desiderato per l'analisi che si sta compiendo. Nonostante il GIS-DSS sviluppato si sia mostrato un potente strumento in grado di realizzare in maniera rapida ed economica gli studi preliminari, ulteriori fattori geologici, ambientali e socio-economici potranno e dovranno essere inseriti all'interno della procedura di valutazione per essere tenuti in considerazione nell'approccio valutativo proposto.

Seguendo l'iter operativo proprio di una valutazione di prefattibilità, il secondo *step* della ricerca ha riguardato l'esecuzione, nell'area di Matzaccara (20 km da Carbonia) una delle aree identificata attraverso l'approccio analitico *multicriteria* del GIS-DSS, di una campagna di caratterizzazione geochimica volta a valutare la reale vocazione dell'area per gli obiettivi del progetto di stoccaggio della CO₂. Attraverso, quindi, la misura *in situ* dei flussi di CO₂ e CH₄, delle concentrazioni di ²²²Rn, ²²⁰Rn e della concentrazione dei geogas (He, H₂, O₂, N₂, CH₄ e CO₂) è stato possibile effettuare il calcolo della *baseline* pre-iniezione dell'area e determinare la presenza di quei fattori geologici, invisibili al piano di campagna, che rappresenterebbero gravi rischi per la tenuta del serbatoio come, ad esempio, le strutture tettoniche attive e/o le anomalie geotermiche. Gli studi sono stati realizzati in collaborazione con i ricercatori dell'Unità Funzionale di "Geochimica dei Fluidi, Stoccaggio Geologico e Geotermia" dell'Istituto Nazionale di Geofisica di Roma (INGV) guidati dalla Prof.ssa Fedora Quattrocchi. Tale collaborazione ha consentito di realizzare una campagna di caratterizzazione *in situ* su di un'area di circa 7 km². Il confronto tra i valori misurati e quelli relativi ad aree campione presenti nel *database* nazionale, hanno consentito di concludere che l'area analizzata è in possesso di ottime caratteristiche di idoneità per gli scopi del progetto. Le anomalie misurate, infatti, sono attribuibili quasi esclusivamente alla normale attività biochimica superficiale di ossidazione della sostanza organica. Resta, tuttavia, da chiarire l'aspetto legato alle anomalie locali di ²²²Rn, ²²⁰Rn nel settore occidentale dell'area per valutare se siano dovute alla presenza dell'esteso campo di fratture od alle particolarità mineralogiche delle formazioni affioranti.

L'ultima parte della ricerca, il cui obiettivo è stato quello di valutare la capacità di assorbimento della CO₂ del carbone, ha riguardato la preparazione di campioni secondo gli standard utilizzati in campo internazionale e la realizzazione di una serie di analisi chimico-fisiche e minero-petrografiche, nonché di sperimentazioni di laboratorio, atte a definire le caratteristiche intrinseche del carbone "Sulcis" e, specialmente, la sua capacità di assorbimento della CO₂ in funzione della pressione e temperatura.

In questo frangente, le fasi operative fondamentali necessarie per comprendere i processi di interazione tra CO₂ e carbone "Sulcis" hanno previsto la costruzione di uno strumento da laboratorio basato su di un approccio manometrico per la misura della

capacità di adsorbimento della CO₂ ed il suo utilizzo per la determinazione delle isoterme di adsorbimento nel campo delle pressioni tra 1-60 bar ed a 25°C, 35°C e 45°C. Il confronto, poi, dei dati sperimentali con quelli disponibili in bibliografia relativi a carboni aventi caratteristiche simili al “Sulcis” e già utilizzati per lo stoccaggio geologico di CO₂, ha consentito di valutare positivamente il potere di assorbimento dello stesso.

Appare tuttavia evidente che la complessità del problema dello stoccaggio e la grande variabilità dei parametri operativi da cui dipende la cinetica dei processi di adsorbimento/desorbimento dei gas (ad esempio la pressione e la temperatura, ma anche la granulometria, la composizione del carbone e l’umidità), richiedono che i risultati ottenuti attraverso il presente lavoro di ricerca, relativi a campioni opportunamente preparati e con le metodologie sperimentali adottate (e comunque confrontabili con quelle comunemente accettate a livello internazionale), vengano utilizzati con prudenza nella valutazione della capacità di stoccaggio in condizioni reali.

Resta, inoltre, in sospeso lo studio dei processi di interazione CO₂ - carbone “Sulcis” - CH₄ e di costruzione delle isoterme di desorbimento del CH₄ che, a causa delle difficoltà tecniche legate alle modalità di prelievo, conservazione e preparazione dei campioni, non sono state condotte in questa fase della ricerca ma che potranno essere realizzate in futuro sfruttando gli strumenti e le procedure già collaudate.

In relazione, infine, alla complessità ed all’importanza della materia oggetto di studio del presente lavoro di tesi, i risultati raggiunti non consentono, com’è ovvio, di dare risposte certe sulla capacità di stoccaggio all’interno del Bacino Carbonifero del Sulcis, ma costituiscono una base preliminare su cui concentrare gli studi futuri, alcuni dei quali già in corso, per la caratterizzazione di dettaglio del “Sulcis”.

Bibliografia

- AA.VV., (2008). **Enciclopedia degli Idrocarburi**. Istituto della Enciclopedia Italiana Treccani, Roma 2008.
- Agus M., Garbarino C., (1986). **Solfo organico negli strati di carbone di un foro di sonda del bacino del Sulcis (Sardegna sudoccidentale)**. Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, Vol. 41, Anno 1986, pp. 69-74.
- Agus M., Cara S., Garbarino C., Ottelli L., Tocco S., (1989). **Distribuzione del solfo nei livelli di carbone della I vena del bacino carbonifero terziario del Sulcis (Sardegna SW)**. Congresso Internazionale di Geingegneria Torino, 27-30 Settembre 1989, Vol. 1, pp. 323-329.
- Al-Juaied M., Whitmore A., (2009). **Realistic Costs of Carbon Capture. Discussion Paper 2009-08**. Cambridge, Mass.: Belfer Center for Science and International Affairs, July 2009.
- Anderson J., Simpson M., Basinski P., Beaton A., Boyer C., Bulat D., Ray S., Reinheimer R., Schlachter G., Colson L., Olsen T., John Z., Khan R., Low N., Ryan B., Schoderbek D., (2003). **Producing natural gas from coal**. Oilfield Review, 15, 2003, pp. 8-31.
- Antoine, C. (1888.), **Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures**. Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences 107: 681–684, 778–780, 836–837.
- 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 77 (2003), pp. 93-108.
- 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 GHG control 2 (2008), pp. 353 – 372.
- Arrhenius S., (1896). **On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground**. London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (fifth series), April 1896. vol 41, pages 237–275.

- Arri L.E., Yee D., Morgan W.D., Jeansonne M.W., (1992). Modeling Coalbed Methane Production with Binary Gas Sorption.* SPE paper 24363 presented at the SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Casper, WY, May 18-21, 1992.
- Assorgia A., Brotzu P., Callegari E., Fadda A., Lonis R., Ottelli L., Ruffini R., Abbrate T., (1993). Carta Geologica del Distretto Vulcanico Cenozoico del Sulcis (Scala 1:50.000).*
- ASTM International, (2005). Annual book of standards, Section 5: Petroleum products, lubricants, and fossil fuels, 05.06: Gaseous fuels; coal and coke, D388-99 Standard classification of coals by rank.* Philadelphia (PA), ASTM International, 218-223.
- Bachu S., (2000). Sequestration of CO₂ in Geological Media: Criteria and Approach for Site Selection.* Energy Conversion and Management, v. 41, no. 9, p. 953-970.
- Bachu S., (2002). Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space.* Energy conversion and management, 43, (2002), pp.87-102.
- Bachu S., (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change.* Environmental Geology, vol. 44, pp. 277-289.
- Bachu S., Bonijoly D., Bradshaw J., Burruss R., Holloway S., Christensen N.P., Mathiassen O.M., (2007). CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps.* International journal of greenhouse gas control 1 (2007) pp.430–443.
- Bates B.C., Kundzewicz Z.W., Wu S., Palutikof J.P., (2008). Climate Change and Water.* Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, pp. 210, ISBN: 978-92-9169-123-4.
- Bhushan, N., Rai, K., (2004). Strategic Decision Making: Applying the Analytic Hierarchy Process.* Springer-Verlag, New York, pp. 172.
- 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 (2003), pp. 63-80.

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

Blunt M., Fayers F.J., Orr F.M., (1993). Carbon dioxide in enhanced oil recovery. Energy Convers Mgmt 1993;34:1197-204.

Bodden W.R., Ehrlich R., (1998). Permeability of coals and characteristics of desorption tests: Implications for coalbed methane production. International Journal of Coal Geology 35 1998. 333–347

Bonijoly D.Z., Pokryszka, and J.M. Brunello (2006). Storage-capacity assessment for CO₂ captured from FCB power plants in France - Aquifer storage vs ECBM recovery. CO2SC 2006 - ISSC - 2006: Berkeley – USA.

Bradshaw B.E., Bradshaw J., Simon G. and Mackie V., (2001). GEODISC research: carbon dioxide sequestration potential of Australia's coal basins. Proceedings of the 18th International Pittsburgh Coal Conference, 3-7 December 2001, Newcastle, NSW.

Busch A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Siemons N., (2006). Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption behaviour of CO₂ and CH₄ on coals: an experimental study. Int J Coal Geol 2006;66:53–68.

Busch A., Gensterblum Y., (2011). CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. International Journal of Coal Geology 87 (2011) 49–71

Bustin R.M., Clarkson C.R., (1998). Int J Coal Geol 1998;38, pp. 3–26

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., (1938). Am Chem Soc 1938;60, pp. 309–319.

Byrer C.W., Guthrie, H.D. (1998). Carbon Dioxide Storage Potential in Coalbeds: A Near-Term Consideration for the Fossil Energy Industry. Proceedings of the 23rd International Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, FL, March, 9-13, 1998; pp 593-600.

Carbosulcis, (1990). Il Bacino carbonifero del Sulcis: geologia, idrogeologia, miniera. Carbosulcis S.p.A., Rimin S.p.A., Montan Consulting GMBH (1990-91), RIMIN S.p.A, pp. 143.

Carta M., (1982). Problemi di trattamento e dell'utilizzazione dei carboni con tenore elevato di zolfo ed in particolare del carbone Sulcis. Atti della Facoltà di Ingegneria, Vol. 19, Anno X, n° 2 Ottobre 1982, pp. 243-273

- Carta M., Del Fa C., Agus M., Carbini P., (1978). Studio di una campionatura del I fascio della miniera di Seruci del bacino carbonifero del Sulcis.* Resoconti dell'Associazione Mineraria Sarda, n° 1, pp. 111-169.
- Cavicchioli C., Federici P., (2010). Public acceptance e analisi della normativa europea sullo stoccaggio geologico di CO₂ (CCS).* Rapporto aggiuntivo ERSE. Accordo di programma 2009-2011 con il Ministero dello Sviluppo Economico per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale. Piano Annuale di realizzazione 2009.
- Cavinato A., (1964). Giacimenti Minerari.* UTET, Torino, 1964, pp. 686.
- Celia M.A., Bachu S., (2003). Geological sequestration of CO₂: is leakage unavoidable and acceptable ?* Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Volume I, 1-4 October 2002, Kyoto, Japan. Elsevier Science, pp. 477-482.
- Chaback J.J., Yee D., Volz R.F., Seidle J.P., Puri R., (1995). Method for Treating a Mixture of Gaseous Fluids within a Solid Carbonaceous Subterranean Formation.* U.S. Patent No. 5,439,054, 1995.
- Charrière, D., Pokryszka, Z., Behra, P., (2010). Effect of pressure and temperature on diffusion of CO₂ and CH₄ into coal from the Lorraine basin (France).* International Journal of Coal Geology 81, 373–380.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Raco B., Marini L., (1998). Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas.* Applied Geochemistry vol.13, no.5, pp. 543-552.
- Chiodini G., Frondini F., Ponziani F., (1995). Deep structures and Carbon Dioxide degassing in central Italy.* Geothermics, 24, pp. 81-94.
- Ciccu R., Deiana P., Mazzella A., Tilocca C. (2010). A GIS-DSS for a CO₂-ECBM project feasibility study: Case of Sulcis Coal Basin (Sardinia, Italy).* Proceedings of 27th ANNUAL INTERNATIONAL PITTSBURGH COAL CONFERENCE. ISTANBUL, 11-14 OTTOBRE 2010, Pittsburgh: Pittsburgh University Press, ISBN/ISSN: 1-890977-27-6.

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

- Ciccu R., Mazzella A., Tilocca C., Mei G., (2011). CO₂ uptake and metal release capacity of carbonated Sulcis Coal ash.* Proceedings 13th INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM. S. Margherita di Pula (Cagliari), Italy, 3-7 Ottobre 2011. Published by CISA. ISBN: 978-88-6265-000-7.
- Close J.C., (1993). Natural fractures in coal.* Hydrocarbons from coal, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, pp. 119-132.
- Close, J.C., Pratt, T.J., Logan, T.L., Mavor, M.J., (1993). Summary of the Conquest Oil Company South Shale Ridge a11-15 Well, Piceance Basin, Western Colorado.* Gas Research Inst., Chicago, IL, Topical Rept. No. GRI-93r0146, pp. 298
- CO2CRC, (2008). Storage Capacity Estimation, Site Selection and Characterisation for CO₂ Storage Projects.* Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Canberra. CO2CRC Report No. RPT08-1001. 52pp.
- Cook P.J., (2006). Site Characterization.* International Symposium on Site Characterization for CO₂ Geological Storage, 20-22 March 2006, Berkeley, California, USA. Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), pp. 3-5.
- Comunità Europea, (2009). DIRETTIVA 2009/31/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 23 aprile 2009 relativa allo stoccaggio geologico di biossido di carbonio e recante modifica della direttiva 85/337/CEE del Consiglio, delle direttive del Parlamento europeo e del Consiglio 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE, 2008/1/CE e del regolamento (CE) n. 1013/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio.* (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0114:0135:IT:PDF>)
- Crossley N.G., (1998). Conversion of LPG salt caverns to natural gas storage "A Transgas experience".* Journal of Canadian Petroleum Technology 1998;37(12):37±47.
- CSLF, (2007). Estimation of CO₂ Storage Capacity in Geological Media - Phase II.* Prepared by the Task Force on CO₂ Storage Capacity Estimation for the Technical Group (TG) of the Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF) [Bachu, S, Bonijoly, D, Bradshaw, J, Burruss, R, Christensen, N P, Holloway, S and Mathiassen, O M]. <http://www.cslforum.org/documents/PhaseIIReportStorageCapacityMeasurementTaskForce.pdf>

- De Silva P.N.K., Ranjith P.G., (2011). A study of methodologies for CO₂ storage capacity estimation of saline aquifers. Fuel 2011*
- Diamond W.P., Schatzel S.J., (1998). Measuring the gas content of coal: A review. Int. J. Coal Geol. 1998, 35, pp.311-331.*
- Diana G.F., (1985). Contributo alla conoscenza del Bacino Carbonifero del Sulcis: ricostruzione Geo-Strutturale dell'area di Seruci-Nuraxi Figus. Implicazioni e considerazioni sullo sviluppo delle future coltivazioni. Tesi di Laurea in Ingegneria Mineraria, Università degli Studi di Cagliari, relatori Prof. Tocco S., Dott. Ottelli L.*
- Do D.D., (1998). Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press; 1998.*
- Dreisbach, F., Staudt, R., Keller, J.U., (1999). High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. Adsorption 5, pp. 215–227 (1999).*
- Dubin M.M, (1966). Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker; 1966. p. 51–120.*
- Dubin M.M., Astakhov V.A.,(1971). Adv. Chem. Series, 102, 69, 1971.*
- DOE, (2006). Carbon Sequestration Atlas of the United States and Canada: Appendix A - Methodology for Development of Carbon Sequestration Capacity Estimates. National Energy Technology Laboratory, Department of Energy. http://www.netl.doe.gov/publications/carbon_seq/atlas/Appendix%20A.pdf*
- Ennis-King J., Paterson L., (2002). Engineering aspects of geological sequestration of carbon dioxide. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 8-10 October 2002, Melbourne, Australia. Society of Petroleum Engineers, pp. SPE Paper 77809.*
- EPRTR, (2011). European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR). Available on the Internet at <http://prtr.ec.europa.eu/>*
- Florentin R., Aziz N., Black D., Nghiem L., (2009). Sorption Characteristic of Coal, Particle Size, Gas Type and Time. In: Aziz, N (ed), Coal 2009: Coal Operators'*

Conference, University of Wollongong & the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2009, pp. 208-216.

Fitzgerald J.E., Pan Z., Sudibandriyo M., Robinson R.L., Gasem K.A.M., Reeves S.R., (2005).

Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide and their mixtures on wet Tiffany coal. *Fuel* 2005;84, pp. 2351–2363.

Gan H., Nandi S.P., Walker P.L., (1972). *Fuel* 1972;51, pp. 272–277.

Gaucher E.C., Défossez P.D.C., Bizi M., Bonijoly D., Disnar J.R., Laggoun-Défarage F., Garnier C., Finqueneisel G., Zimny T., Grgic D., Pokryszka Z., Lafortune S., Vidal Gilbert S., (2011). **Coal laboratory characterisation for CO₂ geological storage.** *Energy Procedia* 4 (2011) 3147–3154.

Gibson-Poole C.M., (2008). **Site Characterisation for Geological Storage of Carbon Dioxide: Examples of Potential Sites from Northwest Australia.** Thesis (PhD). The University of Adelaide, 2008.

Gibson-Poole C.M., Svendsen L., (2005). **Regional Geological Evaluation of the Potential for Geological Storage of CO₂ in the Gippsland Basin, Southeast Australia.** Australian School of Petroleum, The University of Adelaide, Adelaide. CO₂CRC Report No. RPT05-0048.

Glass A.S., Larsen J.W., (1994). *Energy Fuels* 1994;8, pp. 629–636.

Gray, I., (1987). **Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1-The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams.** *SPE Reservoir Eng.* 1987, 28-34.

Gunter W.D., Perkins E.H., McCann T.J., (1993). **Aquifer disposal of CO₂-rich gases: Reaction design for added capacity.** *Energy Convers. Manage.* 34 (9-11), 941-948.

Gunter B., Wong S., Law D., Sanli F., Jianping Y., Zhiqiang F., (2005). **Enhanced Coalbed Methane (ECBM) Field Test at South Qinshui Basin, Shanxi Province, China.** *Proceedings of GCEP workshop August 22-23, 2005 Beijing.*

Hamelinck C.N., Faaij A.P., Ruijg G.J., Jansen D., Pagnier H.J.M., Van Bergen F., Wolf K.H.A.A., Barzandji O.H., Bruining H., Schreurs H., (2000). **Potential for CO₂ Sequestration and Enhanced Coalbed Methane Production in The Netherlands.** NOVEM BV (Netherlands Agency for Energy and the Environment): 2000. (Available at: <http://www.chem.uu.nl/nws/www/publica/e2001-07.pdf>.)

- Harpalani S., Schraufnagel R.A., (1990).* Fuel 1990, 69, pp. 551-556.
- Harpalani S., Zhao X., (1989).* **An Investigation of the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability.** Proceedings of the Coalbed Methane Symposium, University of Alabama, Tuscaloosa, AL, April 17-20, 1989; pp 57-64.
- Herzog H.J., Drake E.M., Adams E.E., (1997).* **CO₂ capture, reuse, and storage technologies for mitigating global climate change.** Final Report, DOE No. DE-AF22-96PC01257, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1997, p. 66.
- Higgs M.D., (1986).* **Laboratory studies into the generation of natural gas from coals.** Habitat of Palaeozoic gas in N.W. Europe, Geological Society Special Publication, No. 23, London. pp 113–120.
- Hutchinson G.L., Livingston G.P., (1993).* **Use of chamber systems to measure trace gas fluxes.** Agricultural Ecosystems Effects on Trace Gas and Global Climate Change. American Society of Agronomy. Madison, WI, pp. 63-78.
- IEA - International Energy Agency, (2011a).* **CO₂ Emission from Fossil Fuels Combustion 2010.** OECD/IEA, 2011, Paris, pp. 234, (<http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>)
- IEA - International Energy Agency, (2011b).* **Key World Energy Statistics 2010.** OECD/IEA, 2010, Paris, pp. 82, (http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf)
- IEA – International Energy Agency, (2011c).* **World Energy Outlook 2011.** ISBN 978-92-64-12413-4, pp. 660.
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, (2000).* **Special Report on Emissions Scenarios: A special report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Cambridge University Press, ISBN 0-521-80081-1, 978-052180081-5 (pb: 0-521-80493-0, 978-052180493-6).
- IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, (2005).* **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** [Metz, B., O. Davidson, H. C. de

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, (2007). Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds)]. IPCC, Geneva, Switzerland.

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, (2007). Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 700.

ISTAT, (2011). Statistiche demografiche dell'ISTAT. Available on the Internet at <http://demo.istat.it/pop2011/index.html>

IUPAC, (1972). IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Pure Appl. Chem. 1972, 31, 578.

Jaroniec M., (1997). Fifty years of the Theory of the Volume Filling of Micropores. Journal of Adsorption, vol. 3, pp. 187-188, doi 10.1007/BF01650129

Joubert J.I., Grein C.T., Bienstock D., (1974). Fuel, 1974, 53, pp. 186-190.

Kalinowski A., (2006). CO₂ Storage Potential in the Southeast Bowen Basin (Appendix 10.4 of CO2CRC Report No. RPT05-0225. Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Canberra. CO2CRC Report No. RPT06-0042.

Kim A.G., (1977). Estimating methane content of bituminous coals from adsorption data. Bureau of Mines Report, 8245. U.S. Department of the Interior.

Kim A.G., Kissell F.N., (1986). Methane formation and migration in coalbeds. Duel & Kim (eds.) Methane Control Research: Summary of Results 1964-80. Bureau of Mines Bulletin, 687. U.S. Department of the Interior, pp. 18-25.

King C.Y., (1986). Gas geochemistry applied to earthquake prediction: overview. Journal of Geophysical Research 91B, pp. 12269–12281.

Kopp A., Class H., Helmig R., (2009a). Investigations on CO₂ storage capacity in saline aquifers: Part 1. Dimensional analysis of flow processes and reservoir

- characteristics.** International Journal of Greenhouse Gas Control Volume 3, Issue 3, May 2009, Pages 263-276.
- Kopp A., Class H., Helmig R., (2009b).* **Investigations on CO₂ storage capacity in saline aquifers: Part 2. Estimation of storage capacity coefficients.** International Journal of Greenhouse Gas Control Volume 3, Issue 3, May 2009, Pages 267-287.
- Krooss B.M., Van Bergen F., Gensterblum Y., Siemons N., Pagnier H.J.M., David P. (2002).* **High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals.** International Journal of Coal Geology 51, 2002, pp. 69– 92.
- Kuuskraa, V.A., Brandenburg C.F.,(1989).* **Coalbed methane sparks a new energy industry.** Oil Gas J. 1989, 87, 41, 49-56.
- Kuuskraa V.A., Boyer C.M., Kelafant J.A., (1992).* **Hunt for quality basins goes abroad.** Oil & Gas Journal, October 1992, pp.72-77.
- Langmuir I.J., (1918).* Am Chem Soc 1918;40, pp. 1361–1402.
- Law D.H.S., Van Der Meer L.G.H., Mavor M.J., Gunter W. D., (2001).* **Modelling of Carbon Dioxide Sequestration in Coal Beds: A Numerical Challenge.** In Proceedings of the 5th International Conference on GHG Control Technologies, Cairns, Australia, 2001, pp 537- 542.
- Levine J.R., (1993a).* **Coalification: the evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas.** Hydrocarbons from coal, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, pp. 39-77.
- Levine, J.R., (1993b).* **Exploring coalbed methane reservoir. Short Course.** Institut Francais du Petrole, Rueil-Malmaison, pp. 265.
- Li D., Liu Q., Weniger P., Gensterblum Y., Busch A., Krooss B.M., (2009).* **High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals.** Fuel, 2009
- Litynski J., Plasynski S., Spangler L., Finley R., Steadman E., Ball D., Nemeth J.K., McPherson B., Myer L., (2008).* **U. S. Department of Energy's regional carbon sequestration partnership program: overview.** In: Proceedings of the 9th International

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Washington DC, USA, November 16-20.

Lombardi S., Di Filippo M., Zantedeschi L., (1984). Helium in Phlegrean Fields soils gases: July 20th-26th, Sept. 19th-25th 1983. Bull. Volcan. 2, pp. 259-265.

Mahajan O.P., Meyers R.A., (1982). Coal Structure. Academic Press: New York, 1982; pp. 51-86

Mahajan O.P., (1989). Sample Selection, Aging, and Reactivity of Coal. Klein, R., Wellek, R., Eds.; Wiley: New York, 1989; pp 157-214.

Megumi K., Mamuro T., (1973). Radon and thoron exhalation from the ground. J Geophys Res 1973;78, pp. 1804-1808.

Mastalerz, M., Gluskoter, H., & Rupp, J. (2004). Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. International Journal of Coal Geology, 60, pp. 43–45.

Mathon W.A.J., McDowell G.D., Finlayson J.B., (1980). Carbon dioxide: its role in geothermal systems. New Zealand Journal of Science 23, pp. 133-148.

Mazzella A., (2009). L'utilizzo delle tecnologie GIS per la ricostruzione tridimensionale di corpi geologici profondi: il caso del Bacino Carbonifero del Sulcis (Sardegna Sud-Orientale). Resoconti dell'Associazione Mineraria Sarda Iglesias (CI), Italia, 20 Dicembre 2008, vol. CXII/CXIII, p. 87-95, ISBN/ISSN: 0376-2130

Mazzella Al., Ciccu R., Tilocca C., (2012). Combining AHP with GIS for CO₂-ECBM site selection: a case study in Sulcis area (Sardinia SW). (Submitted).

Mazzella Al., Mazzella An., (2009). Una macro di AutoCad per la discretizzazione di dati cartografici. Resoconti dell'Associazione Mineraria Sarda Iglesias (CI), Italia, 20 Dicembre 2008, vol. CXII/CXIII, p. 113-124, ISBN/ISSN: 0376-2130.

Mazzella Al., Mazzella An., (2010). A combination of TIN meshing, geometric extrapolation and linear interpolation for deep ore bodies modelling: case of Sulcis Coal Basin (Sardinia, Italy). In : Proceedings 14th Annual Conference of the International Association for Mathematical Geosciences. Budapest, Hungary, 29 August-2 September, 2010. Published by WECO Travel LTD © 2010, ISBN: 978-963-06-9829-0.

- Mazzella Al., Mazzella An. (2010). Kriging Assistant: a geostatistical analysis and evaluation tool.* Proceedings of GeoEnvironmental Engineering and Geotechnics (GSP 204). Shanghai, 3-5 Giugno 2010. ASCE, American Society of Civil Engineers, p. 188-193, ISBN/ISSN: 978-0-7844-1105-6, doi: 10.1061/41105(378)26
- Mazzotti M., Pini R., Storti G., (2008). Enhanced coalbed methane recovery.* J. of Supercritical Fluids 47 (2009) 619–627.
- Mavor M.J., Owen L.B., Pratt T.J., (1990). Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data.* SPE 20728, 1990.
- Medek, J. (1977). Possibility of micropore analysis of coal and coke from carbon-dioxide isotherm.* Fuel, 56, 1977, pp. 131–133.
- MIT, (2007). The future of coal. Options for a carbon-constrained world. An interdisciplinary MIT study.* Massachusetts Institute of Technology.
- Moia F., (2009). Documento di sintesi del progetto: caratterizzazione dei siti di stoccaggio di CO₂. Anno 2008.* Rapporto ERSE, Attività RdS prot. n. 08005977. Piano annuale di realizzazione 2008, Area Produzione e Fonti energetiche. Progetto: Caratterizzazione dei siti di stoccaggio di CO₂. Deliverable 4.7.
- Mukhopadhyay P.K., Hatcher P.G., (1993). Composition of coal.* Hydrocarbons from coal, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 79-118.
- Nazaroff W.W., (1992). Radon transport from soil to air.* Review of Geophysics 30, 137–160.
- Ottiger S., Pini R., Storti G., Mazzotti M., Bencini R., Quattrocchi F., Sardu G., Deriu G., (2006). Adsorption of pure carbon dioxide and methane on dry coal from the Sulcis coal province (SW Sardinia, Italy).* Environ Prog 2006;25, pp.355–364.
- Ozdemir E., Schroeder K., (2009). Effect of Moisture on Adsorption Isotherms and Adsorption Capacities of CO₂ on Coals.* Energy and Fuels, 2009 DOI: 10.1021/ef801126a.
- Ozdemir, E., Morsi, B.I., Schroeder, K.T., (2004). CO₂ adsorption capacity of Argonne premium coals.* Fuel 83, 2004, pp. 1085–1094.
- Patchett A., (2006). CO₂ Storage Potential of Environmentally Sustainable Sites for Carbon Dioxide Injection (UEI37 and 39), Eastern Bowen Basin, Queensland.* Appendix 10.3 of CO2CRC Report No. RPT05-0225.

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, RPT06-0037.

Radovic L.R., Menon V.C., Leon Y.L., Kyotani T., Danner R.P., Anderson S., Hatcher P.G., (1997). Adsorption 1997, 3, pp. 221–232.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., (1977). The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw Hill; 1977.

Reimer G.M., (1990). Reconnaissance techniques for determining soil-gas radon concentrations: an example from Prince Georges County, Maryland. Geophys. Res. Lett. 17, pp. 8009– 8012.

Reeves S.R., (2004). The Coal-Seq project: Key results from field, laboratory, and modeling studies. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Vancouver, Canada, September 5-9.

Rice D.D., Clayton J.L., Pawlewicz M.J., (1989). Characterization of coal-derived hydrocarbons and source-rock potential of coal beds, San Juan basin, New Mexico and Colorado, USA. Int. J. Coal Geol., 13 (1989), pp. 597–626.

Rigg A.J., Royal B., Payenberg T.H.D., Lang S.C., Bradshaw J., Bradshaw B.E., Simon G., Mackie V., Miyazaki S., Langford R.P., Kernich A., Dance T., Hennig A.L., Anderson C., (2005). Final Report: Assessment of Some Potential CO₂ Storage Areas, Eastern Australian Sedimentary Basins. Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Canberra. CO2CRC Report No. RPT05-0012.

Rogers V.C., Nielson K.K., (1988). Radon emanation and transport in porous media. Proceedings of the 1988 EPA Symposium on Radon and Radon Reduction Methods, Vol. I, Oral Papers. U.S. Environmental Protection Agency publication EPA/ 600/9-89006a, 5, pp. 45-58.

Rodrigues C.F., Lemos de Sousa M.J., (2002). The measurement of coal porosity with different gases. International Journal of Coal Geology 48 (2002) pp. 245– 251.

Rudzinski W., Everett D.H., (1992). Adsorption of gasses on heterogeneous surfaces. Academic Press, London, 1992.

Saaty T.L., (1980). The Analytic Hierarchy Process. McGraw-Hill, New York, USA. 287

Saaty T.L., (1993). The analytic hierarchy process: a 1993 overview. Central European Journal of Operation Research and Economics 2 (2), 119–137.

- Saaty T.L., Vargas, L., (2001). **Methods, Concepts and Applications of the Analytic Hierarchy Process.** Kluwer Academic Publishers, Boston.*
- Saghafi A., Faiz M.M., Roberts M., (2007). **CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia.** International Journal of Coal Geology, vol. 70, pp. 240-254.*
- Schopf J.M., (1956). **A definition of coal.** Economic Geology 1956, 51, pp. 521-527.*
- Sinclair A.J., (1974). **Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs.** Journal of Geochemical Exploration, 3(1974), pp. 129-149.*
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T., (1985). Pure Appl. Chem. 1985, 12, 145.*
- Soave, G., (1972). **Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State.** Chem. Eng. Sci.,1972, 27, pp.1197-1203.*
- Spencer L.K., (2004). **Dampierland-Leveque Shelf, Northwest Canning Basin Area, Carbon Dioxide Storage Review.** Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Emissions, Canberra. CO2CRC Report No. RPT05-0002.*
- Stach E., (1975). **Stach's textbook of coal petrology.** Stuttgart, Gebrüder Borntraeger, 1975, pp. 34-54.*
- Stevens S.H., Kuuskraa V.A., Spector D., Riemer P., (1998). **CO₂ Sequestration in Deep Coal Seams: Pilot Results and Worldwide Potential.** In Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlake, Switzerland, August 30-September 2, 1998; pp 175-180.*
- Streit J.E., Hillis R.R., (2004). **Estimating fault stability and sustainable fluid pressures for underground storage of CO₂ in porous rock.** Energy, vol. 29 (9-10), pp. 1445-1456.*
- Tocco S., Marcello A., Mazzella A., Naitza S., Pretti S., Valera P., Valera R., (2008). **Carta Metallogenica delle Georisorse della Sardegna (1:250.000).***
- Tonani F., Miele G., (1991). **Methods for measuring flow of Carbon Dioxide through soils in volcanic settings.** International Conference on Active Volcanoes and Risk Mitigation. Napoli 1991.*

A. Mazzella, Studio preliminare per la valutazione della fattibilità di un progetto di CO₂-ECBM nel Bacino Carbonifero del Sulcis.

UN - United Nations, (1992). **United Nations Conference on Environment and Development.**

(http://www.un.org/esa/dsd/resources/res_docukeyconf_eartsumm.shtml)

UN - United Nations, (1998). **Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change.** (<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html>).

Valera R., (1966). **Iglesiente. Il campo di frattura: Relazione Conclusiva.** Resoconti dell'Associazione Mineraria Sarda, vol. LXIX, pp. 19-27, ISBN/ISSN: 0376-2130.

Van Bergen F., Pagnier H., Krzystolik P., (2006). **Field experiment of CO₂-ECBM in the Upper Silesian Basin of Poland.** Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, June 19-22.

Van Der Meer L.G.H., (1993). **The conditions limiting CO₂ storage in aquifers.** Energy Conversion and Management, 34: 959-966.

Van Krevelen, D.W., (1993). **Coal: Typology–Physics–Chemistry–Constitution.**, 3rd Ed. Elsevier, Amsterdam, pp. 979.

Varma S., Dance T., Underschultz J.R., Langford R.P., Dodds K., (2007). **Regional study on Potential CO₂ Geosequestration in the Collie Basin and the Perth Basin of Western Australia.** Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Canberra. RPT07-0529.

Voltattorni N., Sciarra A., Caramanna G., Cinti D., Pizzino L., Quattrocchi F., (2009). **Gas geochemistry of natural analogues for the studies of geological CO₂ sequestration.** Applied Geochemistry 24 (2009), pp. 1339–1346.

Watson M.N., Boreham C.J., Tingate P.R., (2004). **Carbon dioxide and carbonate cements in the Otway Basin: implications for geological storage of carbon dioxide.** The APPEA Journal, vol. 44 (1), pp. 703-720.

White L., (2007). **CO₂ Storage Potential of the Northeast Bowen Basin, Queensland.** Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Canberra. CO2CRC Report No. RPT07-0654.

White C.M., Smith D.H., Jones K.L., Goodman A.L., Jikich S.A., LaCount R.B., DuBose S.B., Ozdemir E., Morsi B.I., Schroeder K.T., (2005). **Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery: A Review.** Energy Fuels, 2005, 19 (3), 659-724.

- White C.M., Strazisar B.R., Granite E.J., Hoffman J.S., Pennline H.W., (2003). Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations - coalbeds and deep saline aquifers. J. AirWaste Manage. Assoc. 53 (6) (2003) 645–715.*
- Wolf K., Hijman R., Barzandji O.H., Bruining J., (1999). Laboratory experiments and simulations on the environmentally friendly improvement of coalbed methane production by carbon dioxide injection. International Coalbed Methane Symposium, May 3–7. Tuscaloosa, AL: Univ of AL; 1999. pp. 279–290.*
- Wong S., Law D., Deng X., Robinson J., Kadatz B., Gunter W.D., Jianping Y., Sanli F., Zhiqian F., (2007). Enhanced coalbed methane and CO₂ storage in anthracitic coals-micro-pilot test at South Qinshui, Shanxi, China. Int. J. Greenhouse Gas Control 1 (2), 215-222.*
- Xue S., Dickson B., Wu J., (2008). Application of 222Rn technique to locate subsurface coal heatings in Australian coal mines. International Journal of Coal Geology 74 (2008) pp. 139–144.*
- Yamaguchi S., Ohga K., Fujioka M., Nako M., Muto S., (2006). Field experiment of Japan CO₂ geosequestration in coal seams project (JCOP). Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Trondheim, Norway, June 19-22.*
- Yee D., Seidle J.P., Hanson W.B., (1993). Gas sorption on coal and measurement of gas content. Hydrocarbons from coal, Tulsa (OK), American Association of Petroleum Geologists, 1993, pp.203-218.*
- Zhang L., Aziz N., Ren T., Wang Z., (2011). Influence of Temperature on the Gas Content of Coal and Sorption Modelling. 11th Underground Coal Operators' Conference, University of Wollongong & the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2011, pp. 269-276.*
- Zhang W., (1996). Spatial radon anomalies on active faults in California. Applied Geochemistry, vol. 11, pp. 497-510.*

Ringraziamenti

In conclusione di questa esperienza desidero ricordare quanti mi sono stati vicino, mi hanno aiutato, supportato e, soprattutto, sopportato durante questi tre anni.

In *primis* Desidero ringraziare il prof. Raimondo Ciccu e l'ing. Caterina Tilocca, relatori per conto dell'Università degli Studi di Cagliari di questa tesi, per la grande disponibilità e cortesia riservatemi, oltre che per tutto l'aiuto fornito durante i tre anni di ricerca.

Un sentito ed affettuoso ringraziamento lo riservo alla prof.ssa Quattrocchi ed alla dott.ssa Sciarra, relatori per conto dell'INGV – Sez. Roma_1 di questa tesi, per la loro ospitalità, la loro professionalità ed il loro preziosissimo supporto senza i quali non sarei mai riuscito a terminare il mio lavoro.

Un ringraziamento particolare al Prof. Stefano Naitza ed all'ing. Giampaolo Orrù, per il loro supporto e per la loro cortese disponibilità.

Desidero, quindi, ringraziare la mia mamma ed il mio papà che, con il loro incrollabile sostegno morale ed economico, mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo per me così importante.

Un ringraziamento particolare ad Elisabetta e Gala per la loro affettuosa ospitalità ed il loro supporto.

Un affettuoso ringraziamento a tutti i colleghi, ma soprattutto a Giovanni Mei e Danidani Spiga per essermi stati vicini nei momenti difficili e nei momenti felici, per avermi sostenuto ed insegnato tantissime cose, non ultimo la forza del rispetto, del sorriso e della simpatia.

Desidero, ultimi non per importanza, ringraziare tutte quelle persone che hanno sempre tentato di ostacolare, di disturbare ed intralciare il mio lavoro perché è, forse, soprattutto merito loro se io oggi posso guardarmi allo specchio, essere orgoglioso di ciò che sono e sentire di essere diventato un UOMO.

GRAZIE