

**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Progettazione e sviluppo di sistemi di monitoraggio geochimico in tempo reale per siti di stoccaggio geologico di CO<sub>2</sub> (offshore and onshore)

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:  
SCIENZE DELLA TERRA

Responsabile scientifico: Prof.ssa Sabina Bigi

Area per la quale si presenta la richiesta: INNOVAZIONE

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso BGS, Sede di Nottingham

Azienda: Eni S.p.A.

Il Dipartimento è disponibile a cofinanziare per un importo pari a euro: 7.000,00

Dipartimento finanziatore: DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA con delibera del 21/09/2021

Progetto di ricerca:

La cattura e lo stoccaggio del carbonio (CCS) è una tecnologia di ponte che ci sposta da un'economia globale costruita sulla combustione dei combustibili fossili a una che dipende principalmente dalle risorse rinnovabili a basse emissioni di carbonio necessarie per rallentare il cambiamento climatico. I report di IPCC hanno chiaramente dimostrato che la CCS è un componente critico, insieme a tutti gli altri approcci, per raggiungere l'obiettivo di limitare la temperatura media globale aumenta a 1,5 ° C. I serbatoi di stoccaggio CCS, sia onshore che offshore, devono trovarsi ad una profondità superiore a 800 m, devono essere sufficientemente permeabili a consentire l'iniezione di CO<sub>2</sub> allo stato supercritico e abbastanza porosa da stoccare grandi volumi; deve inoltre avere una roccia impermeabile come copertura, che impedisca la migrazione della CO<sub>2</sub> verso la superficie. Sulla base di questi criteri, i tipi più comuni di complessi di stoccaggio sono i serbatoi idrocarburi depleti che hanno ospitato olio o gas per milioni di anni o acquiferi salini profonde che sono coperti da sequenze spesse di argille impermeabili. La valutazione dettagliata del rischio e i piani di monitoraggio associati devono essere presentati durante il processo di richiesta di permesso per lo stoccaggio al ministero competente, come richiesto dalla direttiva europea del 2009 e la successiva legge italiana del 2011. Il monitoraggio ha diversi scopi: (1) garantire la sicurezza del sito (2) se si verifica una perdita, quantificarla per ricalcolare i carbon credits. I metodi di monitoraggio profondo come la misura delle pressioni in pozzo e in superficie possono dare le prime indicazioni della possibilità di migrazione di CO<sub>2</sub> dal serbatoio di stoccaggio, tuttavia sono necessarie tecniche quasi superficiali per capire se la CO<sub>2</sub> è entrata nella biosfera e, se sì, dove si verificano e la quantità rilasciata. I metodi geochimici sono particolarmente ben adattati a questo compito perché misurano direttamente CO<sub>2</sub> (o il suo impatto diretto, come i cambiamenti del pH) al contrario di metodi fisici o geofisici che sono metodi indiretti. È noto, tuttavia, dallo studio degli ambienti vulcanici e geotermici, che la CO<sub>2</sub> tende a migrare verso la superficie lungo un percorso dove trova la minima resistenza e crea in superficie perdite "spot" limitate in modo spaziale nella superficie del terreno o sul fondo del mare; data questa caratteristica puntuale molto localizzata, può essere molto impegnativo localizzarle. Per questo motivo le tecnologie innovative e i protocolli integrati del monitoraggio sono costruiti per aumentare il potenziale per trovare piccole perdite di CO<sub>2</sub> e aumentare anche la fiducia dei pubblici, le autorità governative e gli stakeholder della sicurezza dei CCS. Il laboratorio di Tettonica e chimica dei fluidi (TFCL) nel Dipartimento delle Scienze della Terra, Università Sapienza di Roma, è particolarmente adatto per condurre tali lavori sulla base di una esperienza di oltre 20 anni nella ricerca CCS in progetti finanziati dalla EU e a livello nazionale, focalizzata sullo studio della geochimica di superficie, lo sviluppo di

strumenti di monitoraggio geochimici e lo studio della migrazione di fluidi lungo le faglie. Piano di lavoro – Il lavoro si concentrerà su due argomenti principali, (1) la progettazione, la costruzione e il test di strumenti di monitoraggio geochimici innovativi e (2) lo sviluppo di protocolli di monitoraggio del sito integrati. Sulla base della ricerca TFCL passata e in corso, lo sviluppo degli strumenti si concentrerà sui sistemi GasPro, Mapper, Multipla, Well-Star e Swim Systems. Questi sistemi, che sono a diversi livelli di sviluppo della tecnologia (TRL), sono descritti di seguito con il loro sviluppo della ricerca proposto. Il GasPro è un sensore di CO<sub>2</sub> autonomo e sensibile sviluppato per il monitoraggio a lungo termine delle concentrazioni di CO<sub>2</sub> nel terreno. Si basa su un sensore a infrarossi non dispersivo (NDIR) posto dietro una membrana permeabile al gas che viene posizionata nel terreno nella zona insatura (tipicamente > 60 cm di profondità), con elettronica di controllo, data logger, batterie e antenna wifi integrata vicino alla superficie per facilitare la manutenzione e il trasferimento dei dati in tempo reale su un server centrale. Il GasPro è attualmente a TRL6 che è stato testato in siti in cui la CO<sub>2</sub> naturale viene emessa naturalmente dalla superficie e in alcuni test sperimentali. Nel presente progetto si vuole estendere a TRL7 questo strumento, mediante l'implementazione di un gran numero di unità in un esperimento di test di iniezione CCS (in Sardegna o nel Regno Unito), con lo scopo finale di raggiungere TRL8 con lo sviluppo dei protocolli di trasferimento dei dati e l'integrazione per le distribuzioni ad alta risoluzione. Il Mapper è uno strumento unico immaginato e sviluppato dal TFCL che crea mappe ad alta risoluzione della distribuzione della concentrazione di CO<sub>2</sub> nell'interfaccia di atmosfera di terra come proxy del flusso di CO<sub>2</sub>, in base al fatto che questo intervallo può accumulare perdite di gas dovute alla ridotta miscelazione del vento. Il Mapper viene spostato su un'area, manualmente o su un robot, a una normale velocità di camminata e la concentrazione di CO<sub>2</sub> viene misurata ogni 20-30 cm. Questo strumento produce mappe molto più dettagliate in tempi molto più brevi rispetto all'approccio standard. Questo strumento è anche a TRL6 che è stato testato con gli stessi siti di emissioni naturali sopra menzionati. Il lavoro si concentrerà nuovamente sulla progressione a TRL7 utilizzando gli esperimenti di iniezione di CO<sub>2</sub>, con ulteriori lavori che esaminano il potenziale per integrare i risultati di Mapper con le misurazioni di flusso selezionate e i metodi geostatistici avanzati per la quantificazione delle perdite. Il Multipla è una sonda multi-parametrica sviluppata per il monitoraggio autonomo e continuo della chimica delle acque sotterranee in pozzi poco profondi sopra un sito di stoccaggio e il trasferimento dei dati in tempo reale su un server centrale. Attualmente queste unità misurano PCO<sub>2</sub> (usando la stessa elettronica del gaspro), temperatura, pressione e conducibilità elettrica, con il potenziale per aggiungere un sensore PO<sub>2</sub> che è in fase di sviluppo e un sensore di redox commerciale. Questa unità è a TRL5, essendo stata implementata per brevi periodi di tempo in piezometri poco profondi in un sito naturale in Sardegna. Il lavoro del progetto includerà il miglioramento dell'elettronica di controllo e dell'alloggiamento della sonda e della sua eventuale implementazione per periodi di tempo più lunghi per spostare questa unità a TRL6. Il concetto di Well-Star cerca di fornire un monitoraggio dettagliato e sensibile per pozzi di un complesso di stoccaggio, con attività di iniezione, estrazione, e di osservazione anche in pozzi abbandonati. Ancora nella fase di concept (TRL2) il Well-star si baserà sull'esperienza acquisita utilizzando sensori NDIR a basso costo per il GasPro e Mapper, con l'obiettivo di fornire un'alternativa molto meno costosa e più semplice alle unità di oggi che utilizzano il Laser a infrarossi, con riflettori associati e ricostruzione tomografica. Completerà l'implementazione del sistema l'utilizzo integrato di un singolo anemometro Sonic per la velocità e la direzione del vento e le unità di Mapper e multiple distribuite in un motivo a stella attorno alla testa del pozzo per le concentrazioni di CO<sub>2</sub>, con dati trasferiti in tempo reale a un server con funzionalità automatizzate. Il lavoro porterà questo concetto prima a TRL3 attraverso un semplice esperimento di rilascio superficiale e un'interpretazione dei dati associata, con il potenziale per aumentare il TRL5 se i test più a lungo termine possono essere eseguiti in siti di perdita di CO<sub>2</sub> naturali. L'ultimo sistema da sviluppare, Swim, rappresenta il monitoraggio mobile dell'acqua di superficie, è di nuovo nella fase di concetto (TRL1), con l'obiettivo di raggiungere TRL3 durante la ricerca di questo dottorato. Questo sistema implica l'integrazione di un veicolo di superficie, senza equipaggio, commerciale (USV), in grado di seguire i modelli di griglia pre-programmati, con vari sensori chimici per mappare la qualità dell'acqua superficiale dei piccoli laghi o le zone umide localizzate al di sopra di siti di stoccaggio dove possono verificarsi perdite di CO<sub>2</sub>, e di monitorare l'impatto su questi ecosistemi data la loro l'importanza e sensibilità. Il sistema prevede che sensori chimici che misurano in continuo ad una profondità di circa 15 cm mentre il drone si muove; questi sensori comprendono unità commerciali come la conduttività elettrica, la temperatura e il pH, ma il

progetto includerà anche lo sviluppo di una sonda di risposta rapida per PCO<sub>2</sub>, PCCH<sub>4</sub> e PO<sub>2</sub> integrato nel sistema. Il secondo focus del progetto PHD coinvolge lo studio e lo sviluppo dei protocolli integrati di monitoraggio del sito. Questo punto è fondamentale dato che le aree al di sopra un serbatoio di stoccaggio sono grandi (> 100 km<sup>2</sup>), mentre se si verificano perdite, saranno probabilmente di piccole dimensioni; e inoltre, la CO<sub>2</sub> emessa da una perdita del serbatoio si mescolerebbe con CO<sub>2</sub> biologica naturale diluendo il suo segnale. Poiché ciascun sito è unico (negli aspetti della sua geologia, uso del suolo e distribuzione di infrastrutture) e i siti possono essere onshore e/o offshore, importante è la valutazione della sensibilità di ciascun metodo e la scala a cui può misurare, o per quale aspetto possano essere considerati più efficienti (ad esempio, aree più grandi per faglie, aree più piccole per i pozzi). Il lavoro esaminerà come i diversi metodi, possono essere integrati sia in termini di scala, ma anche in termini di sicurezza poiché possono essere applicati (basati su un sistema di semaforo di indicatori di soglia) in modo da minimizzare la possibilità di errore.

Titolo del progetto (inglese): Design and development of geochemical monitoring systems in real time for CO<sub>2</sub> Geological storage sites (onshore and offshore)

Progetto di ricerca (inglese):

Carbon capture and storage (CCS) is a bridging technology that moves us from a global economy built on the burning of fossil fuels to one that depends primarily on the low-carbon renewable resources that are needed to slow anthropogenic climate change. CCS involves the capture of the principal greenhouse gas (GHG) of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from large anthropogenic sources, such as coal-burning power plants or large cement production plants, its purification, compression and transport to a centralized site, and its injection into a deep, porous geological reservoir for permanent storage away from the atmosphere. In this way society can continue to use the energy source that has powered human progress over the last century in a more environmentally sustainable manner, but with more time to shift the economy and world's infrastructure to other energy sources that release much less GHGs (like wind, solar, or hydrogen). It has clearly been shown that CCS critical component, together with all other approaches, if we are to reach the goal of limiting global average temperature increases to 1.5°C.

CCS storage reservoirs, which can occur both onshore or offshore, must occur at a depth of greater than 800 m, must be sufficiently permeable to allow for the relatively rapid injection of super critical CO<sub>2</sub> and porous enough to store large volumes of the injected fluid, and must have an impermeable cap rock that prevents upward migration. Based on these criteria the most common types of storage complexes tend to be either depleted hydrocarbon reservoirs that have immobilized oil or gas for millions of years or deep saline aquifers that are covered by thick sequences of impermeable clays. Storage in coal deposits (where the CO<sub>2</sub> is absorbed in place of methane - CH<sub>4</sub>) or in basaltic rocks (where the CO<sub>2</sub> is converted rapidly into minerals) is also possible, but these options are less common and more geographically restricted.

Although a well-chosen and properly engineered CCS site is not expected to leak, detailed risk assessment and associated monitoring plans must be submitted during the site licensing process, as requested by the European Directive of 2009 and successive Italian laws of 2011. The goal of monitoring is two-fold, first to guarantee the safety of the site and second, if a leak does occur, to quantify it in order to re-calculate any carbon credits that had been assigned to the operator. Deep monitoring methods like active seismic and borehole pressure can give early indications of the possibility of CO<sub>2</sub> migration out of the storage reservoir, however near-surface techniques are also required to understand if the CO<sub>2</sub> has entered the biosphere and, if it has, where is it occurring and how much is being released to the atmosphere. Geochemical methods are particularly well adapted to this task because they measure CO<sub>2</sub> directly (or its direct impact, like pH changes) as opposed to physical or geophysical methods that are indirect methods.

It is well known, however, from the study of volcanic and geothermal environments, that if CO<sub>2</sub> leaks it tends to migrate along the path of least resistance and create spatially restricted "hotspot" leaks at the ground surface or sea floor that can be challenging to find. For this reason innovative technologies and integrated site monitoring protocols are required to increase the potential to find small CO<sub>2</sub> leaks and also increase the confidence of the public,

government authorities, and stakeholders of the safety of CCS. The Tectonics and Fluid Chemistry Laboratory (TFCL) in the Department of Earth Sciences, Sapienza University of Rome, is particularly well suited to conducting such work given its more than 20 years of experience in CCS research within EC- and nationally-funded projects, where it has focussed on near-surface geochemistry, the development of geochemical monitoring instruments, and the study of fluid flow along faults.

## Work Plan

The successful PhD candidate will focus on two main topics, the design, construction and testing of innovative geochemical monitoring instruments and the development of integrated site monitoring protocols.

Based on past and on-going TFCL research, instrument development will focus on the GasPro, Mapper, Multipla, Well-Star, and SWiM systems. These systems, which are at different Technology Readiness Levels (TRL), are described below together with their proposed research development.

The GasPro is an autonomous, sensitive CO<sub>2</sub> sensor developed for the long-term monitoring of CO<sub>2</sub> concentrations in the soil. It is based on a Non Dispersive Infrared (NDIR) sensor behind a gas permeable membrane that is buried in the unsaturated zone (typically >60 cm depth), with control electronics, data logger, batteries and WiFi antenna integrated near the surface for ease of maintenance and real-time data transfer to a central server. The GasPro is presently at TRL6 having been tested at sites where natural CO<sub>2</sub> is leaking to the surface. Work will involve extending to TRL7 by the deployment of a large number of units at a CCS injection test experiment (in Sardinia or the UK), with the hope of attaining TRL8 with final development of data transfer protocols and integration for high resolution deployments.

The Mapper is a unique tool imagined and developed by the TFCL that creates high resolution maps of the distribution of CO<sub>2</sub> concentration at the ground-atmosphere interface as a proxy of CO<sub>2</sub> flux, based on the fact that this interval can accumulate leaking gas due to reduced wind mixing. The Mapper is moved over an area, either manually or on a robot, at a normal walking speed and CO<sub>2</sub> concentration is measured every 20-30 cm. This tool yields much more detailed maps in far shorter times compared to the standard approach of CO<sub>2</sub> flux grid measurements. This tool is also at TRL6 having been tested at the same natural leaking sites mentioned above. Work will again focus on moving it to TRL7 by use at CO<sub>2</sub> injection experiments, with additional work looking into the potential for integrating Mapper results with select flux measurements and advanced geostatistical methods for leakage quantification.

The Multipla is a multi-parameter probe developed for autonomous, continuous monitoring of groundwater chemistry in shallow wells above a storage site and real-time data transfer to a central server. At present these units measure pCO<sub>2</sub> (using the same electronics as the GasPro), temperature, pressure, and electrical conductivity, with the potential to add a pO<sub>2</sub> sensor that is under development and a commercial redox sensor. This unit is at TRL5, having been deployed for short time periods in shallow piezometers at a natural site in Sardinia. Work here will include improving the control electronics and probe housing and its eventual deployment for longer time periods to move this unit to TRL6.

The Well-Star concept looks to provide detailed and sensitive monitoring of well-heads above a storage complex, be they injection, extraction, observation, or abandoned wells. Still in the concept stage (TRL2) the Well-Star will build on experience gained using low-cost NDIR sensors for the GasPro and Mapper, with the goal being to provide a much less expensive and simpler alternative to present day units that use open path infrared lasers, associated reflectors and tomographic reconstruction. It will involve deployment of a single sonic anemometer for wind speed and direction and multiple Mapper units distributed in a star pattern around the well head for CO<sub>2</sub> concentrations, with data transferred in real time to a server with initial automated data analyses capabilities. Work will bring this concept first to TRL3 through a simple surface release experiment and associated data interpretation, with the potential to rise as high as TRL5 if more long-term tests can be performed at natural CO<sub>2</sub> leakage sites.

Finally SWiM, which stands for Surface Water mobile Monitoring, is again at the concept stage (TRL1), with the goal of reaching TRL3 during the research proposed here. This system involves integration of a commercial Unmanned Surface Vehicle (USV) capable of following pre-programmed grid patterns with various chemical sensors to map surface water quality of small lakes or open water wetlands that may occur above a storage reservoir, especially given the

importance and sensitivity of these ecosystems. Chemical sensors, measuring continuously from a depth of about 15 cm while the drone moves, will include commercial units such as electrical conductivity, temperature and pH, but research will also include development of a rapid responding probe for pCO<sub>2</sub>, pCH<sub>4</sub>, and pO<sub>2</sub> that would be integrated into the system.

The second focus of the PhD project involves the study and development of integrated site monitoring protocols. This point is critical given that the areas above a storage reservoir are large (>100 km<sup>2</sup>), if leaks occur they will likely be small in size, any leaking CO<sub>2</sub> will mix with natural biological CO<sub>2</sub> thus diluting its signal, each site is unique in terms of its geology, land use, and infrastructure distribution, and that sites can be on land or offshore (which requires different tools and costs). Of critical importance is assessing the sensitivity of each method and the scale at which it can measure, taking into consideration also the potential leakage target (e.g., larger areas for faults, smaller areas for well-heads). Work will look into how the different methods, each with their own strengths and weaknesses, can be integrated both in terms of scale but also in terms of when they may be applied (based on a traffic light system of threshold indicators) so as to minimise the possibility of error.