



INO - CNR
Istituto
Nazionale di
Optica

Misura di gas serra ed inquinanti in siti vulcanici ed in stratosfera

Francesco D'Amato

INQUINAMENTO ATMOSFERICO:
giornata di studio e confronto fra i
gruppi dell'area di ricerca di Firenze
28/03/2017



Brevissima descrizione della tecnica

Il Progetto STRATOCLIM

Il Progetto CO2Volc

Conclusioni



La tecnica di misura

Alla base di tutto c'è la legge di Beer-Lambert

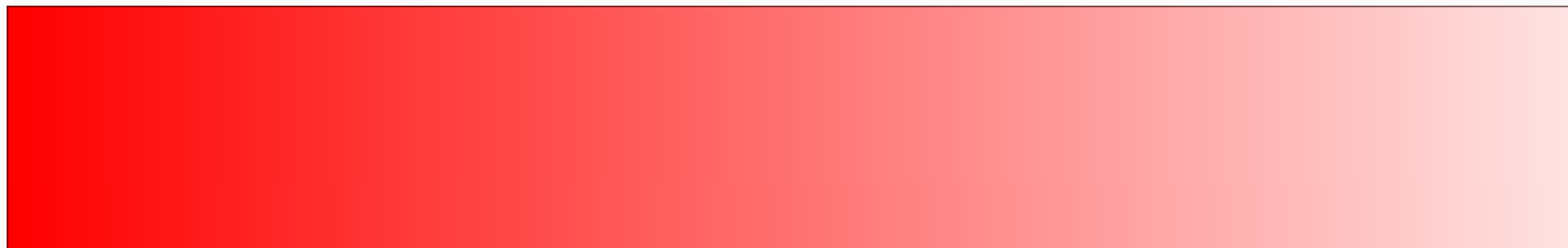
$$I_{out} = I_{in} \cdot e^{-\alpha L}$$

$$\alpha = S \cdot g(\nu) \cdot n$$

Dove $I_{in/out}$ sono le potenze all'ingresso ed all'uscita del campione, L è la lunghezza del campione, S l'intensità dell'assorbimento, $g(\nu)$ la forma dell'assorbimento, n la concentrazione della specie bersaglio

I_{in}

I_{out}



L



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Il Progetto STRATOCLIM

Stratospheric and upper tropospheric processes for better climate predictions

Finanziamento FP7-ENVIRONMENT (Grant 603557)

Coordinatore Dr. Markus Rex, Alfred Wegener Institute, Bremerhaven (D)

Inizio 01/12/2013, durata 5 anni

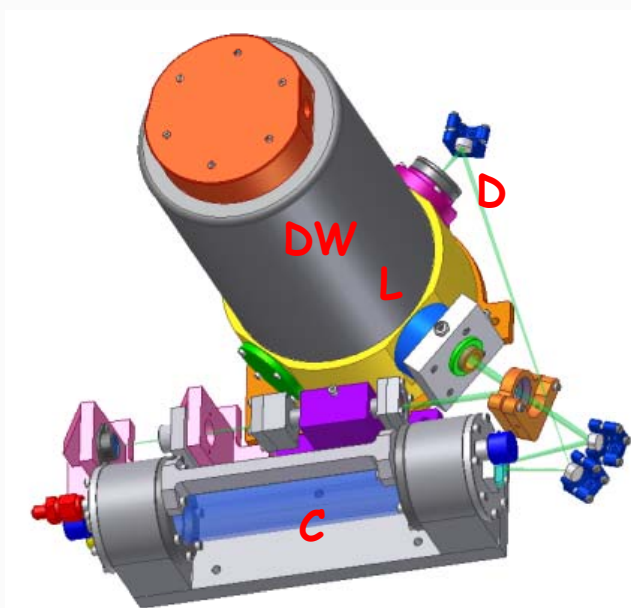
Scopo: "produrre proiezioni più affidabili dei cambiamenti climatici e della situazione dell'ozono stratosferico grazie ad una migliore comprensione dei processi chiave nell'alta troposfera e nella stratosfera..."



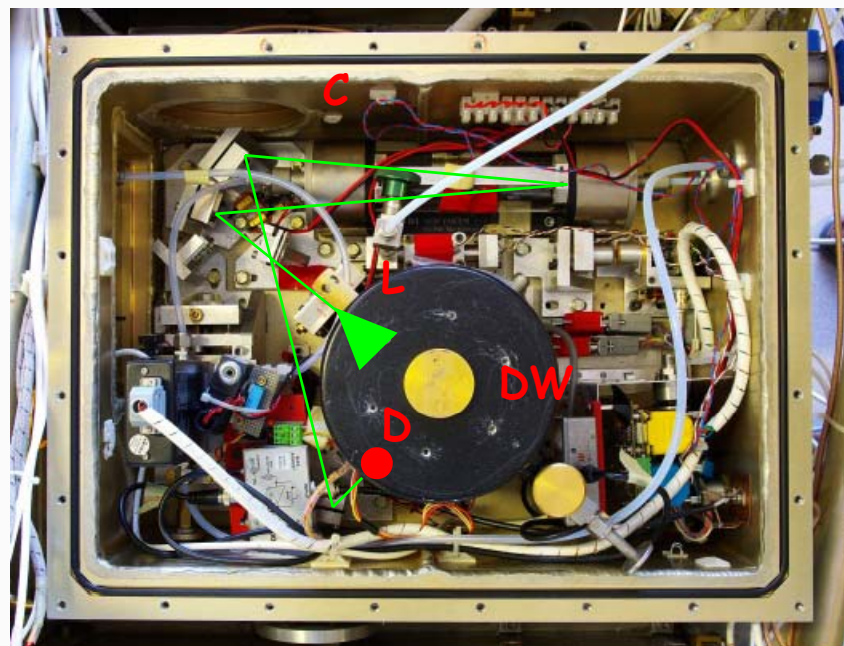
Lo strumento COLD 1

Il nostro strumento, versione vecchia :

COLD (Cryogenically Operated Laser Diode) **spectrometer** : Spettrometro a diodi laser accordabili per la misura di monossido di carbonio (CO)



- ⇒ **Sensibilità: 3 ppbV**
- ⇒ **Precisione: 1 - 2 %**
- ⇒ **Accuratezza: 6 - 9 %**
- ⇒ **Risoluzione temporale: 4 s**



S. Viciani et al., *Applied Physics B* **90**, 581 (2008).

DW: Dewar contenente un diodo laser **L** a sali di piombo e un rivelatore **D**; **C:** cella multipasso



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Il monossido di carbonio

6

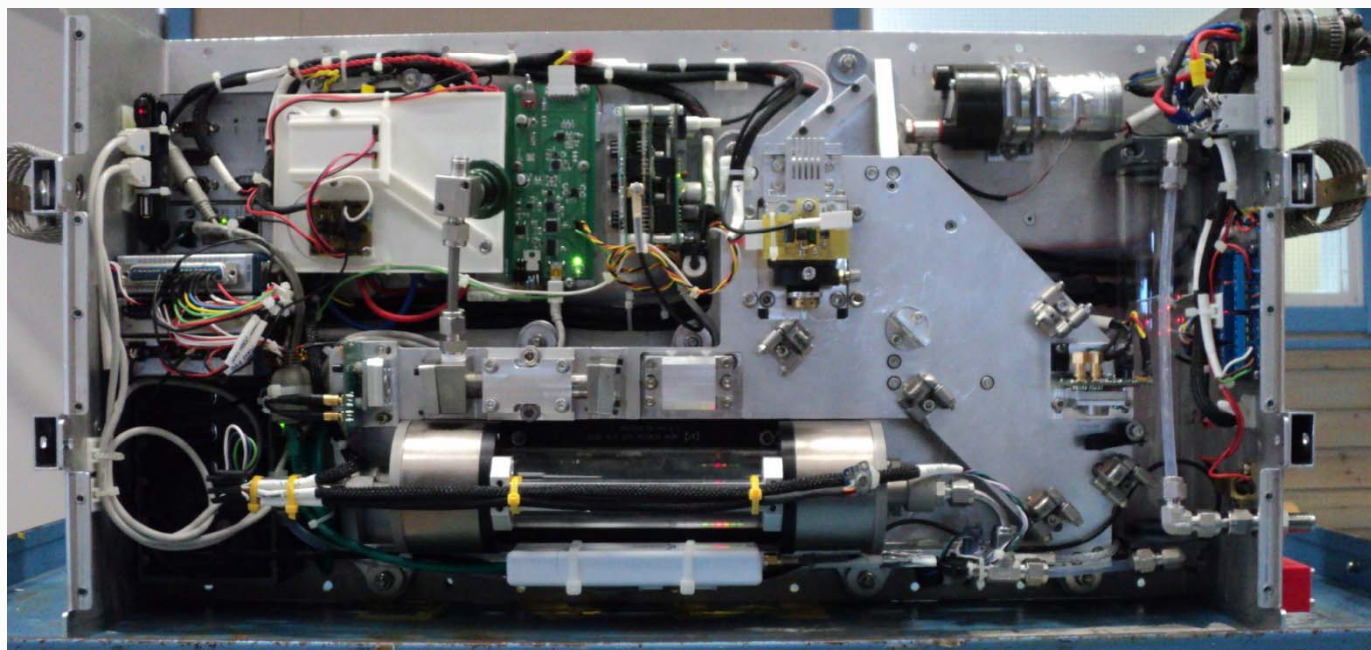




Lo strumento COLD 2

Il nostro strumento, versione nuova :

COLD (Carbon Oxide Laser Detector) **spectrometer** : Spettrometro a laser QCL per la misura di monossido di carbonio (CO)

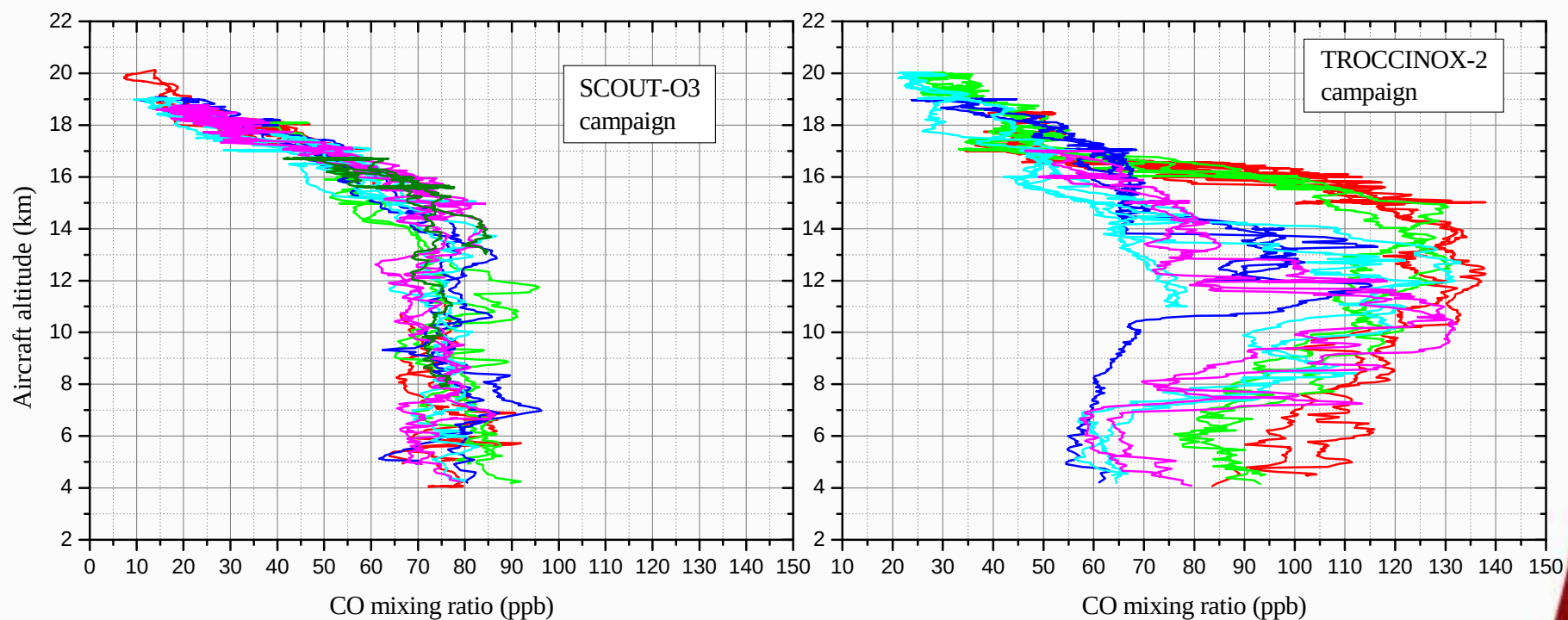


- ⇒ Sensibilità: 3 ppbV
- ⇒ Precisione: 1 - 2 %
- ⇒ Accuratezza: 6 - 9 %
- ⇒ Risoluzione temporale: 1 s



Le foreste che bruciano...

Qualcosa che può essere notata anche da un occhio inesperto



Australia (Darwin)

Brasile (Araçatuba)

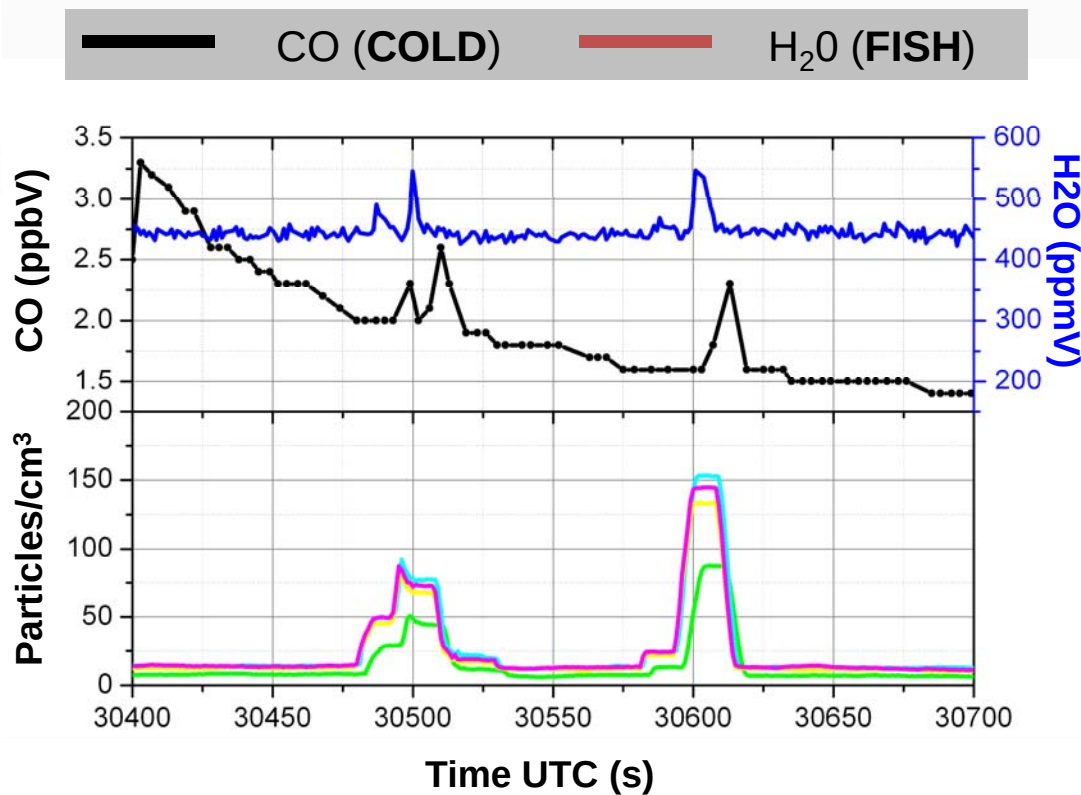
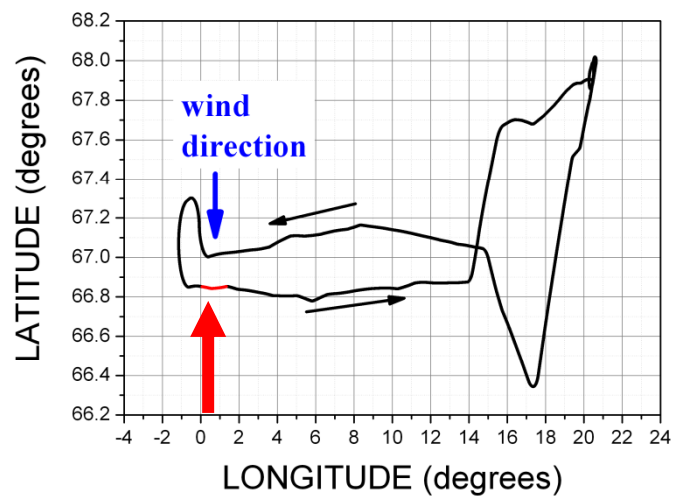
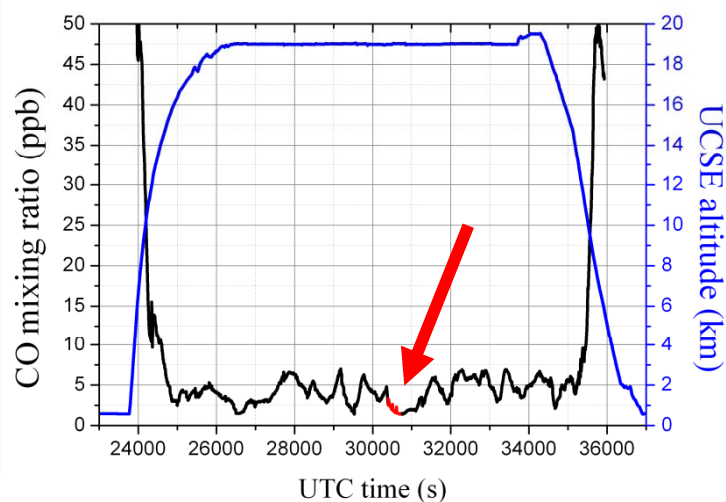


INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Le scie chimiche

9

Volo F7 - 30/01/2010



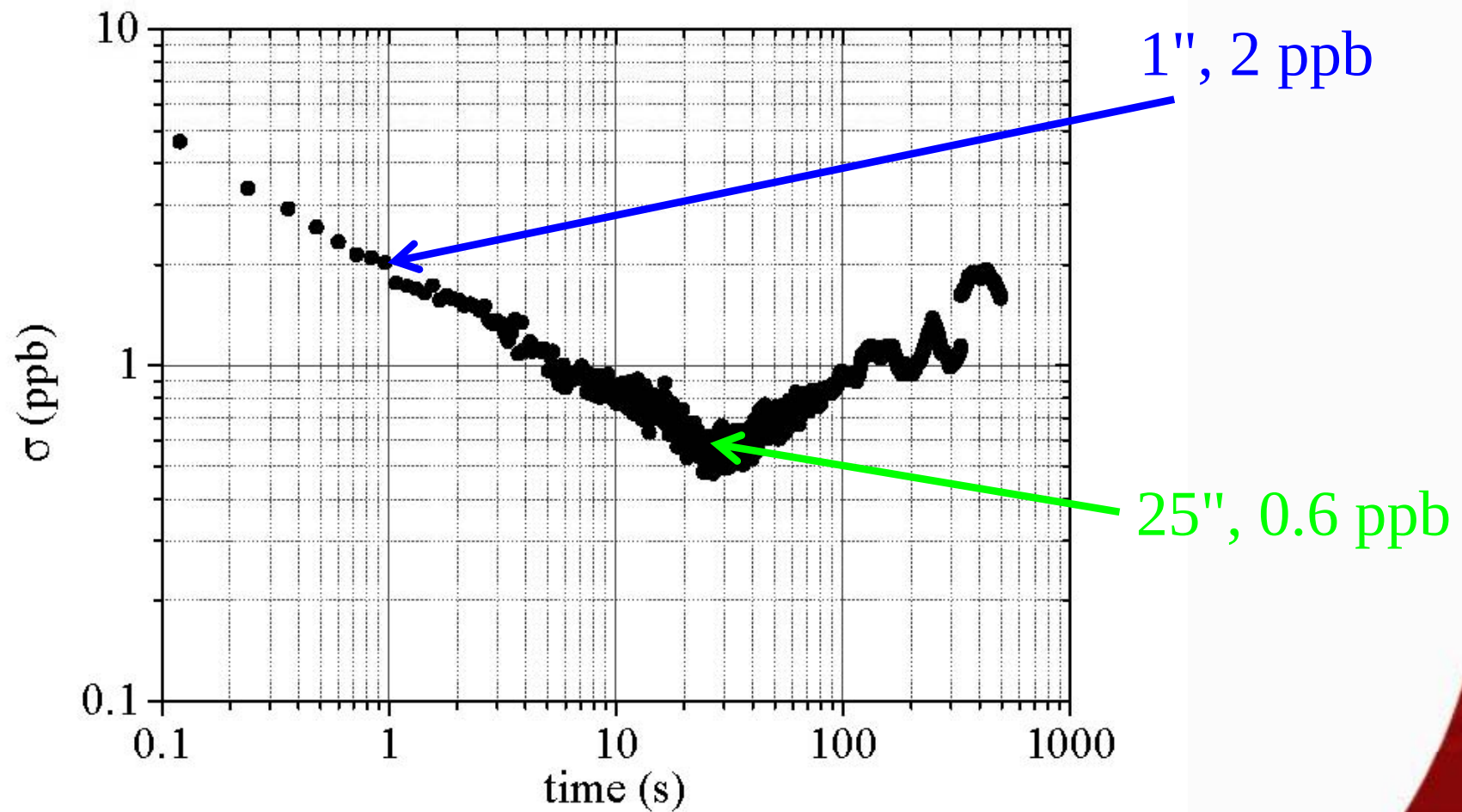
Particle number concentration (COPAS):

- dia = 10 nm, non volatile
- dia = 10 nm
- dia = 15 nm
- dia = 6 nm



Primi risultati: laboratorio e Kalamata (GR)

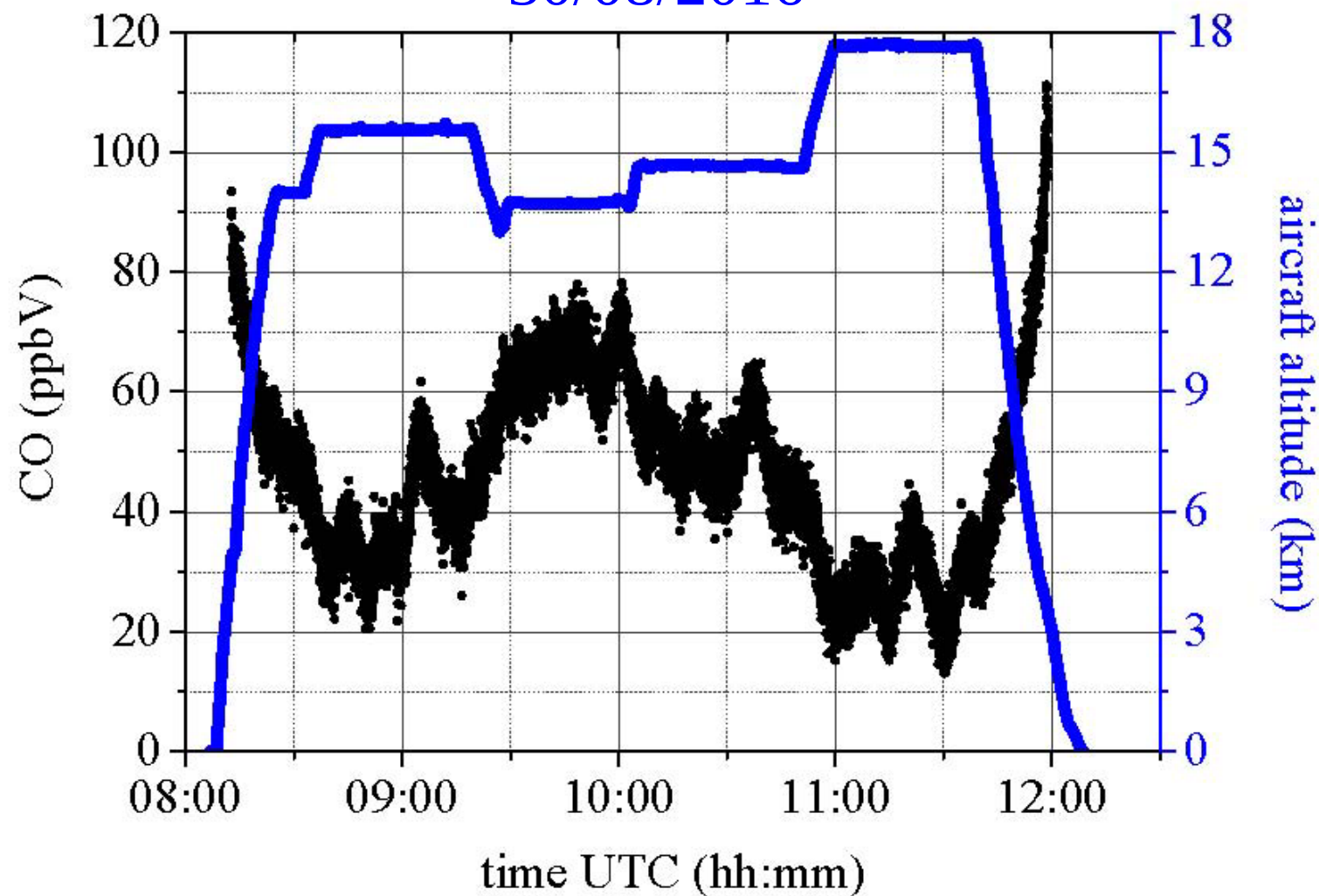
Allan-Werle variance





Primi risultati: laboratorio e Kalamata (GR)

30/08/2016





INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Il Progetto CO2Volc

Finanziamento ERC (European Research Council Grant 279802)

Coordinatore Dr. Mike Burton, INGV Pisa, Italy (trasferitosi di recente alla University of Manchester, GB)

Inizio 01/012012, durata 6 anni

Scopo: migliorare la nostra comprensione sia delle emissioni di carbonio dai vulcani che del rimescolamento delle componenti volatili nelle zone di subduzione...

Il raggiungimento di questi obiettivi passa per la realizzazione di strumenti ottici innovativi per la misura della CO₂ e di **altre specie volatili**, che verranno utilizzati in campagne di misura di emissioni vulcaniche lungo lo sviluppo di un arco di subduzione.



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Il Progetto CO2Volc

Finanziamento ERC (European Research Council Grant 279802)

Coordinatore Dr. Mike Burton, INGV Pisa, Italy (trasferitosi di recente alla SO₂ (concentrazione)

Iniz HF (concentrazione)

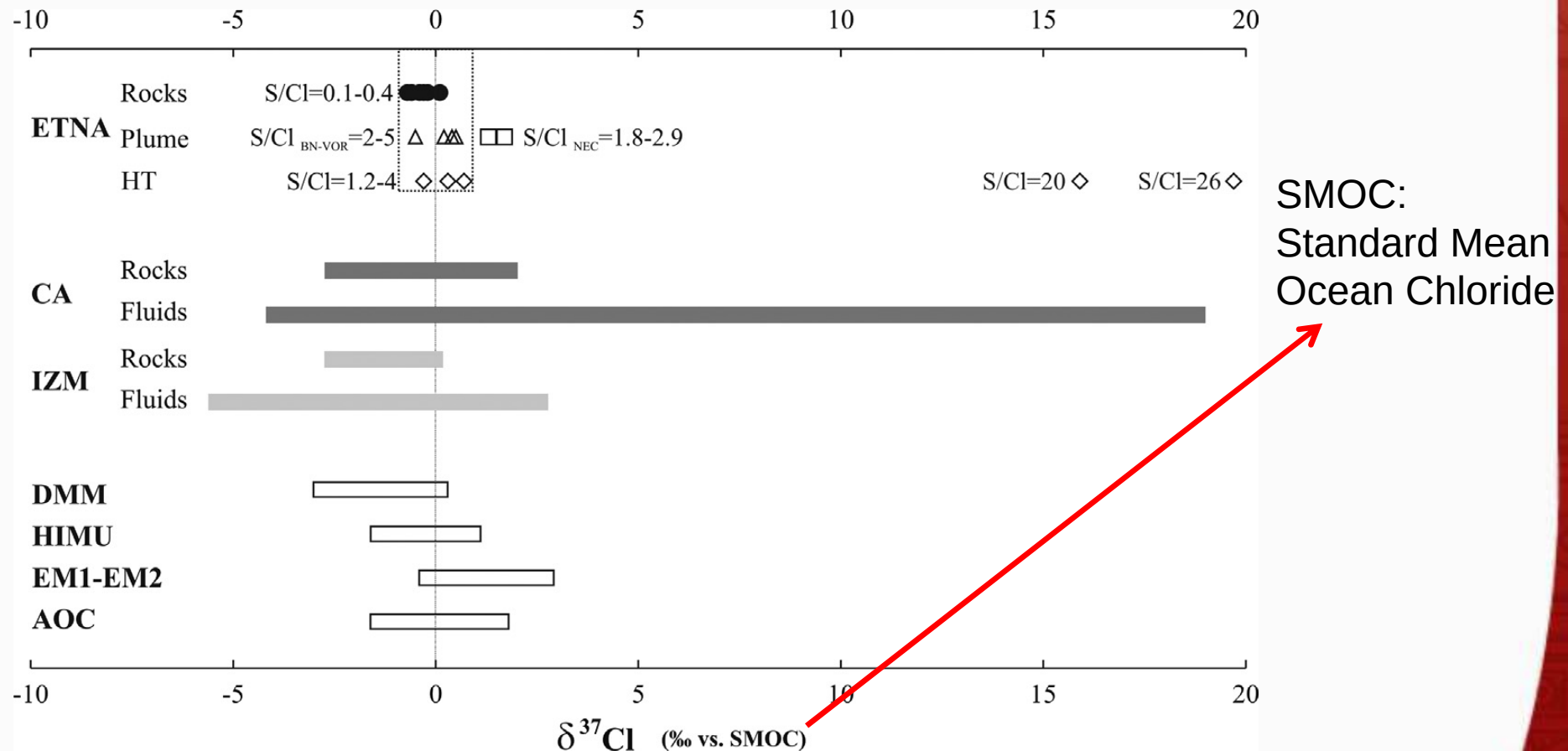
Sco dai HCl (concentrazione e **rapporto isotopico $H^{37}Cl/H^{35}Cl$**) onio
di subduzione...

Il raggiungimento di questi obiettivi passa per la realizzazione di strumenti ottici innovativi per la misura della CO₂ e di **altre specie volatili**, che verranno utilizzati in campagne di misura di emissioni vulcaniche lungo lo sviluppo di un arco di subduzione.



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Il rapporto isotopico dell'HCl



A.L. Rizzo et al., "Chlorine isotope composition of volcanic gases and rocks at Mount Etna (Italy) and inferences on the local mantle source", *Earth and Planetary Science Letters* 371-372, pp. 134–142 (2013)



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Il Progetto CO2Volc

Abbiamo sviluppato tre strumenti:

Misura della concentrazione assoluta e del rapporto isotopico ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) nell'Acido Cloridrico

Tecnica: due laser accordabili nel vicino infrarosso a propagazione libera, cella multipasso, assorbimento diretto

Misura delle concentrazioni assolute di HF e CO₂

Tecnica: due laser accordabili nel vicino infrarosso accoppiati in fibra ottica, cella multipasso, assorbimento diretto

Misura della concentrazione assoluta di SO₂

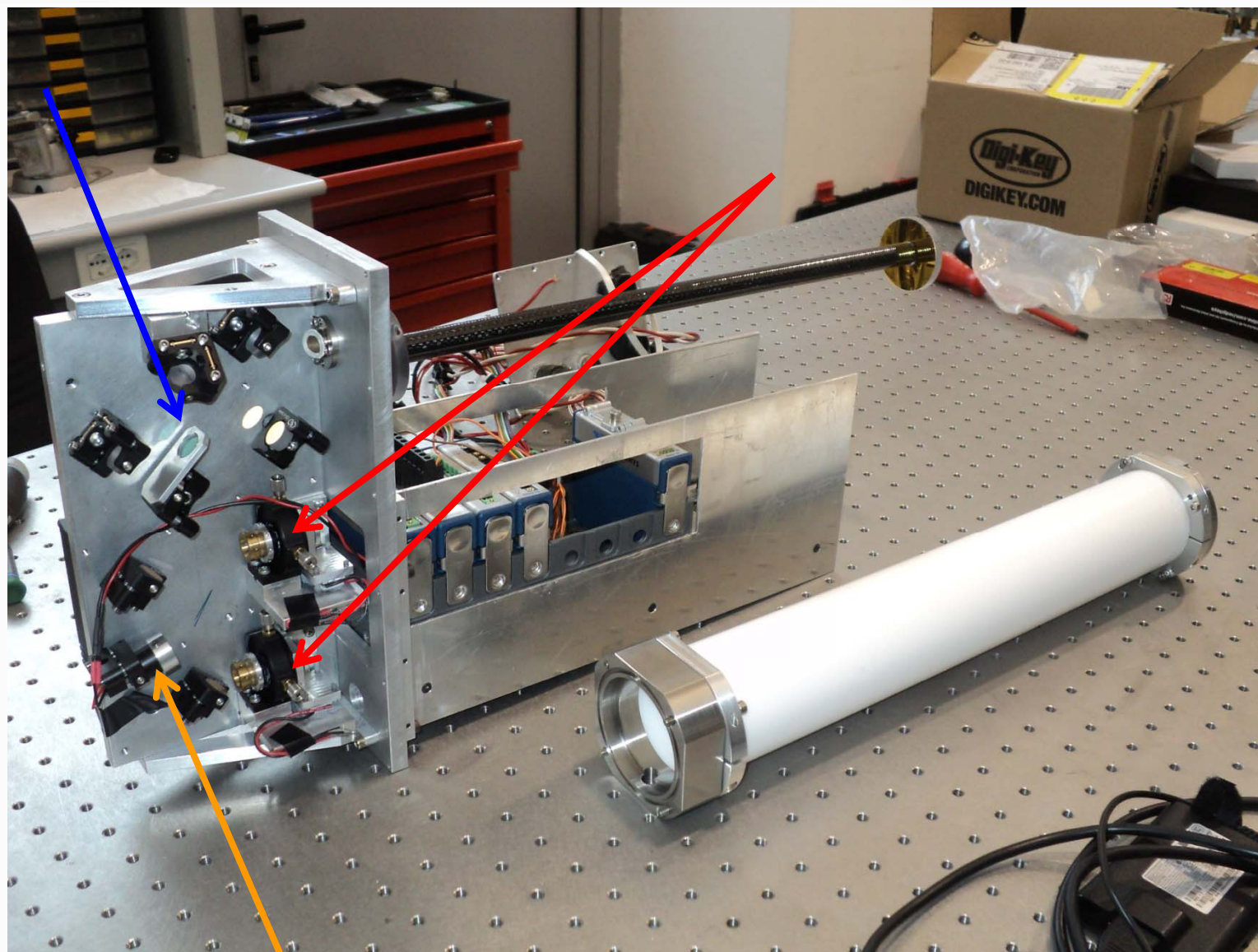
Tecnica: LED UV accoppiato in fibra, cella multipasso, assorbimento diretto, spettrometro

Dato che l'acqua ha assorbimenti dappertutto, come sottoprodotto abbiamo anche la misura della concentrazione dell'acqua.



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

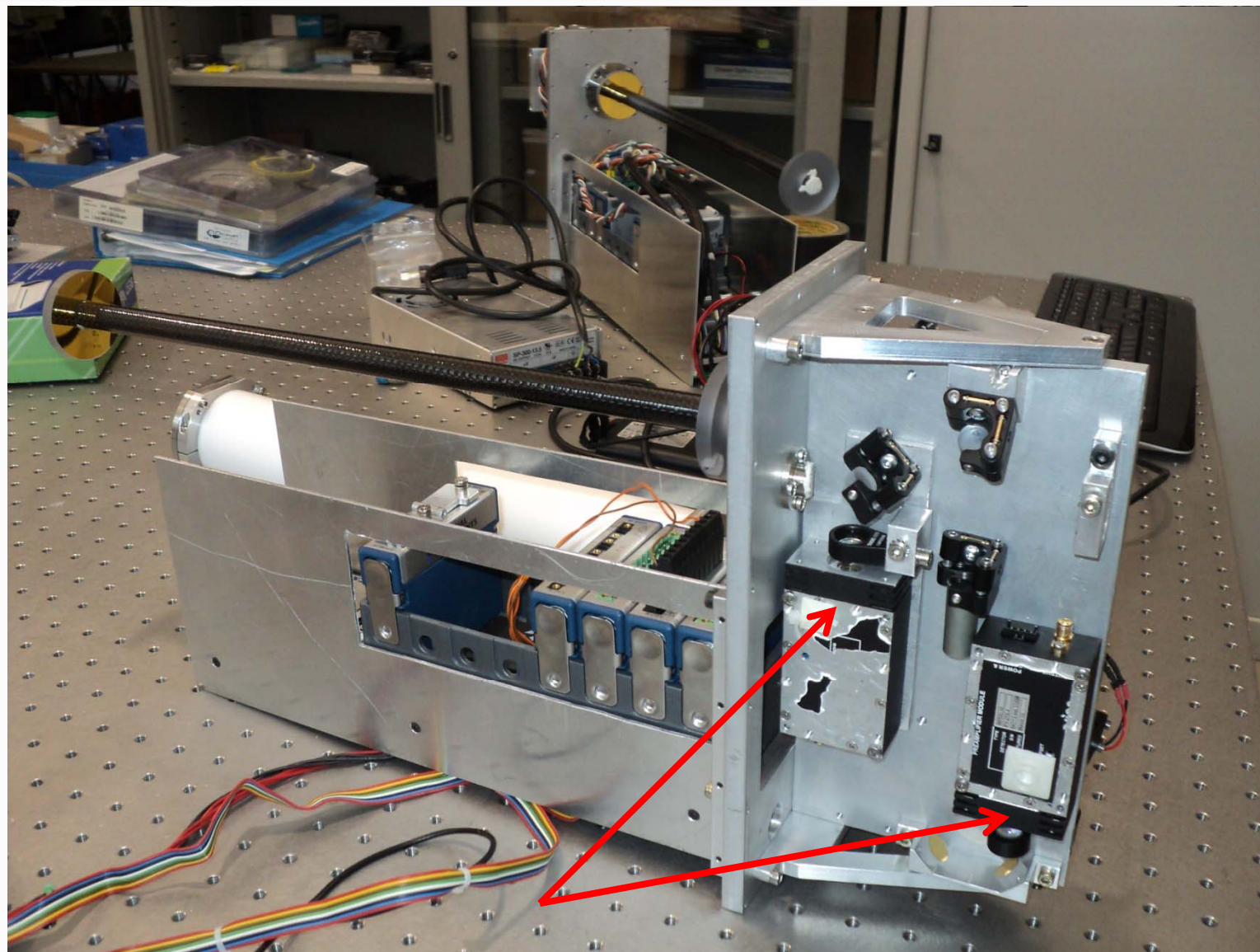
L'analizzatore di HCl





INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

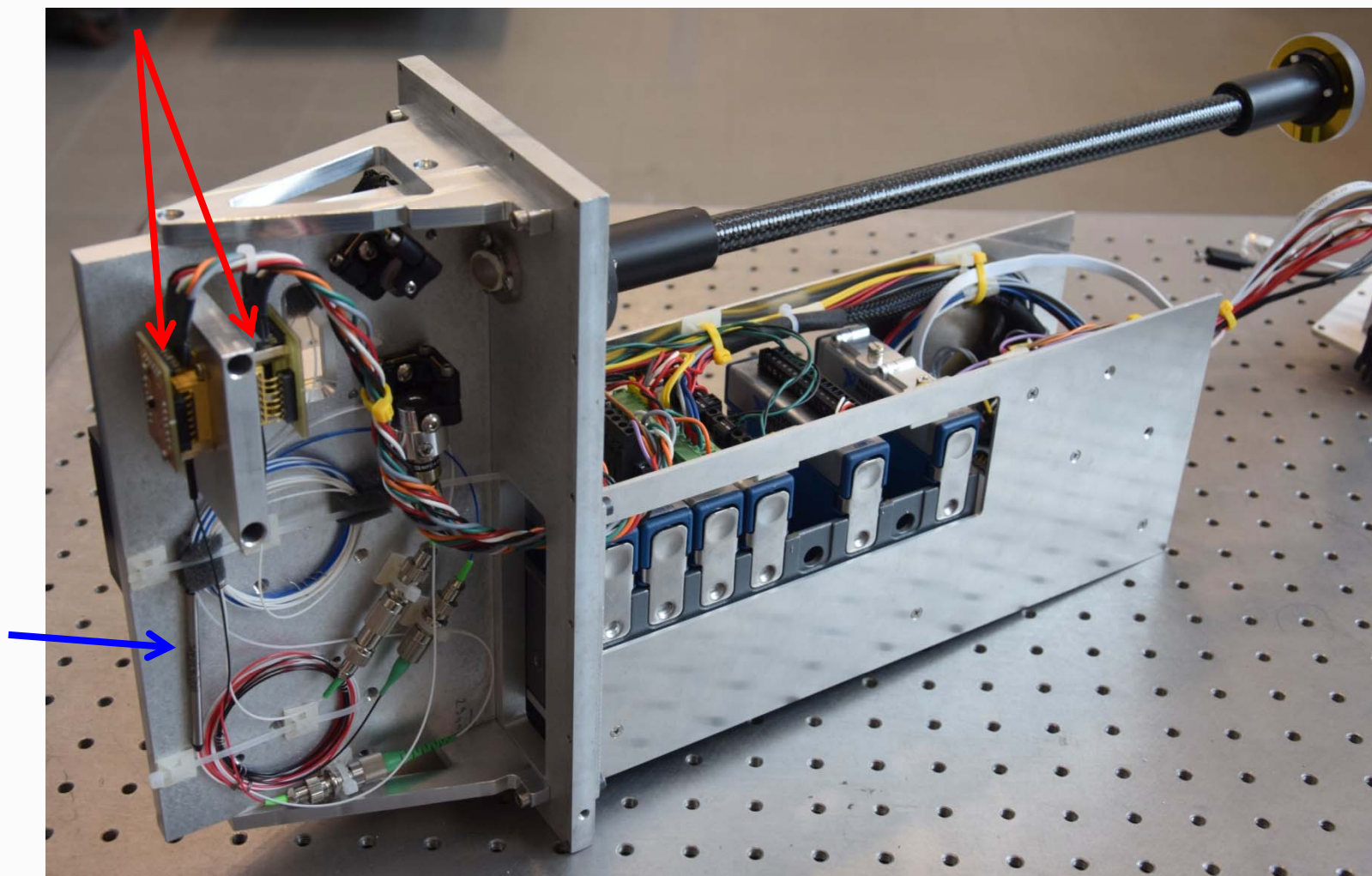
L'analizzatore di HCl





INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

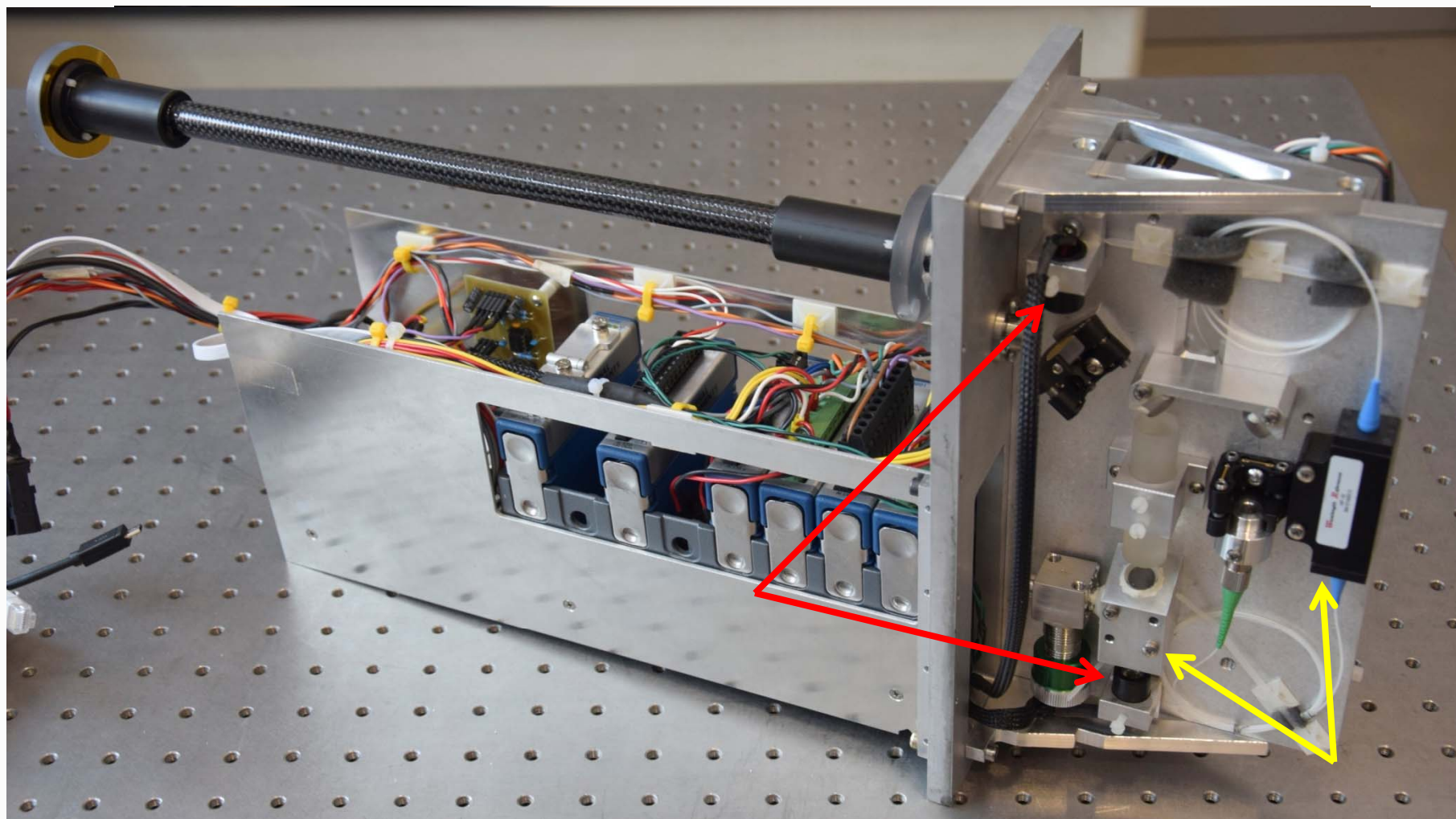
L'analizzatore di CO₂/HF





INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

L'analizzatore di CO₂/HF





INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

L'acido fluoridrico a Vulcano (22/04/2015)

20

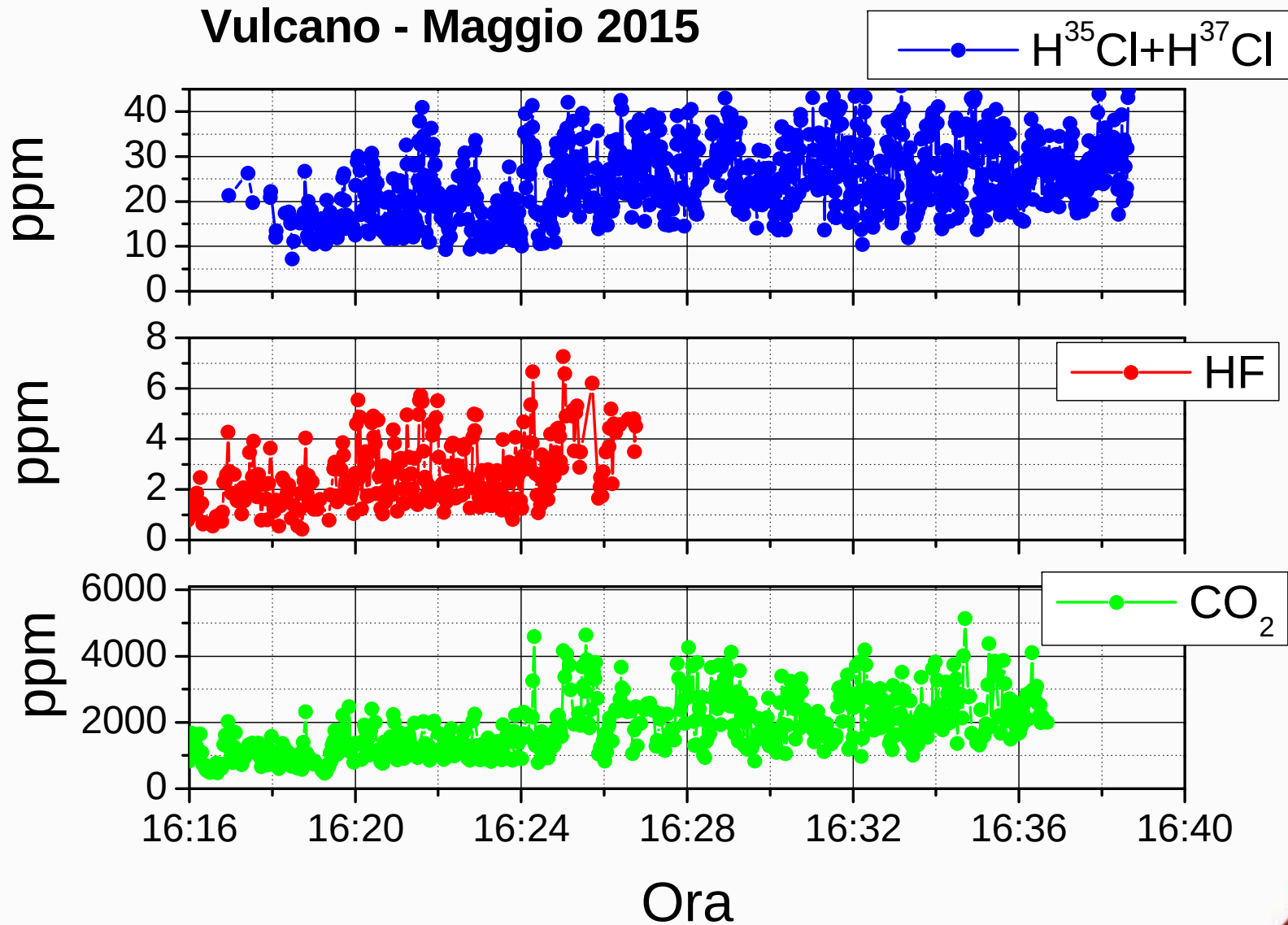




INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Risultati 1

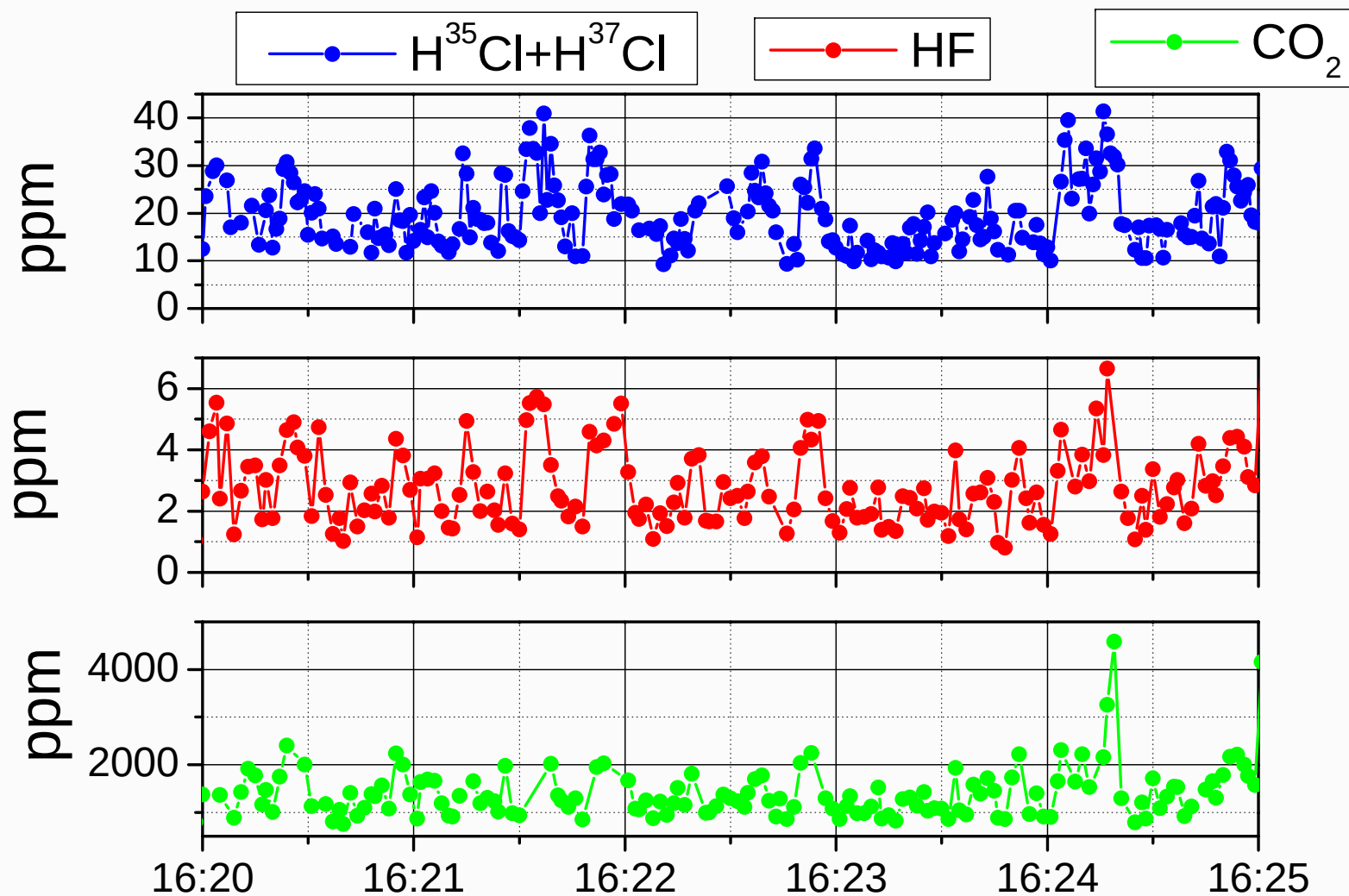
Vulcano - Maggio 2015





INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Risultati 1



Vulcano - Maggio 2015

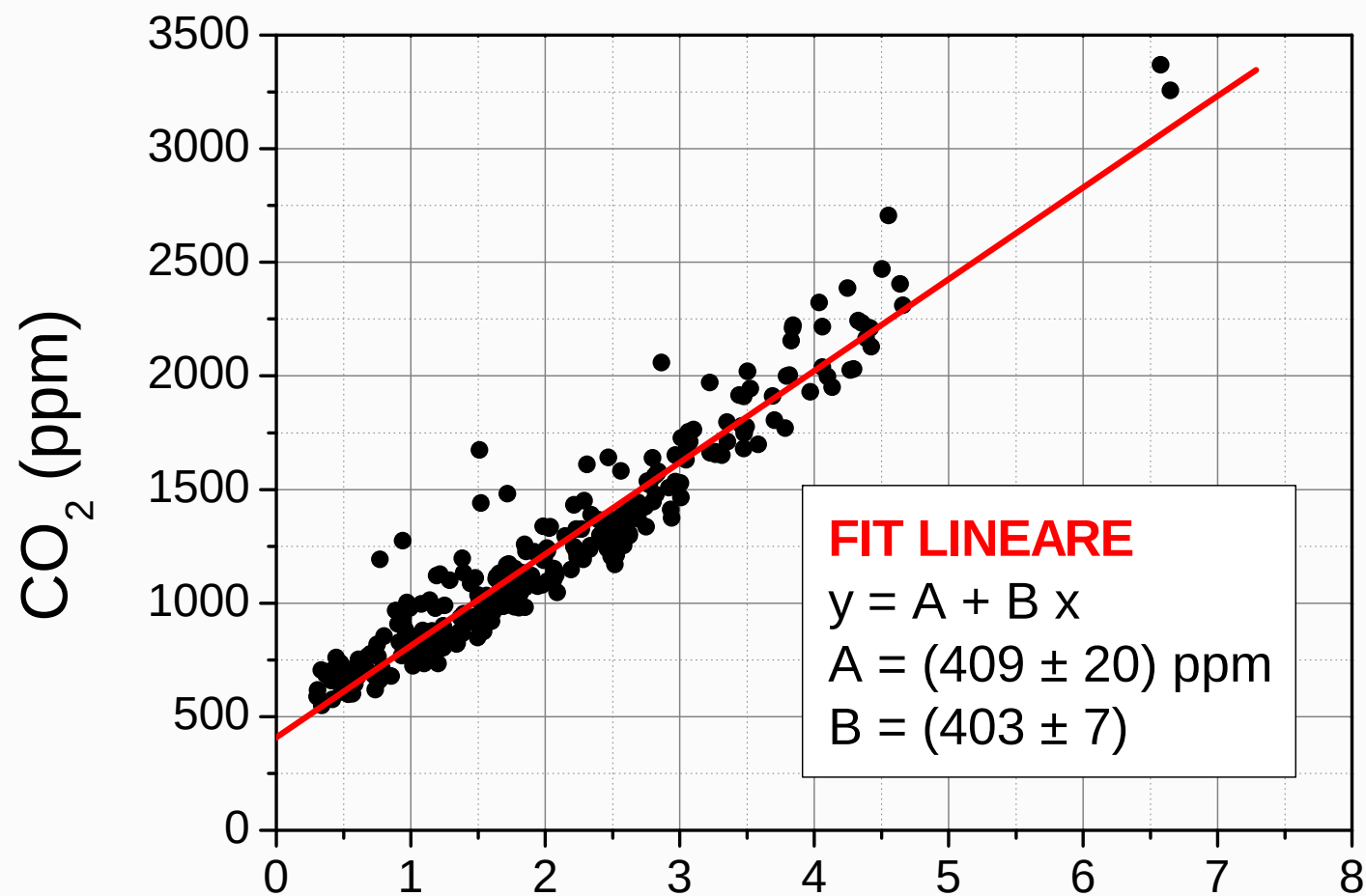
Ora



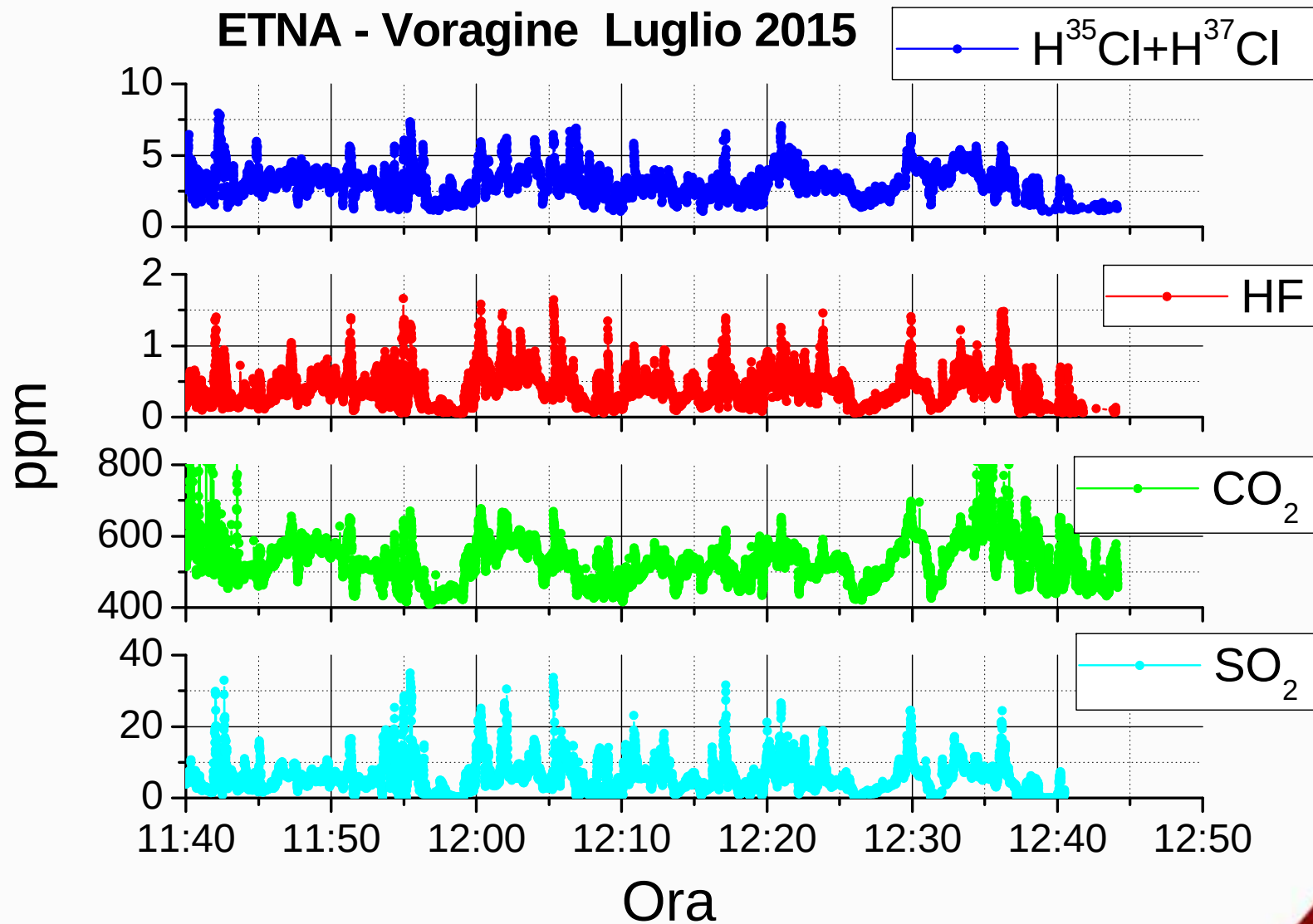
INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Risultati 1

coeff. di correlazione = 0.97

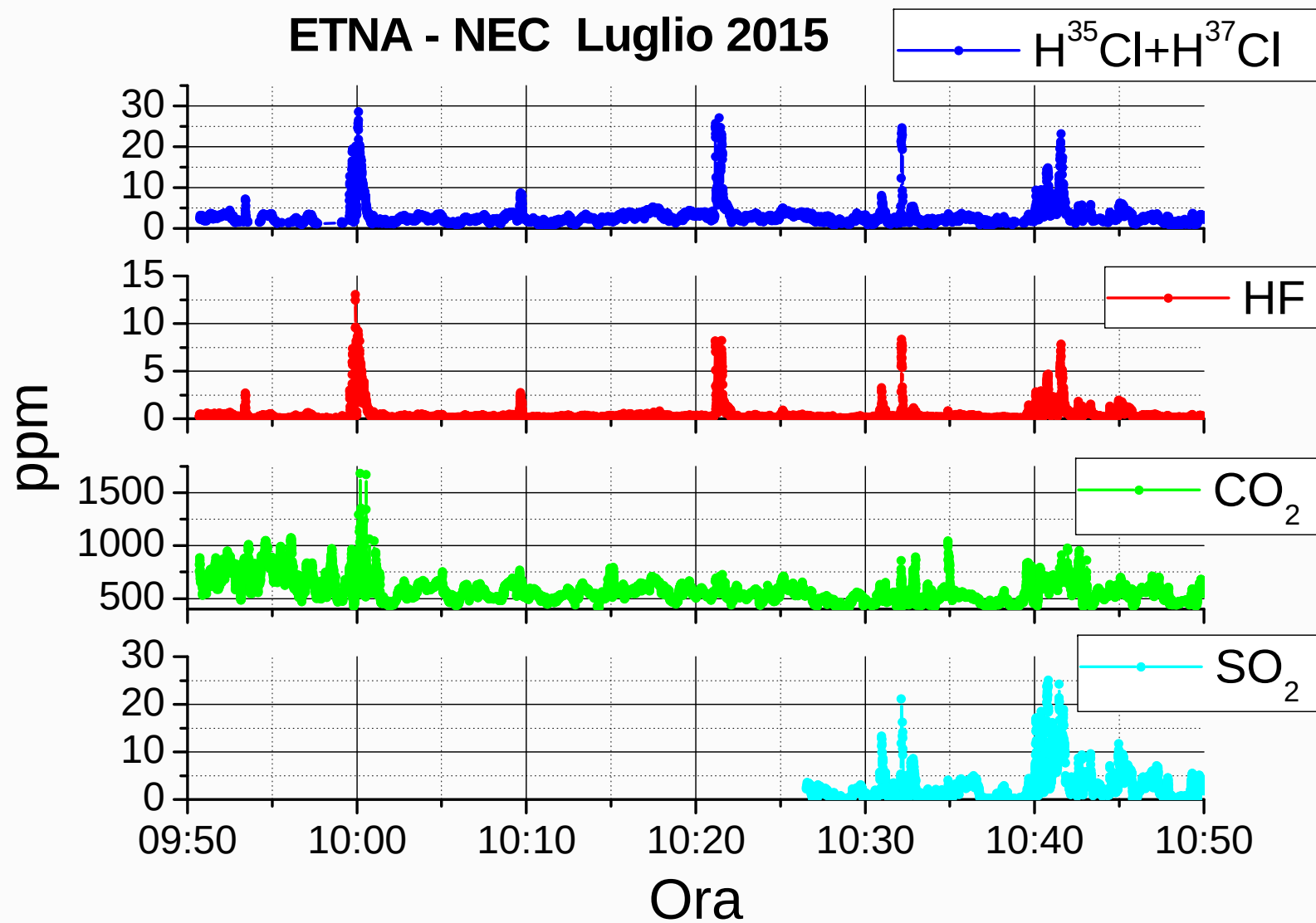


Vulcano - Maggio 2015 HF (ppm)



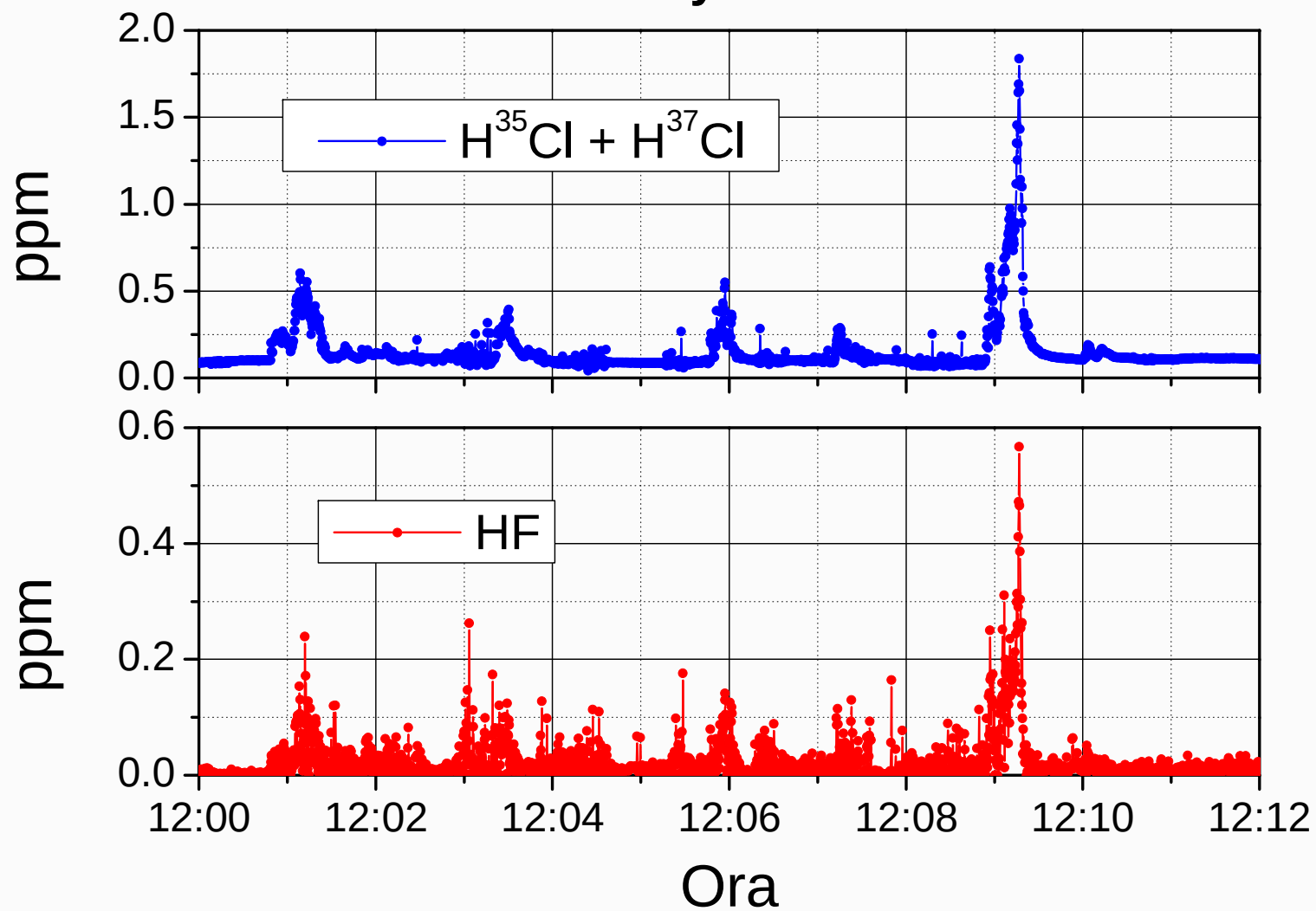


ETNA - NEC Luglio 2015



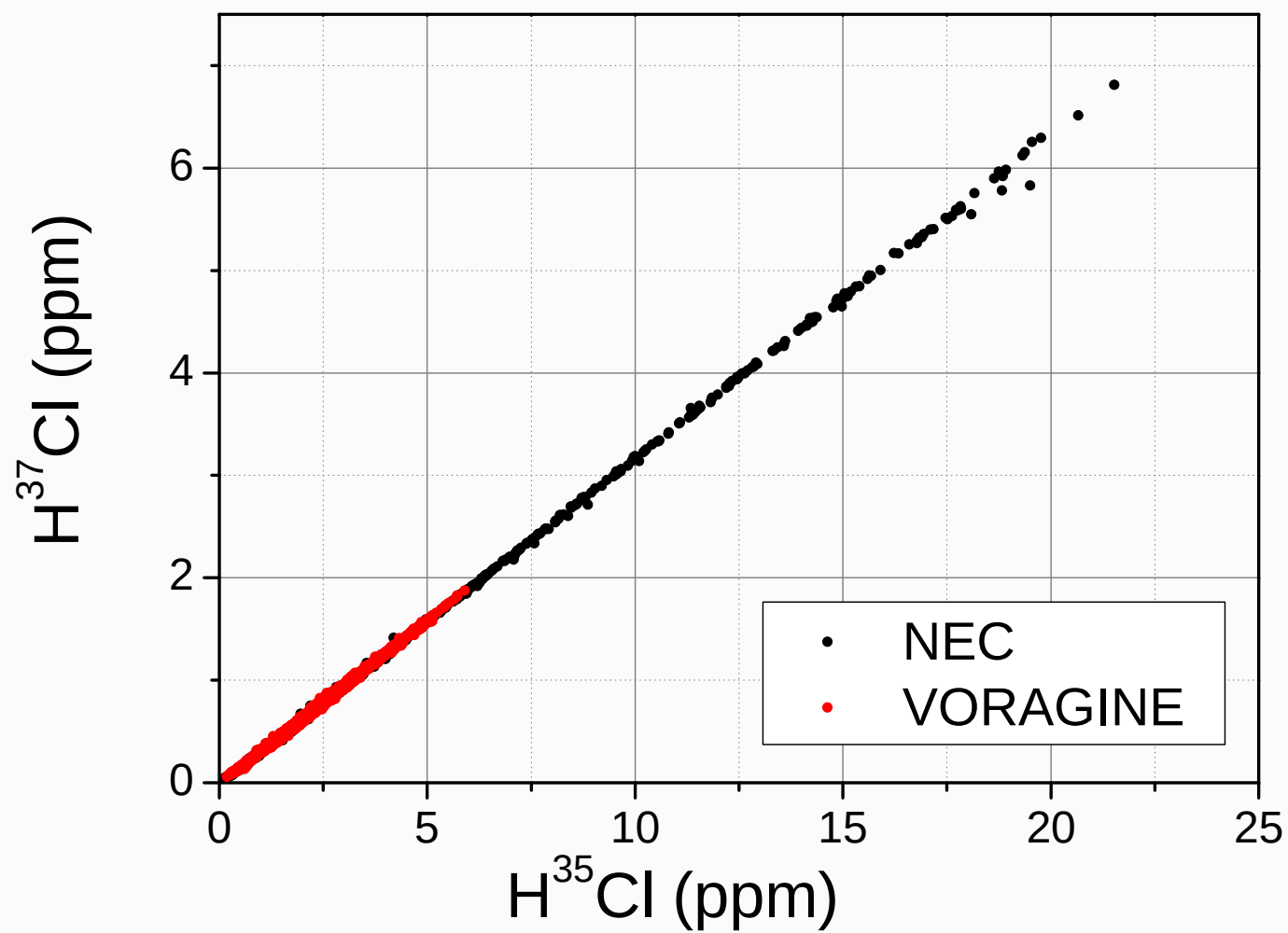


Stromboli - July 2015 - Elicottero





Etna - Luglio 2015





Concentrazioni minime rivelabili

28

H^{35}Cl : 28 ppb

H^{37}Cl : 22 ppb

HF : 20 ppb

CO_2 : 1.5 ppm

SO_2 : 100 ppb



Dobbiamo risolvere il problema della calibrazione delle misure di rapporto isotopico

Abbiamo svolto una campagna di misura in Indonesia sulla metà dei vulcani della zona. Misure su aereo, non elicottero.

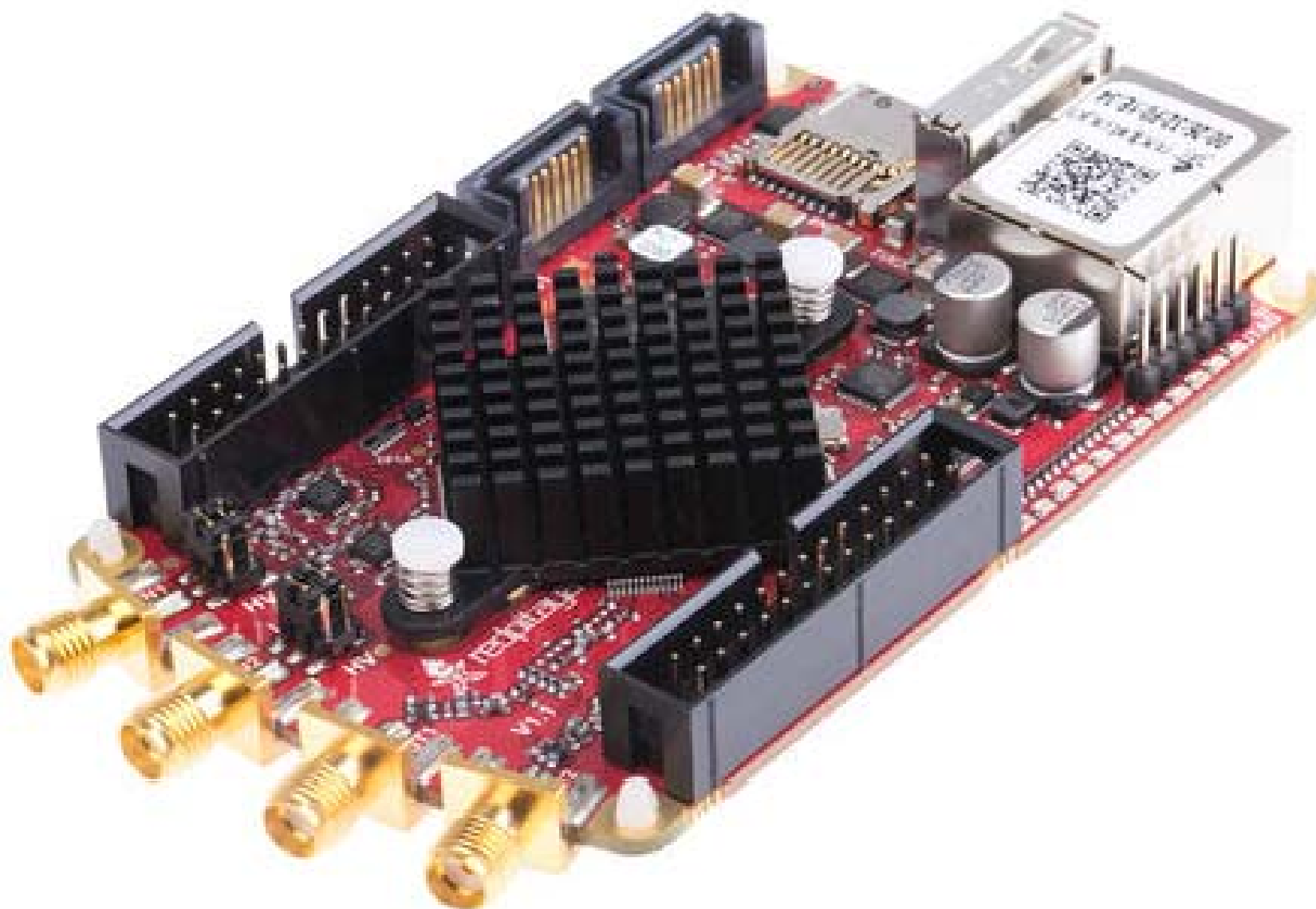
Abbiamo in programma la riduzione delle dimensioni, utilizzando schede commerciali tipo Red Pitaya

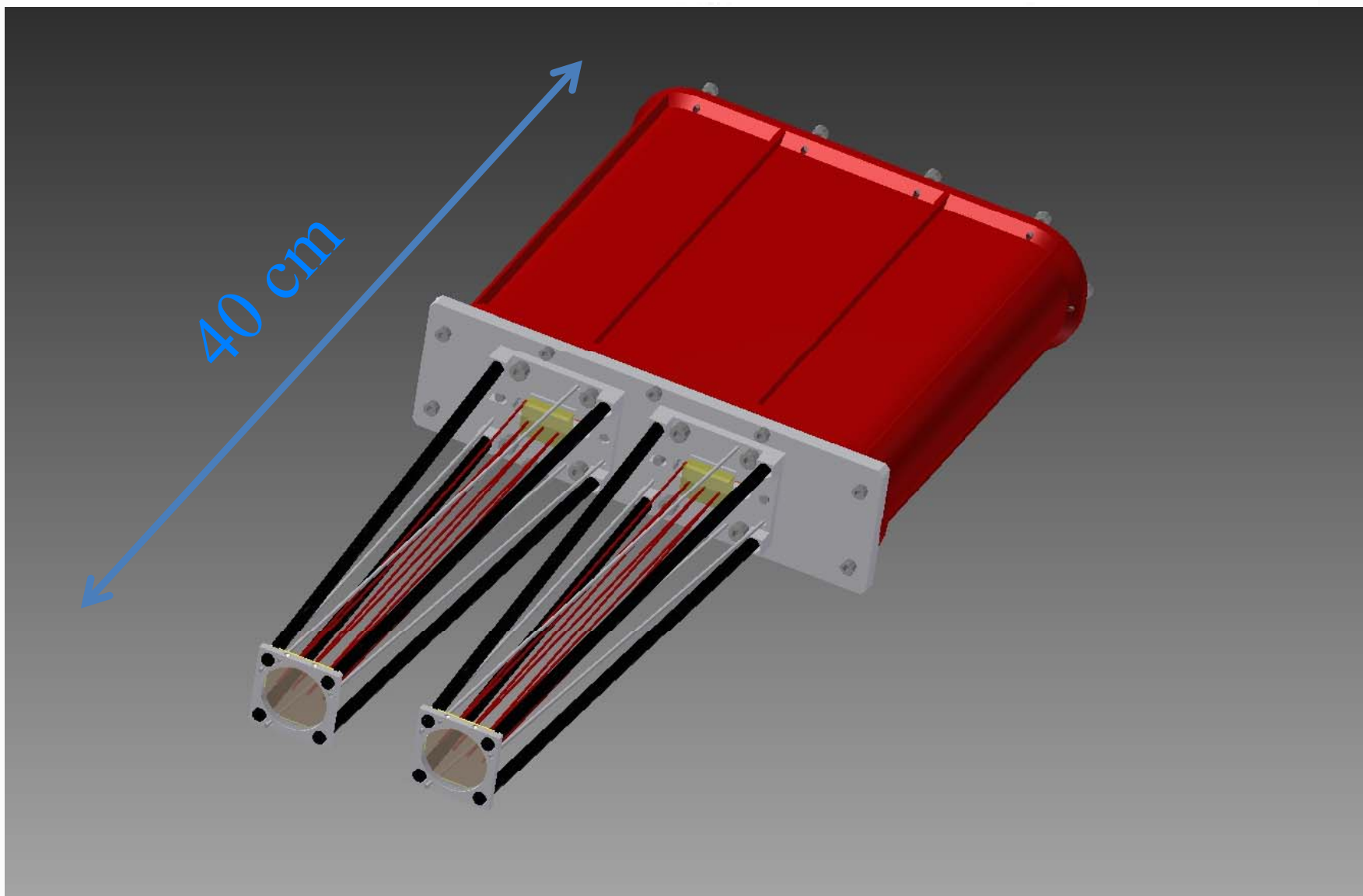


INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Commenti

30







INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

Collaboratori

32

INO:

Silvia Viciani

Mario Siciliani de Cumis

Piero Mazzinghi

Roberto Calzolari

Massimo D'Uva

INGV

Antonio Chiarugi

LENS-Università di Firenze

Marco De Pas

Mauro Giuntini

Alessio Montori

University of Manchester

Mike Burton

**e tutto il consorzio di ricerca che gravita intorno al
"GEOPHYSICA"**



INO-CNR
ISTITUTO
NAZIONALE DI
OTTICA

33

Grazie per l'attenzione