



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN "SCIENZE DELLA TERRA"

CICLO XXIX

COORDINATORE Prof. Massimo Coltorti

Studio dei Gas Endogeni associati ad anomalie termiche e rilascio di gas naturale in Provincia di Modena e Ferrara

Settore Scientifico Disciplinare GEO/08

Dottorando

Dott. Sciarra Alessandra

Tutore

Prof. Coltorti Massimo

Anni 2014/2016

*Lo scienziato non è l'uomo che fornisce
risposte; è quello che pone le vere domande.*

Claude Lévi-Strauss

Ringraziamenti

Al termine di questi tre anni di dottorato desidero ringraziare tutte le persone che a vario titolo mi hanno accompagnato in questo percorso e senza le quali questo lavoro di tesi non sarebbe stato possibile realizzare.

Grande è la mia gratitudine verso il prof. Massimo Coltorti, che offrendosi come relatore in questa tesi, ha reso possibile il mio sogno di continuare a studiare questa terra meravigliosa ed affascinante. Sempre attento, mi ha seguito e supportato nel lavoro, dandomi preziosi suggerimenti per il miglioramento del presente lavoro.

Desidero inoltre ringraziare il Prof. Dorianò Castaldini, la Dott.ssa Marzia Conventi e Luciano Callegari, per avermi accolta, supportata e coccolata durante gli approfondimenti nella Riserva Naturale delle Salse di Nirano.

Sono molto obbligata nei confronti del proprietario delle Terre Calde di Medolla, il sig. Escher ed il suo fattore sig. Masi, per la loro totale disponibilità nel farmi accedere ai loro campi in qualsiasi momento e a qualsiasi ora.

Un ringraziamento speciale è rivolto a tutte le persone con cui ho condiviso terremoti, caldo, nebbia, paure e felicità, nell'area colpita dalla sequenza sismica del maggio 2012. In particolare al sig. Giuseppe ed alla sua famiglia (lo Zuccherificio e Casa Magagnoli), che con il loro modo di fare mi hanno sempre fatta sentire a casa.

Vorrei inoltre esprimere la mia gratitudine ai colleghi INGV che hanno collaborato con me nel difficile lavoro di acquisizione dei dati sul terreno, e in particolare a Barbara, amica prima che collega.

Non posso dimenticare l'immenso debito di gratitudine che ho verso i miei genitori, senza i quali non avrei potuto realizzare tutto questo.

Dedicato al professore e amico Bruno Capaccioni, per non dimenticarlo mai.

A Matteo e Francesca, linfa essenziale per la mia vita.

Alessandra

INTRODUZIONE	3
Capitolo I	4
1.1 Il degassamento terrestre	4
1.2 Il degassamento nei livelli più superficiali del suolo	12
1.3 Migrazione dei gas	12
1.3.1 I gas del sottosuolo	15
1.3.2 I gas del suolo	16
1.3.3 Emissione di gas in corrispondenza di discontinuità tettoniche	17
1.3.4 Il radon	18
1.3.5 L'elio	21
1.3.6 L'anidride carbonica	23
1.3.7 Il Metano	24
1.3.7 L'Idrogeno	27
1.3.8 Flussi di CO ₂ dal suolo	28
1.3.9 Flussi di CH ₄ dal suolo	34
Capitolo II	35
2.1 Assetto geologico delle aree di studio	35
2.1.2 Assetto geomorfologico	36
2.1.3. Assetto tettonico	38
2.2 Sismicità	46
2.3 Siti di campionamento	47
2.3.1 Riserva Naturale delle saline di Nirano	47
2.3.2 Terre calde di Medolla	48
Capitolo III	50
3.1 Metodologia di campionamento e analisi nella ricerca geochemica	50
3.1.1 Metodologia di campionamento dei gas nel suolo	51
3.1.2 Metodologia di misurazione dei flussi di esalazione	56
3.1.3 Metodologia di campionamento del gas libero	58
3.1.4 Metodologia di indagine di tomografia di resistività elettrica (ERT)	59
3.1.5 Metodologia di monitoraggio di temperatura	62

3.2	Metodologie analitiche ed elaborazione dati	63
3.2.1	<i>Gasromatografia</i>	63
3.2.2	<i>Elaborazione statistica dei dati</i>	73
	Capitolo IV	77
4.1	Riserva Naturale delle Salse di Nirano	77
4.2	Risultati	79
4.2.1	<i>Analisi statistiche dei gas nei suoli e dei flussi di esalazione</i>	79
4.2.3	<i>I flussi di esalazione dal suolo</i>	90
4.2.4	<i>Profilo longitudinale alle salse</i>	99
4.2.5	<i>Analisi chimiche ed isotopiche delle emissioni dai coni</i>	101
	Capitolo V	105
5.1	Terre Calde di Medolla	105
5.2	Risultati	107
5.2.1	<i>Analisi statistiche dei gas nei suoli e dei flussi di esalazione</i>	107
5.2.2	<i>Mappe di distribuzione dei gas nei suoli e dei flussi di esalazione</i>	118
5.3.2	<i>Stima del tasso di emissione nei vari anni</i>	127
5.3.3	<i>Anomalie termiche</i>	132
5.2.4	<i>Profili di tomografia elettrica e geochimica</i>	138
5.3.3	<i>Discussione dei dati isotopici</i>	143
	Capitolo VI	152
6.1	Monitoraggio temperatura acquiferi	152
7	Conclusioni	156
	Bibliografia	159

INTRODUZIONE

Lo studio dei gas endogeni ha portato un significativo contributo in vari settori delle scienze geologiche in particolare nelle indagini geodinamiche, strutturali e geotermiche, nella ricerca d'idrocarburi e giacimenti minerali e nel riconoscimento di faglie attive. L'analisi delle concentrazioni di gas del suolo (quali ad esempio CO₂, CH₄, Rn, He e H₂) costituisce un valido metodo per l'individuazione di lineamenti tettonici (faglie e/o fratture) che possono rappresentare vie preferenziali di fuga ad elevata permeabilità nei processi di migrazione delle varie specie gassose. Infatti, la prospezione dei gas nel suolo consiste in una tecnica ampiamente utilizzata come tracciante di sistemi di faglie sepolte e per studiare il comportamento nell'ambiente più superficiale dei gas endogeni caratterizzati da origini diverse (ad esempio, gas in traccia come radon ed elio, e gas carrier come anidride carbonica, azoto, metano, etc.). Inoltre, nel corso degli ultimi decenni i gas del suolo hanno catturato una notevole attenzione come precursori dei terremoti, infatti, i cambiamenti di sforzo/deformazione connessi all'attività sismica possono costringere i fluidi naturalmente presenti nella crosta terrestre a migrare verso l'alto, specialmente lungo sistemi di fratturazione attiva, modificando così le caratteristiche geochemiche del settore più prossimo alla superficie. La migrazione di questi gas per diffusione e/o avvezione lungo faglie sepolte attive possono generare delle anomalie superficiali caratterizzate da valori di concentrazione significativamente superiori ai livelli di fondo. Queste anomalie possono fornire attendibili informazioni sulla posizione e la geometria della zona di fratturazione superficiale, nonché sulla permeabilità all'interno della zona di faglia.

Il lavoro svolto nell'ambito del presente dottorato si è basato sullo studio dettagliato e completo delle caratteristiche geochemiche del sottosuolo nel settore colpito dalla sequenza sismica del 2012, al fine di definire appunto le relazioni esistenti fra i processi di migrazione dei geo-gas, le variazioni del campo di deformazione e l'assetto geologico-strutturale dell'area, associati alle anomalie termiche ed alle fuoriuscite di gas naturale.

L'area d'indagine si estende nel territorio compreso tra la provincia di Modena e Ferrara, in quei settori interessati da fenomeni di degassamento diffuso e puntuale. Principalmente lo studio ha riguardato l'acquisizione di diversi punti di misura dei flussi di esalazione di CO₂ e CH₄ e delle misure di concentrazione di metano, radon, anidride carbonica, idrogeno ed elio nel suolo, con relative analisi isotopiche (isotopi del carbonio e dell'idrogeno). Un ulteriore input di studio è stato quello di monitorare nel tempo l'andamento delle temperature in pozzi selezionati all'interno dell'area di studio.

Capitolo I

1.1 *Il degassamento terrestre*

Il degassamento terrestre è il processo attraverso il quale i gas di origine profonda migrano verso la superficie attraverso il mantello e la crosta. Anche se le forme più note e spettacolari di manifestazioni di degassamento terrestre sono date dai vulcani, anche il degassamento dal suolo è quantitativamente importante a causa del continuo rilascio di gas dal sottosuolo verso l'atmosfera su superfici estremamente ampie. Nella crosta terrestre il degassamento è controllato dalle condizioni di stress e permeabilità del sottosuolo (ad esempio la distribuzione dei sistemi di fratturazione), mentre nei livelli più superficiali del suolo viene stabilito un equilibrio dinamico con l'atmosfera, tale che la permeabilità del suolo, i cambiamenti di pressione barometrica e il contenuto di umidità del terreno controllano il trasferimento di massa verso l'atmosfera. La raccolta di un elevato numero di campioni dalla zona vadosa del suolo e le analisi di più specie gassose (geo-gas e elementi in traccia) possono fornire importanti informazioni sui processi che avvengono nel sottosuolo e sulle condizioni ambientali al contorno.

I canali preferenziali di movimento, come zone di maggior permeabilità in una sequenza litologica entro le quali il gas può migrare orizzontalmente, o come discontinuità tettoniche dove il gas tende a migrare verticalmente (faglie e fratture), rappresentano una finestra sulle variazioni chimiche e fisiche del sottosuolo e si manifestano in superficie con un valore di concentrazione anomala nei gas del suolo e nelle falde sotterranee. Tenendo conto di queste variazioni di concentrazione, una zona di faglia geochimicamente attiva viene definita come una zona caratterizzata da emissioni anomale di fluidi (nello spazio e nel tempo) in funzione del valore geochimico di *background* (Salvi et al., 2000; Angelone et al., 2004; Ciotoli et al., 2007; Sciarra et al., 2012; 2013; 2015a,b). La prospezione dei gas nel suolo permette di localizzare e delimitare spazialmente le discontinuità geochimiche che possono essere correlate alla geologia ed alle discontinuità tettoniche delle aree investigate.

Attraverso un monitoraggio discreto nel tempo delle concentrazioni dei gas è anche possibile ottenere informazioni sulle variazioni stagionali e sugli eventuali cambiamenti a livello geochimico che una zona può presentare. Inoltre, il metodo di prospezione dei gas al suolo e delle misure di flusso di esalazione dal suolo verso la superficie è risultato particolarmente utile per discriminare faglie sepolte sotto coperture sedimentarie quaternarie (Annunziatellis et al., 2003; Quattrocchi et al., 2012; Sciarra et al., 2015a,b; Ciotoli et al., 2016).

Nel territorio italiano sono noti circa 300 siti con forte risalita di specie gassose, anche in zone densamente abitate e sono note fin dai tempi degli antichi romani. Al fine di avere una visione globale della loro distribuzione, e poter ottenere una stima del degassamento totale presente nel territorio italiano, è stato costruito il Googas, che è un catalogo on-line sulle principali emissioni gassose. Tale database è stato realizzato sulla base delle ricerche condotte dall'INGV e da varie università italiane nell'ambito del progetto INGV-DPC-V5 (2004-2006) "Diffuse degassing in Italy" finanziato dall'INGV e dal Dipartimento di Protezione Civile Italiana. Il database è accessibile attraverso una interfaccia basata su Google Maps che permette di localizzare le emissioni gassose sul territorio (Fig. 1.1).

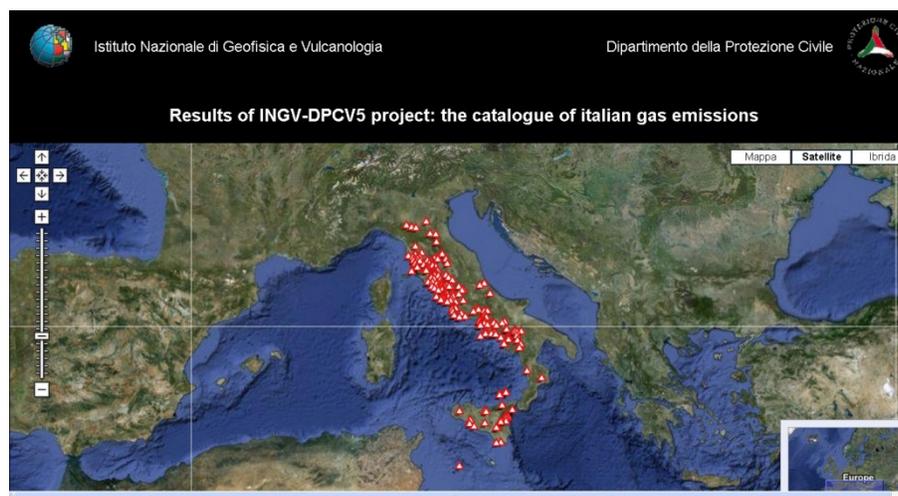


FIGURA 1.1 – Distribuzione dei punti di emissione gassosa censiti sul territorio italiano nell'ambito del progetto INGV-DPSV5 "Diffuse Degassing in Italy".

La maggior parte di tali emissioni naturali è distribuita nel settore centro-meridionale del territorio italiano, mentre nel settore settentrionale si riscontra la presenza di pochi punti distribuiti lungo il margine compreso tra l'Appennino settentrionale ed il fiume Po (Fig. 1.2).

Oltretutto, la maggior parte di tali emissioni coincide con i vulcanetti di fango presenti al limite tra la Pianura Padana e l'Appennino Tosco-Emiliano.



FIGURA 1.2 - Dettaglio della distribuzione dei punti di emissione gassosa censiti nel settore settentrionale del territorio italiano nell'ambito del progetto INGV-DPCV5.

L'Italia è dunque un paese caratterizzato dalla presenza di un numero molto elevato di emissioni gassose naturali sul territorio. Le diverse strutture di degassamento naturale presenti sul nostro territorio sono per la maggior parte a CO₂ dominante e si localizzano soprattutto nel centro e sud della penisola (Fig. 1), mentre nella porzione settentrionale e nei bacini sedimentari risultano essere più frequenti manifestazioni di tipo a CH₄ dominante.

Elevate concentrazioni di CO₂ nel sottosuolo e nelle acque sotterranee sono ampiamente diffuse nell'Italia centrale e meridionale, principalmente in associazione con sistemi geotermici a bassa entalpia o a lineamenti tettonici (Chiodini et al., 1999; Minissale, 2004). Rogie et al. (1996, 2000) riporta, per l'Italia centrale e meridionale, che il flusso di CO₂, dovuto all'emissione da *gas vent* e al degassamento diffuso, è stimabile intorno ai 0,4-4 Mt/anno. L'emissione di gas in alcune aree è di intensità comparabile a quella di alcuni vulcani (Chiodini et al., 1999; Etiope, 1999; Rogie et al., 2000). I valori del rapporto ³He/⁴He e di composizione isotopica della CO₂ indicano un'origine per decarbonatazione metamorfica e per degassamento del mantello con contaminazioni crostali (Chiodini et al., 1999; Minissale, 1991, 2004; Minissale et al., 1997, 2000). Ovviamente i fenomeni di degassamento maggiori si verificano nelle aree con più alto flusso di calore (>80 mW/m²), nelle aree di tettonica attiva e dove si rinvengono formazioni carbonatiche in profondità.

I processi di degassamento di CO₂ sono, quindi fundamentalmente relazionati alla risalita di fluidi mantellici migranti verso la crosta inferiore (Chiodini et al., 2004) e risultano maggiormente evidenti sul lato Tirrenico del centro Italia, poiché caratterizzato da una crosta sottile e da un set maturo di faglie e fratture estensionali. Nella parte est della catena Appenninica, caratterizzata da una crosta più spessa e da un impilamento di thrusts e faglie normali a basso angolo, si generano invece trappole strutturali nella quali la CO₂ può accumularsi, dando origine a serbatoi sovra-pressurizzati, giocando un ruolo importante nel triggering dei terremoti (Chiodini et al., 2004; Miller et al., 2004). Analizzando i meccanismi focali degli eventi sismici appenninici (Chiarabba et al., 2005)(Fig. 1.3) si nota come anche qui sia presente una tettonica di tipo estensionale ma che risulta essersi attivata solo recentemente (Frepoli & Amato, 1997; Mariucci et al., 1999), tanto da non permettere in superficie il generarsi di ampie aree a degassamento naturale. Questa sorgente di CO₂ non è presente nell'avampaese adriatico caratterizzato da un forte ispessimento crostale.

Le emissioni diffuse a CH₄ dominante sono generalmente associate a presenza di idrocarburi in bacini sedimentari, e possono comprendere manifestazioni fredde con concentrazioni di

metano variabili tra 80 e 99 % in volume, macroseepage onshore come i vulcani di fango, microseepage onshore e macro-seeps sottomarini. Etiope and Milkov (2004) hanno stimato che l'emissione naturale di CH₄ fossile dal suolo o dai fondali marini è circa 10 volte maggiore rispetto a quello emesso in aree geotermiche e vulcaniche. Infatti, la messa in posto della Catena Appenninica e la tettonica Neogenica hanno contribuito fortemente alla formazione di trappole strutturali e di una rete di dislocazioni permeabili, che hanno permesso il formarsi di serbatoi di gas naturale ed emissioni diffuse in superficie.

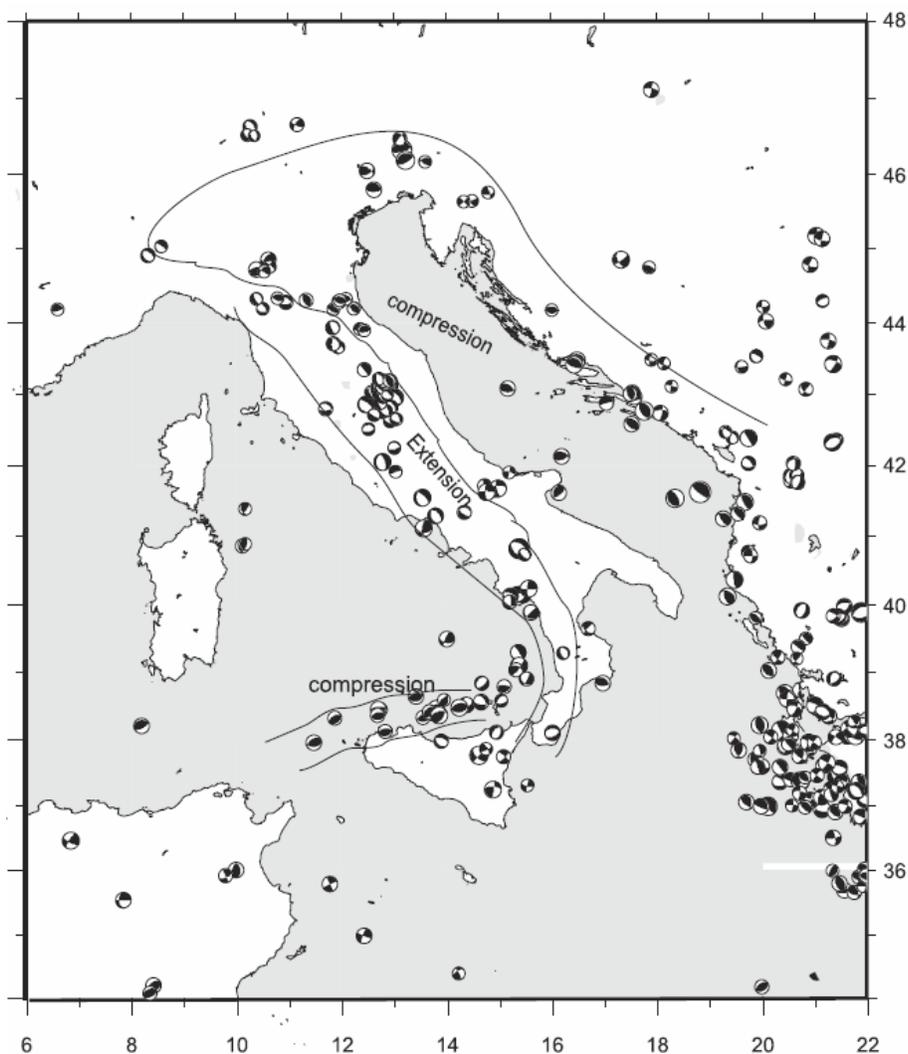


FIGURA 1.3 - Mappa dei meccanismi focali degli eventi sismici dal 1976 con $M > 4.5$, provenienti dal catalogo CMT di Harvard e dal RCMT (Pondrelli et al., 2002). Si può osservare la presenza di tettonica estensionale lungo la catena Appenninica e di compressione lungo la litosfera di Adria e nell'offshore siciliano.

Il seepage delle specie gassose dal sottosuolo e la loro interazione con i processi chimici, fisici e biologici nella zona non satura prima della loro fuoriuscita in atmosfera è una tematica che riveste un'importanza sempre crescente. Il ruolo dei gas ricchi in CO₂ nei sistemi vulcanici e

geotermici ha rappresentato un'area di specializzazione all'interno del campo della vulcanologia per un lungo periodo di tempo. Meno studiato è il campo dei flussi di gas ricchi in metano, studiati sporadicamente e con alcune controversie nel campo dell'esplorazione petrolifera, in quanto sono normalmente considerati come geochimica superficiale.

Solo recentemente, gli aspetti ambientali del seepage del gas naturale dal sottosuolo hanno iniziato ad ottenere un crescente interesse. Il flusso delle specie gassose da e per la zona non satura in risposta alle variazioni del gradiente barometrico è stato riconosciuto e generalmente compreso. La comunità scientifica atmosferica e gli ecologisti hanno esaminato il flusso dei gas da e per la zona non satura o vadosa (dove avviene lo scambio atmosferico) nel contesto dei processi biochimici che possono modificare la composizione degli strati limitrofi all'atmosfera, ma hanno ampiamente ignorato o considerato trascurabili o inesistenti i processi geologici come una sorgente di gas in atmosfera.

Il seepage del gas naturale consiste nella stabile o periodica, veloce o lenta, visibile o invisibile fuoriuscita di idrocarburi gassosi dal sottosuolo verso la superficie terrestre. Nella letteratura geologica petrolologica il termine seepage viene tradizionalmente usato per definire i gas ricchi in idrocarburi, composto principalmente di metano (CH_4) e subordinatamente etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}), che si è formato nel petrolio (olio e gas) presente nei bacini sedimentari attraverso la conversione microbica o termica della materia organica nella roccia madre, generalmente scisti o calcari (e.g., Hunt 1996). Come risultato di questa origine dai composti organici, principalmente lipidi e carboidrati liberati da materia organica marina (sapropeliti) e terrestre (humus), il gas viene definito biotico. Le specie gassose non ad idrocarburi, come CO_2 , N_2 , He, sono generalmente presenti come costituenti minori. Quindi, il seepage non si riferisce a manifestazioni gassose ricche in CO_2 o H_2O degli ambienti vulcanici o geotermici (come le fumarole, mofette e geysers) dove gli idrocarburi rappresentano la componente minore.

Secondo Hunt (1979), nei bacini sedimentari il metano può derivare da quattro fonti: (a) degradazione termica di materia organica nei sedimenti; (b) degradazione batterica della materia organica (diagenesi); (c) alterazione termica di petrolio e asfalto nel *reservoirs*; (d) maturazione di letti di carbone.

I campi di gas sono composti non solo da CH_4 (ed idrocarburi più pesanti) ma anche, talvolta, da ingenti quantità di CO_2 . In questi casi la produzione di anidride carbonica è dovuta in parte a processi di maturazione (catagenesi) in parte a decarbonatazione termica della roccia carbonatica del *reservoir*. La maggiore quantità di CO_2 catagenetica è generata da un processo

di decomposizione termocatalitica del gruppo carbossilico (-COOH) nella materia organica (Hunt 1979). Concentrazioni anomale di CO₂ nel sottosuolo possono essere anche il risultato dell'ossidazione di piccoli flussi di CH₄ ed altri idrocarburi dal *reservoir* verso la superficie (Price, 1986). Per questo la prospezione di questo gas nel suolo è stata spesso utilizzata come indicatrice di depositi di gas e petrolio nel sottosuolo (Klusman, 1993). Inoltre, fenomeni di degassamento di metano si possono avere anche in risposta ai cambiamenti di pressione e temperature tra periodi glaciali e interglaciali (Kvenvolden, 1988; Haq, 1993; Scholl & Hart, 1993).

In molti casi, il seepage di metano dagli strati di carbone non viene considerato essere un fenomeno naturale, dal momento che è quasi interamente prodotto dal dilavamento degli strati di carbone e comunque indotto da attività estrattiva. Infine, il gas ricco in metano può derivare anche da rocce ignee o metamorfiche come le ofioliti, i massicci peridotitici orogenici e il basamento cristallino. In questi ambienti, il metano e gli altri idrocarburi possono avere un'origine abiotica, ossia non legata alla degradazione della materia organica (Etiope and Sherwood Lollar, 2013).

Le emissioni diffuse di gas metano (seeps), comprendenti piccoli vulcani di fango, sorgenti ricche in idrocarburi ed emissioni di gas secco, sono attualmente quasi inesistenti nonostante nel passato se ne contassero circa un migliaio. Oggi ne sono presenti circa 30, con un'attività molto variabile sia nel flusso che nella periodicità. La maggior parte sono localizzate lungo il margine esterno della catena Appenninica e rappresentano probabilmente, il risultato di una migrazione di gas, dai calcari mesozoici e dalle trappole stratigrafiche e strutturali mioceniche. Una piccola quantità di seeps, sono presenti nella porzione esterna dell'avanfossa, come risultato della migrazione di gas biogenico dai serbatoi sabbiosi del Pliocene-Quaternario (Etiope et al., 2007). Va, infine, considerato che significativi fenomeni di degassamento di microflussi di gas endogeni sono stati individuati anche al di fuori delle aree notoriamente conosciute, e non soltanto in aree attive, ma anche nei bacini sedimentari ed in zone cratoniche e di avampaese (Malmqvist & Kristiansson, 1984; Hermansson et al., 1991a, 1991b; Zhiguan, 1991; Lesniak et al, 1997). Per quanto riguarda i serbatoi di gas metano in Italia, il 77% sono localizzati in avanfossa, il 10% nell'avampaese e il 13% in catena (Fig. 1.4). L'origine per l'82% è biogenica e relazionata ai sedimenti Plio-Pleistocenici, il 3% è termogenica e legata ai serbatoi pre-Pliocene mentre il 15% presenta un'origine mista (Mattavelli & Novelli, 1988). Nell'Appennino settentrionale sono presenti diversi serbatoi di gas metano termogenico a

profondità relativamente contenute (<1200 metri) e probabilmente connessi ad una migrazione da orizzonti più profondi (Borgia et al., 1988).

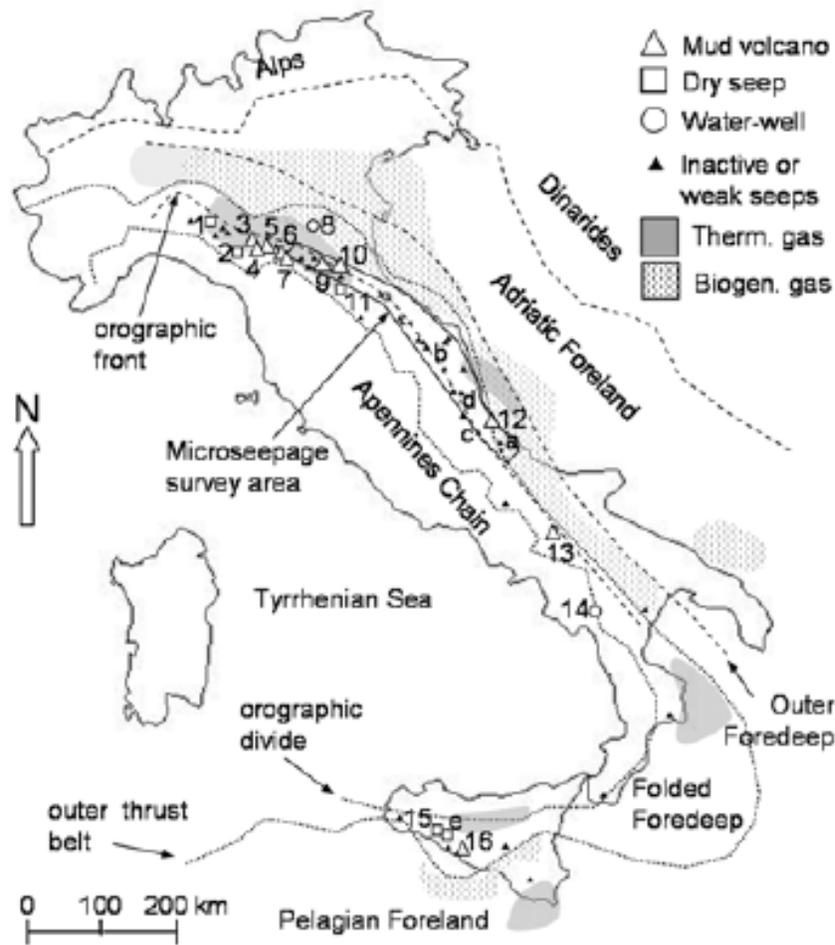


FIGURA 1.4 - Mappatura italiana dei domini tettono-stratigrafici e dei gas seeps e dei serbatoi biogenici e termogenici associati (da Etiope et al., 2007).

Nelle aree geotermiche, la produzione di metano avviene solitamente a spese della CO₂, attraverso la reazione di Fischer-Tropsch. Negli ambienti “freddi” il CH₄ è generalmente prodotto dalla decomposizione della materia organica.

Un discorso a parte meritano i vulcani di fango, sicuramente le espressioni più eclatanti di emissione di CH₄ in atmosfera. Sono strutture coniche o schiacciate, di dimensioni variabili, che emettono in maniera intermittente fanghi in sospensione in un fluido vettore (in genere acqua e subordinatamente piccoli quantitativi di idrocarburi liquidi) con emissione di una fase gassosa libera (Higgins & Saunders, 1974; Kopf, 2002). In Italia sono stati identificati 61 vulcani di fango, localizzati principalmente nelle regioni centro-settentrionali ed in Sicilia (Martinelli & Judd, 2004; Etiope et al, 2007), in zone interessate da tettonica compressiva

associata in particolare con il movimento della microplacca Adriatica tra le placche convergenti Africana e Eurasiatica (Martinelli & Judd, 2004).

In generale, fattori che controllano la distribuzione geografica dei vulcani di fango sono (Dimitrov, 2002): *i*) attività tettonica recente, in particolare di tipo compressivo; *ii*) carico sedimentario o tettonico, cioè causato da rapida sedimentazione, accrezione o sovrascorrimento; *iii*) presenza di idrocarburi; *iv*) esistenza, nella successione sedimentaria, di uno spesso strato di sedimenti profondi a granulometria fine, poco coerente e plastico.

Una forza che governa la formazione dei vulcani di fango è la spinta di galleggiamento interna causata dalla diversa densità delle argille leggere, gassificate e plastiche e quindi tendenti a “galleggiare” al di sotto dei materiali di copertura. Questo meccanismo di formazione, che richiama la modalità di formazione dei diapiri di sale, sembra giocare un ruolo importante nella formazione iniziale del vulcano di fango, ma nei momenti successivi deve essere chiamata in causa una forza maggiore, come un’elevata pressione di poro, causata dall’espansione dei gas intrappolati nelle argille plastiche o da altri processi interni (Hedberg, 1974; Reed et al., 1990). Infine, la forza di compressione tettonica è un successivo fattore che incrementa la pressione di poro favorendo la formazione del vulcanello di fango. I fattori scatenanti per la formazione di un vulcano di fango sono la fratturazione causata dalla pressione di poro che supera le forze interne o la pressione litostatica, uno stress tettonico risultante nella formazione di una faglia (Jackson & Vendeville, 1994; Capozzi & Picotti, 2002; 2010), e attività sismica (Mellors et al., 2007; Bonini, 2009).

La fase gassosa nei vulcani di fango è quasi sempre a CH₄ dominante, anche se esistono alcuni casi di vulcani di fango a CO₂ nell’ex Unione Sovietica (Al’bov, 1971) ed in Italia, a Paternò (Sicilia), in cui il gas emesso è composto per l’85-99% da CO₂ (Chiodini et al., 1996). Da una statistica effettuata su 201 vulcani di fango terrestri (Etiope et al., 2009) risulta come la maggior parte di essi (76%) rilasci metano di origine termogenica ($\delta^{13}\text{C-CH}_4$ medio pari a -46,5‰), cioè formatosi in profondità per degradazione termica della materia organica contenuta nei sedimenti sepolti. Il contributo del metano di origine biogenica (processo di decomposizione batterica della materia organica) è molto basso (4% batterico, 20% mix tra batterico e termogenico).

1.2 Il degassamento nei livelli più superficiali del suolo

Il suolo rappresenta la complessa interfaccia tra geosfera, biosfera e atmosfera. Qui la formazione, la migrazione e la degradazione dei gas sono processi controllati da fattori biologici, fisici e geochimici, dando luogo ai principali processi di degassamento della Terra, influenzando il bilancio chimico dell'atmosfera. Gli studi sul degassamento del C del suolo e in generale di quello che è definito il “respiro della Terra” sono argomenti studiati essenzialmente dal punto di vista biologico. I processi biologici che nel suolo interessano la CO₂ e il CH₄ includono la decomposizione della materia organica, la respirazione degli apparati radicali delle piante, la metanogenesi batterica e l'ossidazione metanotrofica (Raich & Schlesinger, 1992; Batjes & Bridges, 1994; Dong et al., 1998).

Diversi Autori (Klusman & Jakel, 1998; Ciotoli et al., 1998; Etiope, 1999) hanno individuato nel suolo, in corrispondenza di faglie e aree particolarmente fratturate, concentrazioni di diversi gas e flussi di CO₂ superiori rispetto a quelli dati da una semplice respirazione del suolo. Da questi studi risulta che la presenza in concentrazioni anomale di CO₂ (ma anche di CH₄, Rn e He) deriva da una combinazione tra componente biologica del suolo e contributi endogeni. Tuttavia, gli elevati flussi di gas in corrispondenza di faglie possono far erroneamente attribuire a questi gas un'origine profonda in assenza di dati di composizione isotopica (Lewicki et al., 2003), come dimostrato in uno studio sui gas del suolo in corrispondenza della faglia di San Andrea (California). Nonostante i flussi di CO₂ nelle aree di faglia raggiungessero valori fino a 428 g/m²/giorno, il δ¹³C (da -23,3‰ a -16,4‰) e il ¹⁴C (da 75,5 a 94,4%) della CO₂ del suolo nelle stesse aree era indicativa di una CO₂ organica (Lewicki et al., 2003).

1.3 Migrazione dei gas

Lo studio dei gas del suolo permette di avere importanti informazioni al fine di comprendere i processi geologici che avvengono nel sottosuolo, e le modalità di produzione e migrazione degli stessi. Infatti, i gas sono molto mobili, anche nei materiali meno permeabili, e le masse gassose di origine profonda possono pervadere i pori del suolo e dare origine in superficie ad aloni di dispersione arealmente ben delineabili.

Questo metodo risulta molto affidabile per definire l'andamento dei gas nei bacini argillosi, a differenza degli altri metodi di indagine che danno scarsi risultati nei materiali poco permeabili.

La migrazione dei gas è collegata principalmente a due motivi: la presenza di sorgenti, ossia serbatoi di fluidi geotermici in aree vulcaniche, idrocarburi in bacini sedimentari, e la presenza di canali preferenziali con zone a minor resistenza al moto, cioè, livelli a maggior permeabilità all'interno di una sequenza litologica, caso in cui si avrà migrazione orizzontale, o discontinuità tettoniche, caso in cui si assiste a migrazione verticale.

L'origine del movimento dei gas è legata al tipo di forza che agisce nel sottosuolo e può essere indotto, sostanzialmente, dal gradiente di pressione, di concentrazione o di temperatura. Il fenomeno più comune di migrazione delle specie gassose è la diffusione, in cui le particelle di gas muovendosi in maniera caotica tendono ad uniformarsi nei loro valori di concentrazione in dipendenza della natura degli spazi intergranulari, della porosità e dei processi chimici che avvengono sulla superficie dei granuli. Il fenomeno per cui, invece, la massa gassosa passa da zone ad alta pressione ad altre a pressione minore, attraverso sistemi di fratturazione e/o fagliazione, viene detto di avvezione. Questi due processi nel sottosuolo interagiscono tra di loro. Il terzo processo di migrazione viene detto di convezione, ed è legato al gradiente di temperatura, in cui il gas a temperatura maggiore tende a creare dei moti convettivi risalendo verso l'alto.

La diffusione risulta essere maggiore nelle molecole più leggere rispetto a quelle più pesanti, ossia di diametro maggiore, in quanto ad una data temperatura la velocità nelle molecole leggere è più alta e le loro dimensioni minori le rendono meno soggette ad intrappolamenti nelle strutture delle rocce; inoltre è influenzata anche dalle condizioni del suolo stesso: il trasporto è di pochi metri nei terreni secchi ed ancora meno in quelli ad alta umidità o bassa porosità. Anche se la diffusione è il meccanismo per il trasporto lento di gas su brevi distanze, il trasporto di massa è quello che consente una rapida migrazione lungo considerevoli distanze. I gas disciolti in un fluido si muovono attraverso gli spazi presenti nella roccia e nel suolo; le faglie e le fratture diventano le vie preferenziali di trasporto per il fluido ed i gas che contiene.

Il meccanismo di trasporto per diffusione segue la legge di Fick, la quale afferma che il flusso molecolare in ogni punto è proporzionale alla variazione di concentrazione per unità di percorso nella direzione in cui tale variazione è massima ed ha verso opposto a quello in cui diminuiscono le concentrazioni.

Il meccanismo di trasporto diffusivo, descritto dalla legge di Fick, dà luogo ad un flusso perpendicolare alla superficie terrestre proporzionale al coefficiente di diffusione D e al gradiente di concentrazione:

$$\frac{dm}{dt} = -DA * \frac{dc}{dx}$$

dove:

dm/dt è il flusso di diffusione, espresso in cm^3/cms ;

D è il coefficiente di diffusione molecolare, dipende dalla natura dei partecipanti al processo e dalla temperatura, e viene espresso in cm^2/s ;

A è l'area della sezione interessata al processo diffusivo, ed è espressa in cm^2 ;

dc è la variazione della concentrazione del gas nel mezzo attraversato, espressa in m^3/m^3 , lungo un tratto dx (m).

Il segno negativo dell'equazione si giustifica in quanto le molecole si spostano nel verso in cui diminuiscono le concentrazioni e poiché dc/dx risulterebbe negativo, per ottenere un flusso positivo (nella direzione della x crescenti) è necessario anteporre alla formula il segno negativo.

Il meccanismo di trasporto avvevivo è invece, riferibile ad uno spostamento di materia sotto l'effetto di un gradiente di pressione. Il gas accumulato in zone a non grandi profondità, può migrare verso la superficie attraverso fratture o microfratture, generando un flusso lungo una colonna continua. La velocità del flusso di un gas lungo una colonna sub-verticale che satura rocce permeabili, viene stimata utilizzando la legge di Darcy:

$$v = k * \frac{-\Delta p + \gamma g}{\mu}$$

dove, v è la velocità del gas (m/s); k è la permeabilità del mezzo (m^2); μ è la viscosità dinamica del gas (kg/ms); Δp è la variazione di pressione lungo la verticale z (m); γg è la densità del gas (kg/m^3).

Tale flusso ha bisogno di un numero elevato di atomi per potersi generare; al contrario, la sua risalita per soli effetti di gradiente di pressione sarebbe limitata. Per tale motivo, il trasporto avvevivo è connesso alla presenza di gas carrier, quali anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4), acido solfidrico (H_2S), e non è affiancabile ai gas presenti in tracce (He , Rn , H_2). Ad esempio, con un meccanismo di trasporto del radon di tipo avvevivo, prevale il contributo di sorgenti profonde e le variazioni delle concentrazioni, durante l'anno, possono essere minime (Richon et al., 2011).

L'avvezione può essere causata da forze legate alle precipitazioni atmosferiche, alla sedimentazione e al movimento delle acque sotterranee. Questo processo non è applicabile alle specie minori in basse concentrazioni, ma soltanto a quelli presenti in quantità tale da formare un dominio gassoso, ossia ai *carrier gas* (CO₂, N₂, O₂, CH₄), capaci di trasportare gli elementi in traccia e formare una lunga colonna continua dove risalgono superando le forze capillari e spostando l'acqua. In pratica si tratterebbe di un flusso di una miscela gassosa di varia natura formata da componenti primari, *carrier gas*, e da componenti secondari, gas in traccia, chiamata *geogas*, che si realizza sotto forma di microbolle nell'attraversare corpi idrici nel sottosuolo.

Nel suolo il movimento dei gas verso l'atmosfera è detto esalazione, ed è diffusivo se c'è una differenza di concentrazione tra il suolo e l'atmosfera, e di avvezione se il gas possiede una pressione maggiore dell'atmosfera.

1.3.1 I gas del sottosuolo

Tali gas chiamati endogeni, grazie alla loro mobilità, sono un mezzo d'informazione per conoscere i fenomeni geologici che si manifestano nel nostro pianeta che sarebbe difficile visionare con altre tecniche.

Ci sono due tipi di processi che generano gas endogeni: dei processi primari e dei processi secondari; inoltre vengono considerati endogeni anche alcuni gas che sono tipicamente atmosferici, come CO₂, O₂, Ne, N₂, quando sono mescolati con quelli di origine profonda.

I processi primari, che generano gas primari, sono quelli di degassamento del mantello e della crosta profonda, delle manifestazioni gassose che fuoriescono dagli apparati vulcanici, di deposizione minerale o idrotermale; la presenza in superficie dei gas primari è principalmente legata al degassamento e si evidenzia lungo le discontinuità tettoniche.

I processi secondari generano i gas secondari tramite l'interazione che esiste tra le rocce ed i minerali con l'idrosfera, la biosfera e l'atmosfera; in pratica questi gas sono tutti quelli che vengono prodotti dall'attività biologica che esiste nei primi strati della superficie terrestre, e principalmente sono: CO₂, H₂S, CH₄ e N₂.

Un discorso a parte meritano l'elio ed il radon, perché vengono generati da decadimento radioattivo, poi trasportati ed accumulati, sia per i processi primari che secondari.

1.3.2 I gas del suolo

I pori nei primi strati del suolo contengono una quantità di gas che per composizione si avvicina molto a quella dell'aria, le differenze riguardano l'azoto, l'anidride carbonica, l'ossigeno ed il radon; la concentrazione di quest'ultimo varia notevolmente in riferimento al decadimento del radio contenuto nei minerali presenti nel suolo.

Nel caso in cui a questi gas si aggiungano, anche in minima parte, i gas provenienti dal sottosuolo, le composizioni cambiano e dal loro studio si ottengono utili informazioni sui processi che si hanno in profondità e sul tipo di *stress* che ha agito nell'area investigata; i processi di degassamento si verificano maggiormente in prossimità di zone soggette ad una tettonica di tipo fragile, i gas endogeni seguono come vie preferenziali i piani di fratturazione, e così in superficie si riscontrano delle concentrazioni anomale che seguono, per estensione e distribuzione, la geometria della via di migrazione percorsa.

Tenendo presente i vari fattori geologici, geochimici e climatici che possono modificare i rapporti in campo in maniera considerevole e interpretando le anomalie di concentrazione in superficie si può avere un serio sussidio nell'individuare le discontinuità tettoniche, ed anche sapere se esistono lineamenti ancora attivi.

Le influenze climatiche sulla concentrazione dei gas nei pori del suolo rendono alquanto difficile un'esatta interpretazione delle anomalie, perché i risultati ottenuti variano nel tempo o possono mascherare le reali anomalie gassose; tali parametri meteorologici sono: la pressione atmosferica, la velocità del vento, le precipitazioni atmosferiche, la temperatura e l'umidità dell'aria e del suolo. In particolare le precipitazioni, sia brevi sia abbondanti, influenzano molto le concentrazioni; se di breve durata fanno aumentare le percentuali in quanto creano una pellicola impermeabile in superficie che intrappola i gas di origine profonda, se abbondanti vanno a dissolvere i gas o a ridurre la porosità del suolo. Nel caso di un aumento di umidità si crea una diminuzione delle concentrazioni di elio, anidride carbonica, azoto ed ossigeno, ed un aumento di radon dovuto ad un incremento della migrazione di tali atomi.

Nel caso di cambiamenti della pressione atmosferica si genera un flusso verticale dei gas dovuto ad una azione di pompaggio; il moto si può verificare verso l'alto con un aumento delle concentrazioni dei gas del suolo, dovuto alla risalita di quelli del sottosuolo nel caso di diminuzione della pressione atmosferica, oppure verso il basso, se si instaura una pressione atmosferica maggiore che va ad impedire ai gas di compiere il movimento ascendente, comprimendoli. Quest'ultimo caso è molto frequente nei terreni umidi.

La temperatura dell'aria e del suolo influenza le concentrazioni dei gas in maniera diversa per ogni elemento gassoso, per esempio, la CO₂ è maggiore in estate che in inverno, mentre l'elio presenta concentrazioni più elevate e variabili in inverno; il radon, invece, essendo strettamente correlato all'umidità presenta concentrazioni maggiori nei suoli umidi e minori in quelli aridi, a parità di temperatura.

Visto che gli effetti dei parametri atmosferici sono molto variabili è sempre meglio pianificare il campionamento in periodi secchi e con temperature moderate, ed il tempo stesso di campionamento deve essere breve così da evitare grandi variazioni meteorologiche; in questo modo si minimizzano gli effetti climatici, anche se restano comunque i fattori geologici a controllare le variazioni di concentrazione.

1.3.3 Emissione di gas in corrispondenza di discontinuità tettoniche

Le discontinuità tettoniche, ed in particolare le faglie attive, hanno occupato l'attenzione dei ricercatori sia nel campo delle scienze della terra sia nel campo delle scienze sociali, perché sono associate ai terremoti. Le faglie attive hanno spesso costituito l'oggetto di studi geologici e geofisici, ma soltanto da circa una trentina di anni nella letteratura internazionale l'argomento viene affrontato anche dal punto di vista geochimico.

Le faglie e le fratture costituiscono delle zone permeabili capaci di trasmettere verso la superficie terrestre una gran varietà di fluidi, inclusi i gas, e tutti i tipi di faglie devono considerarsi zone in cui tali gas tendono a concentrarsi in quantità anomale.

Nel 1985 è stato formulato da Gold & Soter il concetto di "dominio fluido", i quali lo hanno definito come un sistema fluido che occupa nella roccia una rete di condotti chiusa, ma internamente connessa, che perciò tende ad ripartire equamente il gradiente di pressione idrostatico dato dalla densità del fluido. Il fluido viene guidato verso l'alto dalla forza di galleggiamento e questo accade quando il dominio (verticalmente), raggiunge delle cospicue dimensioni. A questo punto si crea un eccesso di pressione nel fluido che tende ad aprire delle fratture nella parte superiore del dominio con un conseguente collasso delle fratture già esistenti nella parte inferiore, consentendo in questa maniera l'ascesa del fluido.

Nella crosta inferiore e nel mantello superiore qualsiasi specie gassosa che ha la possibilità di costituire un dominio di sufficiente estensione verticale verrà sollecitata a muoversi verso l'alto dalla forza di galleggiamento. Il fluido, essendo meno denso della roccia, sopporta dei gradienti di pressione minori con la conseguenza di esercitare una pressione maggiore sulla

roccia nella parte alta del dominio. Se il fluido è abbastanza esteso questi sforzi possono superare la resistenza della roccia e permettere al dominio di migrare verso la superficie.

Dallo studio dei terremoti è stato notato che la formazione di deformazioni di taglio fragile richiede la presenza di una fase fluida che permetta l'apertura delle fratture riducendo l'attrito lungo il piano di scivolamento. Così le infiltrazioni di fluidi all'interno delle fratture possono produrre un rapido indebolimento della roccia che altrimenti si comporterebbe in maniera duttile. Questo indebolimento può far scattare la frattura, innescando un sisma e rilasciando l'energia accumulata durante lo sforzo di taglio, e provocare l'iniezione rapida di fluidi ad alta pressione anche da un dominio all'altro. Se la faglia raggiunge la superficie, il terremoto può essere accompagnato da emissioni gassose; in tal modo possono spiegarsi i molti fenomeni cosismici come le improvvise fiammate, le esplosioni, le emissioni sulfuree, ed i gorgoglii nelle acque dei pozzi, dei laghi, ecc.

Il suolo nei pressi della superficie terrestre contiene una fase gassosa la cui composizione è molto vicina a quella atmosferica; tuttavia questa composizione può variare quando vengono coinvolte piccole quantità di specie gassose che si originano a grandi profondità nella terra. La presenza di vuoti e di fessure è molto sviluppata nelle zone di faglia dove le rocce si presentano fratturate, pertanto in queste zone più permeabili è facile trovare elevate concentrazioni di gas. Questi gas comprendono specie chimiche quali il radon, l'anidride carbonica, il metano, l'elio, l'idrogeno ed anche l'azoto.

Da studi effettuati non solo lungo sistemi di frattura visibili in superficie, ma anche in corrispondenza di faglie sepolte, si è trovata una relazione tra la forma delle anomalie in superficie e la geometria della struttura responsabile delle emissioni gassose; infatti è stato notato che l'ampiezza e la geometria delle anomalie dipende dall'estensione della zona fratturata, dall'angolo di immersione, dal tipo di roccia interessata, dalla permeabilità dei materiali lungo la zona di faglia, dallo spessore e dalla composizione del suolo di copertura, dalle caratteristiche geomorfologiche dell'area in esame e dalla vegetazione presente.

1.3.4 Il radon

Il radon è un elemento gassoso del gruppo VIII del sistema periodico, è un gas nobile, monoatomico, incolore, inodore e, se raffreddato e compresso, si condensa in un liquido incolore che da fluorescenza ai raggi x. Il radon è un gas radioattivo che è naturalmente presente nella crosta terrestre in differenti concentrazioni. Sono noti in letteratura 39 isotopi

del radon dal ^{193}Rn al ^{231}Rn , ma soltanto il ^{222}Rn (Radon), ^{220}Rn (Thoron) e ^{219}Rn (Actinon) hanno un'abbondanza significativa (Nazaroff and Nero, 1988). La distribuzione degli isotopi del radon nell'ambiente dipende principalmente dalle concentrazioni medie di Uranio e Thorio presenti nel suolo e nelle rocce. In particolare, il ^{235}U (dal cui decadimento si origina il ^{219}Rn) ne rappresenta lo 0,02 ppm (equivalente a 1,5Bq/Kg); il ^{232}Th (dal cui decadimento si origina il ^{220}Rn) lo 8,5 ppm (equivalente a 34 Bq/Kg); e il ^{238}U (dal cui decadimento si origina il ^{222}Rn) il 2,7 ppm (equivalente a 33 Bq/Kg). L'uranio naturale contenuto nelle rocce equivale allo 0,7 %, di questo il 99,28% deriva dal ^{238}U e lo 0,72% dal ^{235}U .

Le concentrazioni dei tre isotopi del radon sono funzione del loro tempo di dimezzamento, o emivita, definita come il tempo necessario perché la metà degli atomi di un campione dell'isotopo padre decadano nell'elemento figlio. Il ^{222}Rn decade in 3,825 giorni; il ^{220}Rn decade in 55 secondi; il ^{219}Rn decade in 3,92 secondi. Sia il ^{220}Rn che il ^{219}Rn avendo tempi troppo brevi difficilmente possono propagarsi dal suolo alla superficie. In particolare, molto trascurabile è la presenza del ^{219}Rn sia per il breve tempo (~ 4.0 s) e sia che per la bassa frazione di ^{235}U , suo progenitore, presente nell'uranio naturale (0.725%). Meno rilevante in ambiente è la propagazione di ^{220}Rn nonostante l'isotopo ^{232}Th da cui si origina sia relativamente abbondante in natura.

Al contrario, il ^{222}Rn venendo prodotto continuamente dal decadimento del ^{226}Ra (un radionuclide della serie del ^{238}U), e possedendo un'emivita più lunga, può essere facilmente presente sia all'interno del suolo che in ambiente chiuso (per esempio nelle abitazioni), e quindi riveste un ruolo principale.

La presenza di radon in una roccia dipende, quindi, dalla quantità di uranio presente; la maggior parte del radon rimane intrappolato nelle stesse rocce dove è generato; la parte che viene rilasciata dipende dalla distribuzione del ^{226}Ra , dalla composizione delle rocce, dalla granulometria dei terreni, e dalla presenza o assenza di minerali di uranio sulla superficie dei granuli oltre che dalla loro forma.

In presenza di aria o di liquidi nei pori interstiziali delle rocce e dei suoli il radon può diffondersi ed essere trasportato per lunghe distanze; il fatto che questo elemento venga trasportato senza reagire con le sostanze che incontra, e che venga misurato anche a bassissime concentrazioni, lo rende un ottimo tracciante di discontinuità tettoniche e strutture geologiche sepolte.

Il movimento del radon, per migrazione avvertiva, ha un andamento particolare, in quanto prima di uscire da dove è situato l'atomo di radio e poter migrare lascia le particelle solide ed

entra nell'aria dei pori del suolo, fenomeno detto *potere emanante*. Il coefficiente di emanazione varia a seconda del tipo di roccia o di suolo, ed all'interno di una stessa litologia anche in funzione delle differenze mineralogiche presenti in dipendenza del grado di discontinuità della struttura cristallina, inoltre varia in conseguenza del variare della pressione atmosferica, della temperatura e dell'umidità, così da cambiare le dimensioni e la struttura dei granuli.

L'unità di misura del radon è il Becquerel (Bq) che corrisponde ad una disintegrazione al secondo, nell'atmosfera i valori sono compresi in un *range* di $4 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}$ Bq/l, nei gas del suolo varia tra 0.4 e 40 Bq/l, con una media di circa 18 Bq/l, mentre in zone vulcaniche arriva a picchi superiori ai 700 Bq/l.

La possibilità di accertare che un'anomalia di radon costituisca il segnale di una risalita di gas dal sottosuolo dipende dall'interpretazione dei valori di attività misurati nei gas del suolo e da un'attenta valutazione delle condizioni al contorno. Devono essere considerate, infatti, due tipi di cause: extracrostali e crostali.

I processi extracrostali sono essenzialmente costituiti da fattori meteorologici, come l'umidità e la pressione atmosferica. Tra i processi crostali è, invece, opportuno distinguere alcuni aspetti fondamentali: il ^{222}Rn può essere prodotto nel suolo o nelle rocce immediatamente sottostanti dal decadimento del radio; il decadimento α può limitare in maniera significativa la possibilità di migrazione del ^{222}Rn per lunghe distanze; il disturbo meccanico locale, come le scosse sismiche o il movimento lungo il piano di faglia, può far accrescere il coefficiente di emanazione del radon dalle rocce; l'aumento della pressione di poro nelle zone di frattura forza i fluidi a muoversi verso la superficie, in zone dove la pressione è minore, trascinando gas di origine più profonda che contengono maggiori quantità di radon.

Il primo aspetto implica la necessità di una stima del contenuto in Ra presente nel suolo o nelle rocce superficiali, in maniera da discriminare la componente superficiale da un'eventuale componente profonda e legata alla risalita di gas.

Il secondo aspetto riguarda il fatto che, durante la migrazione, il radon decade e pertanto la sua concentrazione diminuisce progressivamente nel tempo. Per esempio, se la migrazione avviene per semplice diffusione dopo un percorso di soli 15 metri dalla sorgente, la concentrazione del radon diviene estremamente bassa perfino se la sorgente di radon è forte. Questo significa che esso può percorrere distanze relativamente lunghe e produrre anomalie lontano dalla sua sorgente solo se la sua velocità di migrazione è elevata, cioè nel caso in cui il radon venga trasportato da un *carrier gas*. In definitiva una concentrazione elevata di radon

nei gas del suolo può essere interpretata come un segnale di risalita di gas solo se la concentrazione di Ra nelle rocce superficiali è sufficientemente bassa da non giustificare i valori massimi di radon misurati. Inoltre, date le elevate velocità di migrazione necessarie, alle anomalie di radon devono essere associate anche anomalie di altri gas che possono fungere da *carrier*. Il terzo ed il quarto aspetto sono direttamente legati alla presenza di anomalie di radon attribuite alla migrazione di gas lungo le faglie.

Le anomalie maggiori di ^{222}Rn si verificano in corrispondenza di fratture che rappresentano le vie preferenziali di fuga, se si verificano ulteriori incrementi nelle concentrazioni potrebbero essere dovuti a locali precipitazioni di U e Ra da parte dei fluidi circolanti nelle fratture o dalle loro coperture; i campioni di gas al di sopra delle fratture presentano alte concentrazioni di Rn a causa della presenza di Th.

La valutazione dell'attività del radon nella prospezione geochimica viene utilizzata nell'esplorazione dell'uranio e degli elementi ad esso associati, nella predizione di eventi sismici, nella ricerca geotermica, ma l'applicazione che più interessa in quest'ambito è quella del Rn come tracciante di faglie e di fratture.

1.3.5 L'elio

L'elio è un gas nobile, incolore, inodore ed insapore, ha molecola monoatomica, bassa densità, bassa solubilità in acqua, basso grado di liquefazione e quindi è uno dei gas più viscosi. Nonostante sia il secondo elemento presente nel sistema solare, sulla Terra è presente soltanto in tracce; in natura esistono due isotopi dell'elio: ^3He e ^4He . Il primo è primordiale ed è un indicatore di flusso dal mantello; è presente nella crosta continentale, in aree attive dal punto di vista tettonico ed in zone di espansione oceanica. Il rapporto tra $^3\text{He}/^4\text{He}$ indica quanto elio presente in natura derivi dall'elio incorporato nella Terra sin dalla sua formazione (^3He), e quanto è di origine radiogenica, ossia costituisce il prodotto del decadimento crostale di radionuclidi come U e Th, (^4He); in pratica questo rapporto indica la diluizione avvenuta tra l'elio primordiale e l'elio radiogenico.

La concentrazione dell'elio nelle rocce dipende dal contenuto di U e Th, dalla porosità e dall'età delle rocce stesse.

Il contenuto medio crostale di uranio pari a 4 ppm e di Th pari a 12 ppm suggerirebbe che il decadimento del torio è la principale fonte di elio radiogenico della Terra; anche se nelle rocce ignee la quantità di elio ceduto dipende dalle caratteristiche strutturali e dalla stabilità chimica

e fisica del minerale, ed i minerali dell'uranio sono molto suscettibili alle disgregazioni chimico-fisiche, con tempi di dimezzamento più brevi di quelli del torio, sembra suggerire che sia l'uranio la principale fonte di elio terrestre.

Ovviamente l'emissione di questo gas non dipende esclusivamente dalle proprietà dei minerali che lo contengono, ma è influenzata anche dalle acque di circolazione, infatti visto che è il gas meno solubile, e la sua solubilità aumenta all'aumentare della temperatura, ha la possibilità di migrare sotto forma di microbolle attraverso gli acquiferi.

Inoltre è importante dire che anche in prossimità di mineralizzazioni di uranio non si notano anomalie di elio in grado di delineare la forma del corpo mineralizzato se non in presenza di elementi strutturali che controllano le radiazioni dell'elio stesso. Quindi il fattore che esercita un'azione determinante nell'emanazione dell'elio è sicuramente la presenza di profonde fratture subverticali, rendendo così questo gas un ottimo tracciante di fratturazione attiva.

Il metodo di prospezione geochimica dei gas del suolo per l'analisi dell'elio viene utilizzato per identificare fratture, anche di piccola scala, alle quali sono associate sia anomalie positive sia negative; le anomalie positive sono correlate a vene mineralizzate o fratture poste a poca profondità, in terreni secchi; le anomalie negative si verificano quando le fratture sono veicoli d'acqua, e presentano un elevato contenuto in umidità.

In caso di abbondanza di He nei gas del suolo si può asserire che le aree in cui compaiono tali valori siano zone strutturalmente elevate o costituite da fratture vulcano-tettoniche, caratterizzate da alta permeabilità primaria o comunque da permeabilità attivata da eventi sismici.

Le anomalie positive si registrano in terreni asciutti, interessati molto probabilmente da faglie, le quali agiscono da condotti preferenziali nei confronti del degassamento del gas verso l'atmosfera. Le anomalie negative si spiegano, invece, in due modi: se la fascia di fratturazione è satura d'acqua, per cui il fluido esercita un'azione di schermo nei confronti della migrazione dell'elio come conseguenza della bassa solubilità di questa specie gassosa nell'acqua, oppure se subentrano cause atmosferiche come la presenza di alte pressioni che andrebbero a comprimere il gas nelle parti più profonde del suolo.

Le anomalie negative meritano un discorso a parte, in quanto sembrano costituire una caratteristica peculiare di quelle prospezioni di gas del suolo che utilizzano sonde per campionamenti superficiali; in questo modo è possibile che a basse profondità il contenuto di elio sia estremamente variabile e fortemente condizionato dai fenomeni atmosferici. In base a tali considerazioni le anomalie di elio si possono considerare come il risultato di un

disequilibrio locale nello scambio gassoso tra suolo ed atmosfera. Tale disequilibrio è condizionato dalla velocità e direzione del vento, dalle variazioni della pressione atmosferica, dall'umidità del suolo, dal gradiente termico tra il suolo e l'aria e dalla vegetazione. Per tutti questi motivi le anomalie negative non hanno alcun legame diretto con eventuali processi di risalita di gas dal sottosuolo e quindi non vengono considerati ai fini di questo studio, perché non importanti ai fini dell'esplorazione tettonica.

L'interpretazione dei gas caratterizzati da valori negativi di elio rimane più difficile, sono solitamente connessi a strutture ribassate come i graben e come i bacini sedimentari, e la loro bassa concentrazione potrebbe essere spiegata con la presenza di gas poveri in elio, la cui azione diluente può essere favorita dall'esistenza di coperture di materiale impermeabile.

1.3.6 L'anidride carbonica

L'anidride carbonica è un gas inodore, incolore, non tossico, presente nell'atmosfera con una concentrazione di 380 ppm, nell'acqua è più abbondante ed è molto reattiva e solubile, nei gas del suolo è generalmente compresa tra 0.2% e 4% in volume, con un valore medio sul territorio italiano di circa 1.8%.

Inoltre è uno dei costituenti maggiori dei gas disciolti nelle acque di circolazione profonda risalenti lungo i sistemi di faglia e di frattura.

La presenza di CO₂ nei suoli e nelle acque di falda può avere origine organica, legata alla decomposizione delle sostanze organiche ed alla respirazione delle piante; ed origine inorganica, dovuta alla dissoluzione dei carbonati ad opera dell'acqua piovana o degli acidi prodotti dall'ossidazione dei solfuri, all'ossidazione di metano e CO di origine endogena, al metamorfismo dei carbonati ed al degassamento del mantello. I processi magmatici e metamorfici, e le interazioni tra l'acqua, il gas e la roccia, sono i responsabili delle diverse concentrazioni di anidride carbonica nel sottosuolo.

Lo studio della CO₂, solitamente non può prescindere da quello dell'ossigeno visto che entra in tutti i processi che avvengono in prossimità della superficie terrestre; infatti le acque meteoriche trasportano l'ossigeno in profondità, il quale va ad ossidare i gas ed i minerali che incontra. Durante la circolazione nel sottosuolo l'acqua viene quindi impoverita in O₂ ed arricchita in gas non atmosferici; per questo motivo sovente l'ossigeno presenta nel suolo una correlazione inversa con CO₂, He, CH₄ e H₂S.

A livello globale il ciclo geochimico della CO₂ è regolato da un meccanismo di tipo sorgente-accumulo. Atmosfera, oceani, litosfera, suoli e biosfera rappresentano le sfere geochimiche, intese come riserve di questo composto, dove avvengono continui scambi di CO₂.

Durante l'anno la CO₂ subisce delle fluttuazioni che sono legate all'attività di fotosintesi degli organismi. Nella stagione calda le reazioni di fotosintesi consumano una grande quantità di anidride carbonica; in quella fredda prevalgono processi di respirazione cellulare e altri processi che ossidano la sostanza organica per la produzione di energia con conseguente rilascio di CO₂.

Nei suoli, come negli oceani, avvengono reazioni di fotosintesi (consumo di CO₂) e respirazione/decomposizione (produzione di CO₂) che rappresentano gli scambi tra pedosfera e atmosfera oppure tra idrosfera e atmosfera.

Le potenziali sorgenti di anomalie di anidride carbonica sono il metamorfismo di rocce carbonatiche, l'ossidazione di CO, CH₄ ed altre specie anossiche migranti lungo le fratture poste a grandi profondità, l'ossidazione di depositi di solfuri, l'attività batterica ed il degassamento di acque di falda.

La maggior parte dei fenomeni di degassamento di CO₂ che si verificano in assenza di vulcanismo attivo sono connessi alla presenza di faglie e fratture, che rappresentano vie preferenziali di migrazione dei gas. La sismotettonica risulta essere uno dei fattori più importanti tra quelli che controllano il degassamento (Gold, 1979; Irwin & Barnes, 1980; Chiodini et al., 2004; Italiano et al., 2009). Ovviamente, le anomalie di anidride carbonica e di ossigeno nei gas del suolo compaiono in aree nelle quali le faglie e le fratture producono anche valori anomali nelle altre specie che vengono investigate come il radon e l'elio.

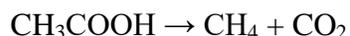
1.3.7 Il Metano

Il metano è un gas a bassa solubilità, ed il suo contenuto nell'atmosfera è piuttosto variabile: valori tipici sono compresi tra 1,3 e 1,8 ppm. Nel suolo è presente con concentrazioni medie di circa 14 ppm. Principalmente il metano naturalmente presente nei suoli è il prodotto della conversione della materia organica in diversi regimi di temperatura. Infatti, può avere origine dalla sostanza organica contenuta nei sedimenti sia durante la diagenesi, per fermentazione batterica, sia durante la catagenesi e la metagenesi; in particolari condizioni, piccole quantità di metano possono aver origine anche dai gas vulcanici e geotermici.

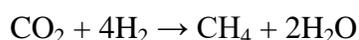
Il metano che, in ultima analisi, deriva dalla materia organica viene definito biogenico, in opposizione con il metano abiogenico (che deriva da processi che non hanno coinvolto materia organica) (Welhan, 1988). Il metano biogenico che deriva da processi che coinvolgono i batteri viene definito batterico (Jendel & Kaplan, 1986; Coleman et al., 1988), mentre il metano biogenico che si forma per reazioni termochimiche viene definito termogenico (Schoell, 1983).

Durante la diagenesi i sedimenti vengono sottoposti a sprofondamento e compattazione, raggiungendo diverse centinaia ed anche migliaia di metri di profondità e temperature dell'ordine dei 50°-100°C. L'alterazione della sostanza organica procede sotto l'effetto dell'attività microbica: i batteri aerobi utilizzano l'ossigeno disciolto nell'acqua per ossidare la sostanza organica, producendo acqua, CO₂ ed energia necessaria ai propri processi vitali. L'ossigeno disciolto si esaurisce rapidamente se i sedimenti sono a grana fine, quindi impermeabili allo scambio tra l'acqua interstiziale e quella marina: si stabiliscono così delle condizioni anaerobiche nelle quali i batteri specifici di questo ambiente, non potendo disporre di ossigeno molecolare libero, utilizzano quello dei composti organici nel processo di fermentazione, che produce appunto metano e CO₂.

La produzione di CH₄ batterico è quindi un processo anaerobico che può avvenire seguendo due vie metaboliche: *i*) la fermentazione e *ii*) la riduzione della CO₂ (Schoell, 1980; Woltemate et al., 1984; Jenden & Kaplan, 1986; Whiticar et al., 1986; Burke et al., 1988). La fermentazione è un processo ossidativo attuato da batteri eterotrofi che comporta il trasferimento del gruppo metilico (CH₃⁻) al metano secondo la reazione:



La via metabolica della riduzione della CO₂ è invece un processo riduttivo messo in atto da batteri autotrofi secondo la reazione:



che richiede una relazione simbiotica tra i batteri metanogenici e altri microrganismi che producono H₂. La CO₂ risulta ridotta e può derivare sia da processi di fermentazione che da altre fonti.

I due processi si possono realizzare simultaneamente, ma con diverse velocità. La metanogenesi batterica risente delle variazioni stagionali: la fermentazione è predominante nei periodi caldi, la riduzione della CO₂ in inverno e nei sedimenti a bassa temperatura.

I due processi sono distinguibili attraverso la composizione isotopica del C e dell'H del CH₄. In particolar modo la fermentazione produce un frazionamento del carbonio e soprattutto dell'idrogeno maggiore di quello osservato per la riduzione della CO₂.

Questo gas è uno dei *fault gases* più diffusi, e le sue emissioni dall'interno della Terra sono ubicate in corrispondenza delle faglie e delle fratture crostali dei margini delle zolle tettoniche; l'emissione nelle zone termali, spesso associate a forti concentrazioni di elio, è un forte indizio precursore dei terremoti.

Una prova di questa affermazione, che vale un po' per tutti gli idrocarburi di origine non biologica, si ha nelle più importanti regioni petrolifere e gassifere poste in relazione con zone di attività sismica passata e presente, infatti basti pensare alle emissioni gassose come i vulcani di fango, che spesso si trovano nei pressi delle più importanti linee di faglia attive, ed alle violente eruzioni di gas, le fiammate, i bagliori, l'intenso ribollire degli specchi d'acqua ed i forti rumori esplosivi che scaturiscono dal suolo e che testimoniano la presenza di gas infiammabili (CH₄ e H₂) spesso associati a terremoti violenti (ad esempio Avezzano, 1915).

Quindi le zone con forti discontinuità tettoniche, che siano esse zone di taglio semplice, zone con strutture a basso angolo o con sovrascorrimenti, costituiscono comunque zone di migrazione per i gas profondi; anche se questa non costituisce una regola, poiché il metano associato ai gas naturali ed ai serbatoi petroliferi è comunemente di origine biologica, bisogna essere allora molto cauti nell'attribuire un'origine profonda a questo gas quando viene rilevato in grandi quantità lungo le faglie.

Secondo la teoria del *geogas* la presenza nel sottosuolo di una fase gassosa libera viene determinata dai fattori cinetici e termodinamici del sistema. Allora i motivi principali per la formazione di una fase gassosa nel sottosuolo sono: la depressurizzazione, le variazioni di temperatura, il pH e la possibile presenza di siti idonei alla nucleazione delle bolle di gas. Questi siti sono spesso presenti sotto forma di superfici attive chimicamente, o di piccole particelle solide nell'acqua, oppure sotto forma di energia di deposizione legata al decadimento radioattivo di tipo alfa.

Gas come il metano non rischiano di condensare, nella loro forma pura, in nessun luogo all'interno della Terra poiché la temperatura sarà sempre al di sopra della loro temperatura critica; a meno che non si accumulino in quantità elevate.

L'analisi isotopica del metano è un modo per determinarne la sua origine; per quello di origine biologica, il valore del $\delta^{13}\text{C}$ è generalmente minore di -55‰ , ed il δD varia tra -180 e $-$

280‰; per quello che deriva dai gas naturali il $\delta^{13}\text{C}$ varia tra -30 e -50 ‰, mentre il δD aumenta al diminuire dell'umidità del gas naturale in un *range* di -150 e -280 ‰. Infine, il metano che risale dalla crosta profonda è di origine inorganica, anche se gli studi sulla sua composizione isotopica sono ancora insufficienti. Infatti, la presenza di CH_4 abiogenico, derivante dal mantello, è riportato da diversi autori (Abrajano et al., 1988; Sugisaki & Mimura, 1994), anche se questa origine è molto controversa. Abrajano et al. (1988) riportano il valore di composizione isotopica più arricchito in ^{13}C misurato in un seeps nelle Filippine (Zambales Ophiolite). Il $\delta^{13}\text{C}$ misurato, pari a -7 ‰, è un valore molto simile alla composizione isotopica della CO_2 mantellica o al carbonio primordiale. Lavori più recenti hanno messo in evidenza come il metano abiogenico (inorganico) sia stato principalmente rinvenuto nelle manifestazioni gassose geotermiche $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ dominanti (aree vulcaniche, sistemi idrotermali o a bassa entalpia), spesso miscelato con CH_4 organico e con concentrazione generalmente nell'ordine di migliaia di ppmv (Weinlich et al. 1999; Taran & Giggenbach 2003; Capaccioni et al. 2004; Fiebig et al. 2004; Etiope et al. 2007). In generale, i nuovi dati suggeriscono che gli idrocarburi gassosi di origine abiogenica siano più diffusi di quanto si credesse precedentemente. La difficoltà nell'individuazione del segnale isotopico del CH_4 abiogenico deriva dal fatto che spesso questo viene coperto dalla composizione isotopica del CH_4 biogenico (Sherwood Lollar et al., 2006; Hosgormez et al., 2008).

1.3.7 L'idrogeno

L'idrogeno è presente in atmosfera in bassissime concentrazioni (circa 0,5 ppm), mentre concentrazioni di H_2 nei suoli in zone di faglia possono variare da meno di 1 ppm fino ad alcuni punti percentuali (Ware et al, 1984; Toutain e Baubron, 1999).

L'idrogeno può essere rilasciato per frizione meccanica delle rocce di faglia durante i movimenti tettonici e per possibili interazioni acqua-roccia sulle nuove superfici di roccia esposte al contatto con l'acqua a seguito dell'apertura di nuove fratture. Inoltre, può essere prodotto da cracking termico della sostanza organica in corrispondenza dei giacimenti di idrocarburi, dal degassamento del mantello, dai processi di metamorfismo delle rocce ignee e quando le acque interagiscono con i magmi ad alta temperatura (Ware et al, 1984; Toutain e Baubron, 1999 e riferimenti interni).

Una volta prodotto, l'idrogeno è un elemento altamente mobile, leggerissimo e quasi totalmente insolubile in acqua. In presenza di un sistema di faglie e fratture, che agisce come

condotto di risalita, si registrerà un aumento dei valori di concentrazione di H₂ nei gas del suolo vicino alla superficie. Per questo motivo, e per via della sua scarsa presenza in atmosfera, lo studio e la misurazione delle concentrazioni di H₂ nel suolo viene utilizzato per la localizzazione di faglie profonde ed usato come precursore di terremoti e quindi monitorato nel tempo (in entrambi i casi la misura di H₂ deve essere parte di un programma di monitoraggio che preveda comunque lo studio congiunto di altri geogas, come CO₂, CH₄, Rn).

1.3.8 Flussi di CO₂ dal suolo

Nel suolo è presente circa il doppio del carbonio rispetto all'atmosfera (Rastogi et al., 2002) e per questo motivo il suolo è considerato uno dei comparti chiave per il ruolo che ricopre nel bilancio globale del carbonio: esso può infatti comportarsi sia come una sorgente sia come sito di accumulo a seconda delle condizioni in cui si trova e dell'intensità dei processi che ospita. Le emissioni di CO₂ dal suolo e dalla vegetazione sono una delle principali fonti da cui la CO₂ entra in atmosfera: l'ammontare di carbonio rilasciato da questa fonte è 10-15 volte maggiore rispetto a quello derivante dall'uso di combustibili fossili. Tuttavia va precisato che le emissioni dal suolo e dalla vegetazione sono naturalmente bilanciate dall'assorbimento di carbonio mediante la fotosintesi, ed il bilancio è tendenzialmente negativo (assorbimento), mentre le emissioni derivanti dall'uso di combustibili fossili non sono in alcun modo controbilanciate, costituendo così la principale fonte per la CO₂ in atmosfera (Raich e Schlesinger, 1992).

In questi ultimi anni è stato quindi sviluppato un interesse sempre maggiore verso i flussi di carbonio dal suolo, soprattutto sotto forma di CO₂, per le diverse implicazioni ambientali che questi possono avere specie in relazione al riscaldamento globale. Particolare interesse viene dato allo studio dei flussi di carbonio in uscita dal suolo per cercare, dove possibile, di limitarne l'entità e di promuovere lo stoccaggio del carbonio nel suolo.

L'emissione di CO₂ dal suolo si verifica grazie alla combinazione di diversi processi, sia di natura biologica che chimica (Rastogi et al., 2002). In particolare, i processi biologici sono costituiti da respirazione microbica, respirazione radicale e respirazione animale, mentre il principale processo chimico che contribuisce all'emissione di CO₂ dal suolo è l'ossidazione.

Il contributo in termini di produzione di CO₂ che ciascuno di questi processi dà alla respirazione del suolo è tuttavia molto variabile a seconda della stagione e dell'ecosistema.

Tutti gli organismi viventi, piante, animali e microorganismi, attraverso la respirazione rilasciano CO₂. Infatti, dal punto di vista fisiologico, la respirazione di una cellula è quella serie di processi metabolici che, catabolizzando molecole organiche, liberano energia, acqua e CO₂ (Luo e Zhou, 2006).

Per quanto riguarda il suolo, l'approccio alla respirazione è principalmente rivolto a quantificare la produzione di CO₂ piuttosto che l'energia ottenuta e quindi, la respirazione del suolo viene definita come la produzione di CO₂ da parte delle radici e degli altri organismi, intesi come microbi e piccoli animali che popolano il suolo stesso.

La fonte di approvvigionamento di carbonio per la respirazione radicale, per questo definita anche respirazione autotrofa, è costituita dai prodotti della fotosintesi dalla pianta a livello delle foglie, ed in seguito trasferiti alle radici. La fonte di carbonio per la respirazione microbica, definita anche respirazione eterotrofa, invece è costituita da detriti organici e residui di piante nonché dall'applicazione di concimi organici in ambito agricolo (Rastogi et al., 2002).

Nonostante la respirazione del suolo sia considerata come la combinazione di respirazione autotrofa ed eterotrofa, sono possibili ulteriori distinzioni (Hanson, 2000). Numerosi studi sono stati effettuati, al fine di distinguere e quantificare separatamente gli apporti dati dalla respirazione autotrofa ed eterotrofa al flusso di CO₂ dal suolo. Turpin (1920) afferma che il maggior contributo al flusso di CO₂ dal suolo è attribuibile all'attività di decomposizione da parte dei batteri, dati ed analisi successive ad opera di Wiant (1967) dimostrano che, in suoli forestali, il contributo della respirazione radicale supera quello della decomposizione batterica. Questi autori, in conclusione, dimostrano la complessità del problema e l'importanza di radici e rizosfera come soggetti chiave della respirazione del suolo (Hanson, 2000).

I fattori di controllo naturali che controllano l'emissione di CO₂ sono principalmente: temperatura, umidità, pH, tessitura, salinità, pressione atmosferica e ventilazione.

La temperatura ha un marcato effetto sull'emissione di CO₂ dal suolo: secondo diversi autori l'incremento di respirazione del suolo per un aumento di temperatura di 10°C, che corrisponde ad un indice Q₁₀ (incremento del tasso di respirazione rispetto ad un aumento di 10°C), è circa 2.0 (Schlesinger & Jeffrey, 2000). Wiant (1967) ha osservato un aumento logaritmico delle emissioni di CO₂ tra 20°C e 40°C seguito da un rapido declino sopra i 50°C che si verifica probabilmente a causa di una parziale inibizione della respirazione microbica dovuta all'inattivazione dei sistemi di ossidazione biologica. Le maggiori emissioni di CO₂ dal suolo

sono state misurate nel periodo estivo, in particolare in luglio, a causa della maggiore attività radicale e della maggiore decomposizione della sostanza organica ad elevate temperature.

Secondo Boone et al. (1998) la respirazione radicale risponde positivamente agli aumenti di temperatura mostrando un valore di Q10 pari a 4.6 mentre Bouma et al. (1997) hanno trovato una correlazione fra respirazione radicale e le variazioni giornaliere di temperatura per un valore Q10 pari a 2.0.

L'incremento di emissioni di CO₂ dal suolo correlato all'aumento di temperatura è attualmente un argomento di preoccupazione poiché il possibile riscaldamento globale potrebbe aumentare le emissioni di CO₂ dal suolo accelerando così la deplezione dello stoccaggio di carbonio nel suolo nonché la fertilità (Rastogi et al., 2002). Chapman e Thurlow (1998) hanno infatti osservato che un aumento di 5°C della temperatura media annua può potenzialmente aumentare le emissioni di CO₂ di un fattore da 2 a 4.

Le zone più soggette all'aumento di emissioni di CO₂ sono quelle a clima freddo: si stima che per un aumento di 1°C nelle regioni con temperatura media annuale di 5°C la perdita di carbonio organico dal suolo sarebbe del 10% mentre solo il 3% ,invece, andrebbe perso nelle regioni con temperatura media annuale di 30°C (Rastogi et al., 2002).

L'umidità influenza la respirazione del suolo e quindi l'emissione di CO₂: un aumento di umidità nel suolo provoca un aumento della respirazione del suolo fino al raggiungimento di un valore di optimum superato il quale subentrano condizioni di anossia e la respirazione diminuisce. In condizioni di suolo asciutto l'intensità di respirazione è maggiore durante il giorno rispetto alla notte mentre, in condizioni di suolo molto umido, non vi sono particolari differenze come osservato da Grahammer et al, (1991). Questo effetto è dovuto ad una riduzione della variabilità della temperatura nel suolo quando questo si trova in condizioni di elevata umidità. Gli effetti maggiori sono legati principalmente ai cambiamenti dell'umidità nel suolo in particolare in relazione ai suoi cicli periodici di diminuzione ed aumento.

In particolare, quando nel suolo l'umidità aumenta dopo un periodo secco, l'attività dei microorganismi, che erano in uno stato latente nel suolo più asciutto, aumenta assieme al rilascio dell'aria intrappolata nei pori contribuendo ad un aumento dell'emissione di CO₂ (Orchard e Cook, 1983). Borken & Brumme (1997) hanno osservato che la siccità riduce la respirazione del suolo mentre un ritorno a condizioni umide provoca un aumento della respirazione dal 48% al 144%. Oltre agli effetti diretti che temperatura ed umidità esercitano sulla respirazione del suolo è molto importante analizzare la combinazione dei loro effetti specie in relazione al possibile riscaldamento globale accompagnato da variazioni nella

distribuzione delle precipitazioni. Secondo Casals et al., (2000) riportare a condizioni di elevata umidità un suolo secco comporta un aumento delle emissioni di CO₂ solo ad elevate temperature.

Nonostante alcuni autori abbiano osservato come la temperatura sia il fattore dominante nel determinare l'emissione di CO₂ dal suolo altri hanno effettuato simulazioni su temperatura del suolo e posizione della falda (Moore e Dalva 1993). I risultati delle simulazioni hanno mostrato che a 23°C l'emissione di CO₂ era 2.4 volte maggiore rispetto a 10°C ed è inoltre emersa la presenza di una relazione lineare positiva tra emissione di CO₂ ed umidità nel suolo. Il pH è in grado di influenzare la respirazione del suolo poiché interagisce con la crescita e proliferazione dei microorganismi (Rastogi et al., 2002). Anche in questo caso la respirazione del suolo sarà favorita all'interno di un intervallo di valori di pH che dipende anche dalla flora batterica del sito in esame. Kowalenko e Ivarson (1978) hanno osservato un aumento della respirazione del suolo all'aumentare del pH, tuttavia a valori di pH superiori a 7.0 si verifica un calo della respirazione e la riduzione in percentuale è pari a 18 punti se il pH sale ulteriormente fino a 8.7 come osservato da Rao e Pathak (1996).

La tessitura del suolo e, quindi, la presenza ed il numero di micropori influenza l'infiltrazione d'acqua e la diffusione dei gas; anche la crescita di batteri e funghi risulta influenzata dalla disponibilità di aria ed umidità. La tessitura del suolo è in grado di facilitare o meno la capacità di formazione della CO₂ nonché la sua diffusione verso l'atmosfera (Rastogi et al., 2002).

Non vi è un grande numero di studi sugli effetti della salinità sulla respirazione del suolo. È comunque possibile dire che la salinità ha un effetto negativo sulla respirazione del suolo: un eccesso di salinità nel suolo ha effetti negativi sui processi fisici, chimici e microbiologici compresa la mineralizzazione del carbonio e l'attività enzimatica che sono processi chiave per la decomposizione della sostanza organica.

Bassi valori di pressione atmosferica provocano l'uscita della CO₂ presente nello strato più superficiale del suolo e secondo alcuni studi Moore e Dalva (1993) la pressione atmosferica è inversamente proporzionale all'emissione di CO₂.

Le raffiche di vento unite all'irregolarità della superficie e alla porosità del suolo possono causare su scala ridotta delle variazioni di pressione atmosferica, sia diminuzioni che aumenti, in grado rispettivamente di favorire e sfavorire l'emissione di CO₂.

Infine, ci sono i fattori antropici che possono influenzare l'emissione di CO₂ dal suolo. In questi ricadono quelle attività umane in grado di indurre variazioni delle variabili ambientali,

in particolare, l'agricoltura e le attività ad essa collegate come utilizzo dei fertilizzanti, l'aratura, il drenaggio e l'irrigazione.

L'agricoltura è probabilmente l'attività che maggiormente influenza e facilita la respirazione del suolo. La presenza stessa di colture influenza la produzione ed emissione di CO₂ dal suolo; da un suolo coltivato si originano maggiori emissioni di CO₂ (fino a 2-3 volte superiori) Russel (1973) rispetto ad un suolo indisturbato, perché l'aratura crea un microambiente favorevole per un'accelerata decomposizione microbica (Doran, 1980; Kessavalou et al., 1998; Rochette & Angers, 1999).

La presenza di colture aiuta il rimescolamento tra suolo e particelle organiche, migliora l'infiltrazione e la capacità di trattenere acqua del terreno, rompe gli aggregati di suolo, favorendo così la produzione di CO₂. In un suolo non coltivato o dove l'attività agricola è poco intensa le emissioni di CO₂ sono minori poiché il disturbo arrecato dall'aratura è assente o di scarsa entità e il carbonio organico presente è meno esposto all'ossidazione (Rastogi et al., 2002). L'agricoltura favorisce la mineralizzazione del carbonio ed i flussi in uscita dal suolo, è quindi necessaria un'attenta gestione di questa attività al fine di ridurre la perdita di carbonio dai suoli coltivati.

Riguardo l'applicazione di fertilizzanti è opportuno distinguere tra fertilizzanti chimici ed i reflui zootecnici poiché i loro effetti sulla respirazione del suolo sono differenti. L'utilizzo di fertilizzanti chimici con particolare riferimento a quelli azotati ha effetti sia diretti che indiretti sulla respirazione del suolo: direttamente fornisce azoto alle colture ed ai microorganismi, indirettamente modifica il pH che a sua volta influenza l'attività microbica (Katznelson e Stevenson, 1956). Aerts e Toet (1997) suggeriscono che un aumento dell'approvvigionamento di NH₄⁺-N porta alla riduzione del decadimento della sostanza organica e alla perdita di carbonio. L'applicazione di fertilizzanti organici può aumentare le emissioni di CO₂ dal suolo (Rao e Pathak 1996; Moore e Dalva 1993; Egginton e Smith 1986). Secondo McGill et al., (1981) il carbonio organico solubile nel suolo costituisce un'immediata fonte di carbonio per i microorganismi che quindi emettono CO₂.

Anche l'utilizzo di liquami incrementa le emissioni di CO₂: Alvarez et al. (1999) hanno osservato che un aumento di emissione di CO₂ è per il 21% costituito da carbonio applicato attraverso l'utilizzo di liquami.

L'utilizzo delle lettiere come fertilizzanti produce effetti minori in termini di aumento delle emissioni di CO₂ specie se l'applicazione è di tipo sub-superficiale.

Drenaggio ed irrigazione sono in grado di condizionare la respirazione del suolo poiché generano variazioni nell'umidità del terreno i cui effetti sono riconducibili a quelli già descritti. Particolarmente in zone aride l'irrigazione vince le condizioni limitanti imposte dalla siccità stimolando quindi l'intensità di respirazione (Raich e Schlesinger, 1992). L'attività di drenaggio tendenzialmente sfavorisce la respirazione del suolo poiché si generano condizioni di scarsa umidità. Particolare attenzione va però posta al drenaggio delle zone umide paludose, specie quelle torbose, poiché il drenaggio in questi casi favorisce l'aerazione del suolo rimuovendo la limitazione d'ossigeno per i microorganismi che, trovandosi in condizioni più favorevoli, aumenteranno la loro attività aumentando di conseguenza la respirazione del suolo (Raich e Schlesinger, 1992).

Ovviamente, esiste una stretta relazione tra l'effetto serra e il gas CO_2 . L'effetto serra è un fenomeno naturale (senza il quale la vita come la conosciamo adesso non sarebbe possibile) che si riferisce alla capacità di un pianeta di trattenere nella propria atmosfera parte del calore proveniente dal Sole. Le radiazioni provenienti dal Sole non raggiungono la superficie terrestre nella loro totalità in quanto parte di esse sono assorbite dal pulviscolo, dal vapore acqueo, dall'ozono; altre riflesse nello spazio dal pulviscolo atmosferico e dalle nuvole; altre ancora riflesse dalla superficie del pianeta e infine una buona percentuale è assorbita dalla superficie terrestre e poi rimessa come radiazione infrarossa. Le prime interazioni riducono l'intensità della radiazione, senza modificarne la lunghezza d'onda. Al contrario, la percentuale assorbita ne provoca un aumento vale a dire l'emissione di una radiazione nel campo dell'infrarosso. Quest'ultima viene assorbita solo da alcune molecole dette gas serra come ad esempio la CO_2 . L'interazione tra i raggi infrarossi e molecole serra avviene solo quando la lunghezza d'onda della radiazione corrisponde alla frequenza dei moti vibrazionali all'interno della molecola. I moti sono di due tipi: stretching e bending; avvengono in determinati intervalli di lunghezza d'onda dello spettro elettromagnetico. L'assorbimento della CO_2 per stretching si ha per valori pari a 4250 nm, quello per bending per valori pari a 15000 nm. Questo valore è caratteristico dell'infrarosso lontano; in questa regione circa l'83% della radiazione infrarossa emessa dal pianeta è riassorbita nuovamente, contribuendo quindi ad aumentare la temperatura dell'atmosfera. Di conseguenza se aumenta la quantità di gas serra (CO_2 ma anche altri gas) l'effetto si amplifica producendo un riscaldamento a livello globale. Esso è maggiore nelle aree urbane, sia a causa dei cambiamenti che si sono verificate nelle coperture dei terreni, sia per il consumo di energia che avviene nelle aree densamente sviluppate. Il riscaldamento comporta un ritiro dei ghiacciai che causa un aumento del volume

oceanico (innalzamento del livello medio del mare); rischio di desertificazione dovuto ad una riduzione dell'umidità del suolo specialmente nelle zone subtropicali; inquinamento biologico delle acque per proliferazione dei vari organismi infestanti; fenomeni di eutrofizzazione delle acque.

1.3.9 Flussi di CH₄ dal suolo

Le emissioni di CH₄ dal suolo e dalla attività batterica superficiale sono una delle principali fonti da cui il metano entra in atmosfera. Etiope (2009) ha stimato che circa il 18% delle emissioni naturali che causano l'effetto serra sia legato alle emissioni di metano.

Il metano, nonostante la sua relativamente bassa concentrazione in aria (circa 1800 parti per miliardo (Kirschke et al., 2013, e riferimenti interni), pone un grave problema ambientale, dal momento che il suo potenziale impatto sul riscaldamento globale è di 25 volte superiore a quello della CO₂, in un orizzonte temporale di 100 anni (Cicerone e Oremland, 1988; Hansen et al., 1998). L'origine del CH₄ in atmosfera è legato alla differente sorgente di questa specie gassosa, che può essere antropica (ad esempio, risaie, allevamenti, combustione della biomassa, estrazione di gas e petrolio, e smaltimento dei rifiuti) e naturale (ad esempio, zone umide, termiti, oceani, acque dolci, e seepage da serbatoi profondi sia in ambiente sedimentario che vulcanico).

In particolare, il seepage di gas naturale da fonti geologiche non è stato tradizionalmente considerato importante (Lelieveld et al., 1998). Tuttavia, i bacini sedimentari sono responsabili del 90% del CH₄ geogenico totale emesso (Etiope e Klusman, 2002), mentre quelli associati a fonti geotermiche e vulcaniche rappresentano meno del 10% (Etiope et al., 2007). Nelle zone tettonicamente attive, il diffuso seepage di CH₄ dal suolo può raggiungere centinaia di mg/m²d (Etiope, 2009), evitando ai processi di ossidazione biogeochimici nel terreno di consumare completamente questo gas.

In linea di principio il flusso di metano dovrebbe essere considerato tutto anomalo, partendo dal principio che in condizioni normali il flusso di metano non sia presente. In realtà, più si procede con le misure di flusso su ampie aree e più ci si rende conto che il flusso di metano è presente come microseepage in quasi tutti i territori. In funzione di queste considerazioni anche il flusso di metano va considerato come qualsiasi altro flusso e quindi trattato da un punto di vista geostatistico.

Capitolo II

2.1 Assetto geologico delle aree di studio

La Pianura Padana è un'area a basso rilievo morfologico ricoperta da un ingente spessore – fino a 8 km – di sedimenti terrigeni Plio-Pleistocenici. Nell'area della zona epicentrale del terremoto del 20 Maggio 2012, le fasi tettoniche compressive – che hanno portato alla formazione delle catene montuose delle Alpi e degli Appennini – hanno prodotto pieghe asimmetriche, faglie inverse e thrust. Nel caso dell'Appennino settentrionale, queste strutture hanno vergenza verso nord-nord-est (quindi immergenti verso sud) e coinvolgono sia la copertura sedimentaria che la sequenza carbonatica Mesozoica sottostante.

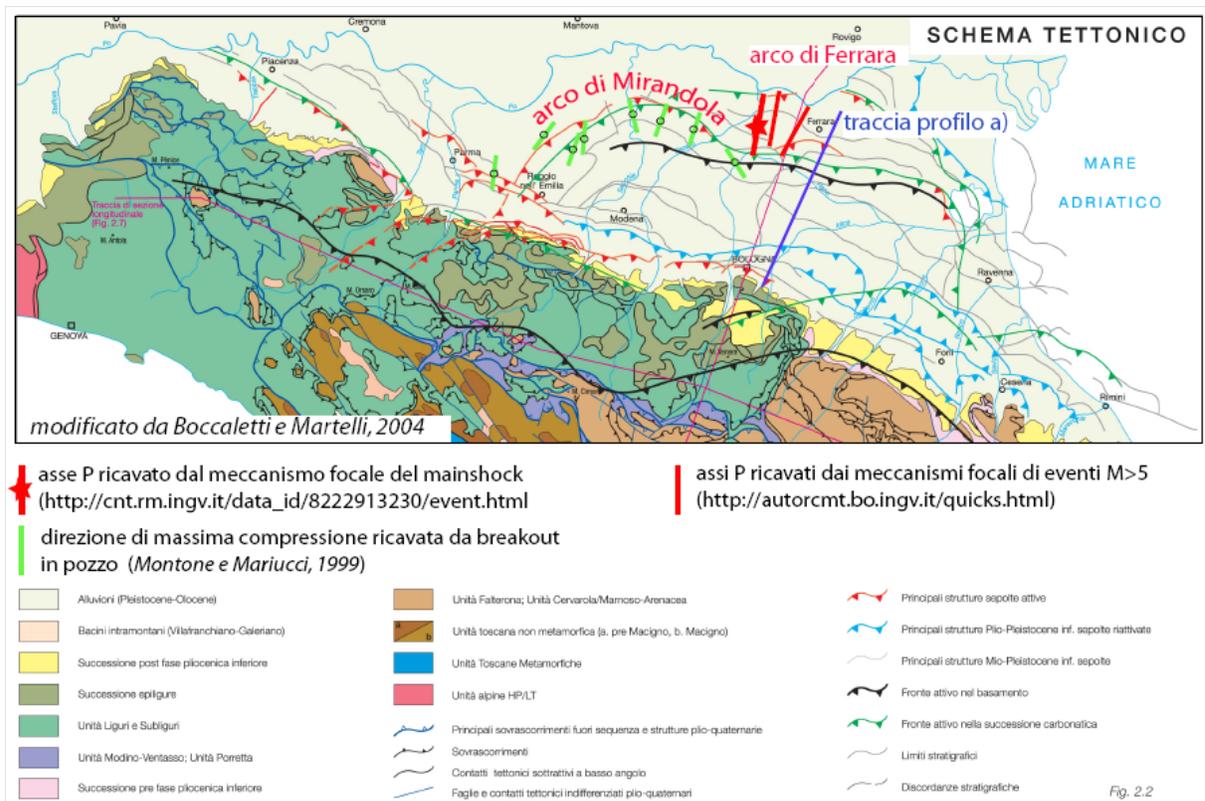


FIGURA 2.1 – Mappa geologico-strutturale della Pianura Padana. (da Vannoli et al., 2014).

A grande scala, nella Pianura Padana si distinguono a nord le pieghe del Sudalpino e, nella parte meridionale, tre strutture principali ad arco, costituite dai thrust più avanzati della catena appenninica (Scrocca et al., 2007). Da ovest a est: l'arco del Monferrato, l'arco Emiliano (Mirandola) e l'arco di Ferrara. Quest'ultimo si può suddividere in tre gruppi minori: le pieghe ferraresi, le pieghe romagnole e più a est le pieghe adriatiche, che costituiscono il vero fronte esterno (sepolto) della catena appenninica. L'arco ferrarese è sepolto al disotto di una

sequenza Plio-Pleistocenica terrigena che copre la successione carbonatica mesozoica, che costituisce la vera ossatura dell'Appennino.

Nella mappa geologico-strutturale (Fig. 2.1), leggermente modificata da un lavoro di Boccaletti e Martelli (2004), sono riportate le principali strutture tettoniche sepolte in Pianura Padana. Sulla carta sono stati tracciati gli assi P desunti dai meccanismi focali relativi all'evento principale (M 5.9) e a due eventi successivi di magnitudo (M 5.1), relativi alla prima sequenza sismica che ha colpito la zona del Ferrarese nel maggio 2012. Tali assi P indicano la direzione di massima compressione in atto, circa nord-sud; sono stati inoltre tracciati gli assi di massimo sforzo sul piano orizzontale desunte dai dati di breakout ricavati in pozzi profondi dell'area.

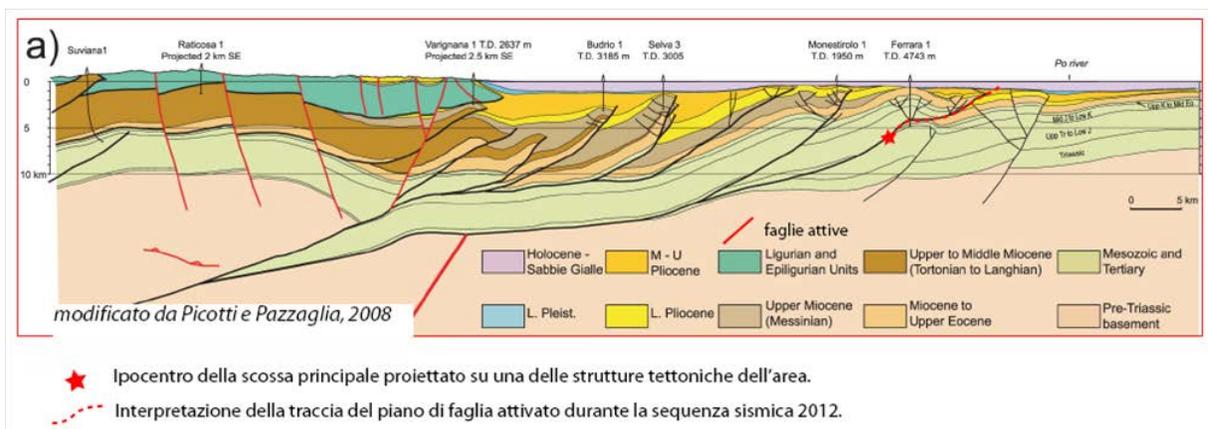


FIGURA 2.2 – Profilo geologico (traccia a in Fig. 2.1; da Vannoli et al., 2014).

Il caso dei terremoti della Pianura Padana di maggio-giugno 2012 è il terzo dall'alto in Fig. 2.1 (in quel caso i piani sono orientati prevalentemente est-ovest). Il movimento dei blocchi a lato del meccanismo schematizza proprio il movimento delle faglie inverse sepolte sotto la Pianura Padana (Fig. 2.2). Queste determinano l'accavallamento delle falde appenniniche sepolte al di sopra della placca adriatica, causando sollevamento del terreno e raccorciamento crostale.

2.1.2 Assetto geomorfologico

Dal 1999 i geologi del DISS Working Group (DISSWG) dell'INGV utilizzano congiuntamente dati geomorfologici e dati geologico-geofisici del sottosuolo per individuare le sorgenti sismogenetiche della Pianura Padana. Questo approccio multidisciplinare è indispensabile per studiare la tettonica attiva nelle aree di pianura in quanto la quasi totalità

delle strutture è sepolta sotto una spessa coltre di sedimenti del Quaternario (cioè quelli depositi negli ultimi due milioni di anni circa). Particolare attenzione viene posta allo studio dell'idrografia in quanto essa è l'elemento del paesaggio più sensibile ai lievi cambiamenti della topografia e dei relativi gradienti indotti dall'attività tettonica.

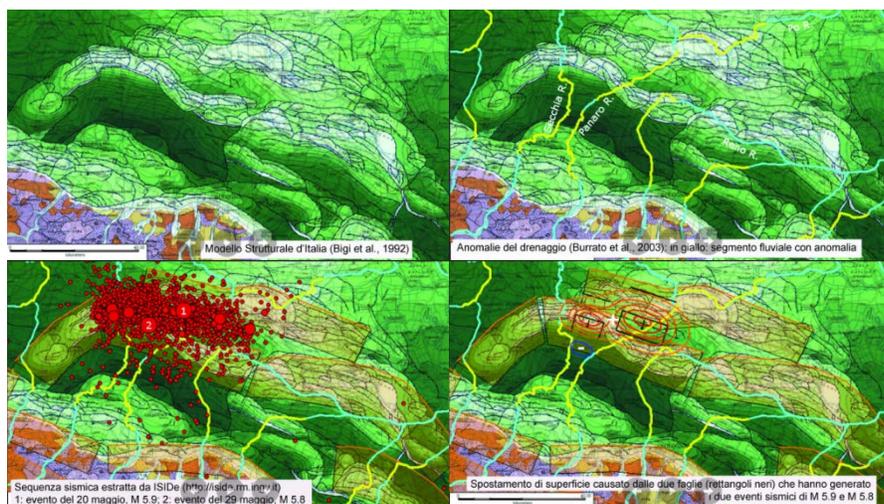


FIGURA 2.3 – Mappa relativa al modello strutturale di Bigi et al. (1992) in cui sono presenti le anomalie di drenaggio dei principali fiumi presenti nell'area di studio, la distribuzione degli epicentri dei terremoti avvenuti nel corso della sequenza sismica del maggio-giugno 2012, e lo spostamento causato dal movimento delle faglie che hanno generato i due mainshock (MI 5.9 e MI 5.8).

Attraverso l'analisi dettagliata del reticolo idrografico dell'intera Pianura Padana sono state individuate le più importanti anomalie del drenaggio di origine certamente non antropica; tali anomalie sono state poi confrontate con la posizione delle anticlinali sepolte note dalla letteratura geologica (Vannoli et al., 2014). Questa analisi ha consentito agli autori di ipotizzare l'origine tettonica di parte delle anomalie osservate e di identificare le strutture attive nel sottosuolo. Dall'ulteriore confronto tra la posizione delle strutture attive individuate e la sismicità storica e strumentale hanno potuto affermare che queste strutture non sono solo attive nel senso più generale del termine, ma sono anche sismogenetiche, ossia capaci di generare terremoti. È utile ricordare che in Pianura Padana i cataloghi sismici (CPTI11, CFTI) elencano diversi eventi con magnitudo intorno a 6, localizzati per lo più in prossimità del Pede-appennino, delle Prealpi o in corrispondenza dei fronti appenninici sepolti.

In diversi casi hanno potuto osservare la coincidenza tra la posizione di una anomalia del drenaggio, la presenza di una anticlinale sepolta e la localizzazione di alcuni di terremoti riportati nei cataloghi, e quindi di mettere questi tre elementi in relazione causale (Fig. 2.3).

Sono state così caratterizzate le faglie più probabilmente responsabili di quei terremoti storici. Faglie e sistemi di faglie con caratteristiche geologico-geomorfologiche simili a quelle delle faglie responsabili di terremoti noti possono ritenersi altrettanto capaci di generare terremoti. Seguendo questo principio metodologico i geologi hanno mappato numerose strutture sismogenetiche in Pianura Padana e le hanno inserite nel Database of Individual Seismogenic Sources (DISS).

Una notevole anomalia del drenaggio in un'area priva di sismicità storica nei pressi di Mirandola (Modena) fu messa in evidenza già dal 2000, rimarcandone la relazione con la presenza di un'anticlinale riconducibile a una importante faglia attiva sepolta. Poiché la sismicità italiana è caratterizzata da tempi di ricorrenza dei forti terremoti piuttosto lunghi (anche più di 2000 anni), il dato geologico è di fondamentale importanza nella stima della pericolosità sismica. La faglia di Mirandola, ritenuta essere la potenziale sorgente di un terremoto di magnitudo di poco superiore a 6.0, fu inclusa nel DISS 2.0 (Valensise e Pantosti, 2001) e successivamente aggiornata nell'ambito del DISS 3.0 (Basili et al., 2008). La sequenza sismica in atto, con i forti terremoti del 20 e del 29 maggio 2012, ha riattivato porzioni delle sorgenti identificate come ITCS050-Poggio Rusco-Migliarino e ITCS051-Novi-Poggio Renatico. Queste sorgenti erano state individuate come responsabili del sollevamento delle dorsali di Ferrara e Mirandola che, nel corso di numerose decine di migliaia di anni, ha causato la deviazione del corso dei fiumi Po, Secchia, Panaro e Reno. In particolare il terremoto del 29 maggio è stato generato proprio dalla "ITIS107-Mirandola", come suggerito anche dall'esame della deformazione cosismica del suolo documentata con la tecnica DInSAR.

2.1.3. Assetto tettonico

Il "paesaggio geologico" sepolto della Pianura Padana è molto articolato e complesso e possiamo immaginarlo costituito da vere e proprie montagne ammantate da grandi quantità di sedimenti di origine marina e fluviale. Questi sedimenti hanno spessori molto variabili, tra diverse migliaia di metri e poco più di 100 metri, e nascondono alla semplice osservazione le strutture tettoniche sottostanti, che possono però essere rilevate grazie alle numerose prospezioni geofisiche rese disponibili dall'esplorazione petrolifera a partire dal secondo dopoguerra.

La Pianura Padana rappresenta dunque un unicum geologico perché i suoi sedimenti nascondono la zona di contatto tra i thrust (termine per indicare le faglie con movimento di tipo inverso) delle Alpi Meridionali, a nord, e quelli dell'Appennino Settentrionale, a sud (Figura 1). In pratica entrambe queste catene montuose, che noi conosciamo e vediamo nella loro parte esposta, proseguono con delle porzioni sepolte che arrivano quasi a toccarsi nel sottosuolo padano (Vannoli et al., 2014).

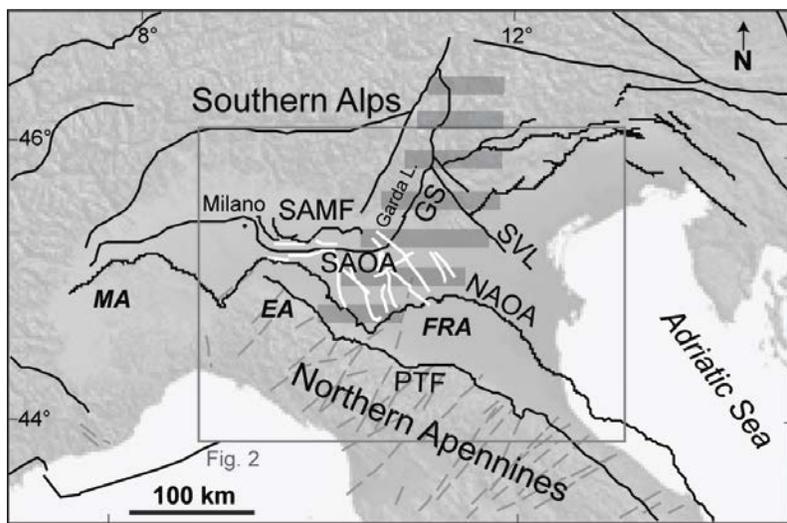


FIGURA 2.4 - Mappa strutturale semplificata della Pianura Padana. Linee nere: principali elementi tettonici; linee bianche: faglie ereditate; SAMF: fronte montuoso delle Alpi Meridionali; SAOA: arco esterno delle Alpi Meridionali; GS: Sistema delle Giudicarie; SVL: Schio-Vicenza; NAOA: arco esterno dell'Appennino Settentrionale; PTF: fronte pedeappenninico; MA: arco del Monferrato; EA: arco Emiliano; FRA: arco Ferrarese-Romagnolo (da Vannoli et al., 2014).

Attraverso alcuni milioni di anni il progressivo moto di avvicinamento della Placca Africana e della Placca Europea ha determinato prima la nascita delle Alpi e degli Appennini, attraverso il progressivo corrugamento di migliaia di metri di sedimenti originariamente depositi in un antico oceano noto come Tetide, sviluppatosi a partire da circa 250 milioni di anni fa tra il Permiano ed il Triassico inferiore; poi ne ha sollevato le porzioni assiali creando il paesaggio montuoso che oggi conosciamo, secondo un meccanismo ancora attivo alla velocità di 1-3 metri per millennio. L'avvicinamento di Alpi e Appennini secondo una direttrice circa N-S, e quindi il raccorciamento della Pianura Padana, è tuttora in atto, come mostrano i dati geodetici satellitari. In profondità questo raccorciamento si trasforma in uno sforzo di caricamento di faglie di tipo compressivo localizzate sia al piede delle Alpi Meridionali, sia al piede dell'Appennino Settentrionale.

Al di sotto dei sedimenti della Pianura Padana esistono quindi strutture tettoniche attive e capaci di generare terremoti, come testimonia sia la sismicità strumentale dell'area, sia il verificarsi di importanti terremoti storici (Fig. 2.5). Per rimanere nell'area emiliana ricordiamo la sequenza sismica di Ferrara del 1570 (Fig. 2.6), quella che ha colpito Argenta nel 1624 e i numerosi terremoti che hanno colpito Bologna nel 1929, tutti con magnitudo stimata tra 5.5 e 6.0. Recentemente, i thrust sepolti dell'Appennino Settentrionale si sono attivati durante la sequenza dell'Emilia del 2012. Una caratteristica comune delle sequenze emiliane del 1570, 1929 e 2012 è quella di essere costituite da più terremoti potenzialmente distruttivi, anche con magnitudo simile, che si susseguono nell'arco di giorni, settimane o mesi. Ma il più forte terremoto di cui si ha notizia nell'area padana è quello che il 3 gennaio del 1117 ha duramente colpito Verona e le aree poste a sud di essa (magnitudo stimata 6.7). La precisazione "di cui si ha notizia" è doverosa perché per molti secoli la Pianura Padana è stata sede di ampie aree paludose e di fitte e impraticabili foreste con sporadici nuclei abitati; esiste quindi la possibilità che altri forti terremoti accaduti nell'area siano stati poco risentiti dall'uomo o non siano stati risentiti affatto, e quindi che non siano stati adeguatamente documentati, apparendo come terremoti minori o scomparendo del tutto dalle fonti storiche.

Come mostrano la Figura 2.6 la Pianura Padana è interessata sia da terremoti superficiali sia da terremoti relativamente profondi; visto il contesto sismotettonico, possiamo convenzionalmente assumere come terremoti "profondi" tutti gli eventi localizzati al di sotto la profondità di 15 km. I terremoti più superficiali tendono a causare effetti significativi ma molto concentrati nello spazio, mentre a parità di magnitudo un terremoto profondo farà meno danni ma su un'area molto più ampia: è la cosiddetta "firma macrosismica" dei terremoti, che ci consente di ipotizzare la profondità focale anche per quelli più antichi.

Un'importante caratteristica che accomuna i terremoti della Pianura Padana è che, in virtù della loro cinematica e del loro contesto geologico, anche i più superficiali tra essi non producono fagliazione della superficie topografica, o comunque non sono noti effetti di terremoti del passato che potrebbero essere ricondotti a fagliazione superficiale. In altre parole, le faglie della Pianura Padana non arrivano a tagliare la superficie terrestre ma si fermano in profondità, e prendono per questo il nome di faglie cieche. Ne consegue che le faglie padane possono essere investigate solo tramite metodi indiretti. Tuttavia, a causa delle caratteristiche geologiche dei terreni più superficiali, i forti terremoti padani causano spesso importanti effetti di liquefazione ed espulsione di sedimenti sabbiosi (vulcani di fango) che possono risultare più dannosi per gli edifici che non lo scuotimento stesso.

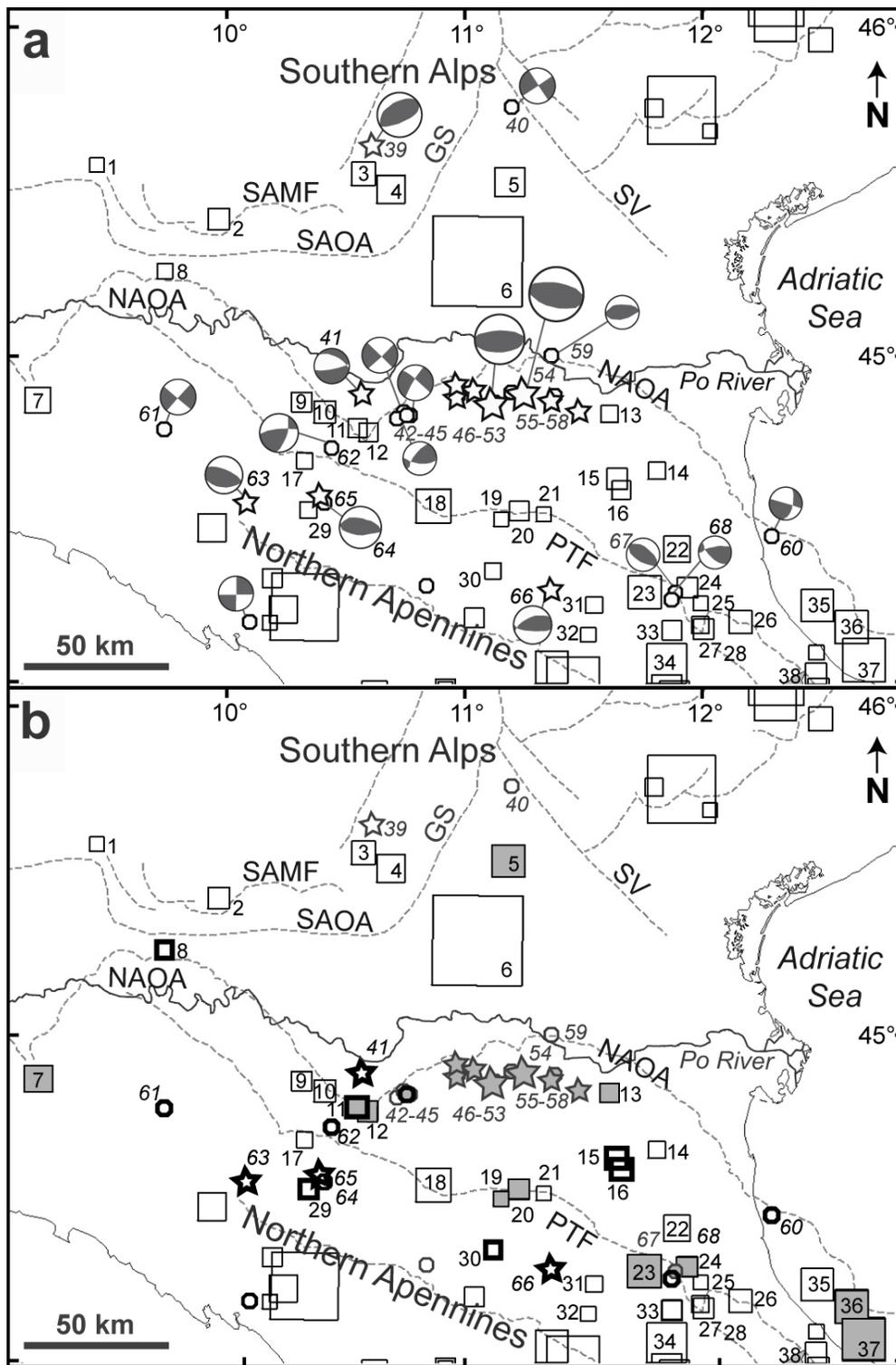


FIGURA 2.5 - Terremoti storici e strumentali (CPTI11, Bollettino Sismico Italiano e ISIDE). I terremoti storici con $M \geq 5.3$ sono rappresentati con quadrati. I terremoti strumentali con $M \geq 5.0$ sono rappresentati con stelle; quelli con $4.5 \leq M \leq 4.9$ sono rappresentati con pallini. Tutti i terremoti sono collegati alle tabelle 1 e 2 attraverso il loro ID. a) Sismicità e meccanismi focali disponibili (Pondrelli et al., 2006; TDMT database). b) Terremoti multipli e terremoti profondi (i terremoti multipli sono rappresentati con pattern grigio; i terremoti profondi in grassetto).

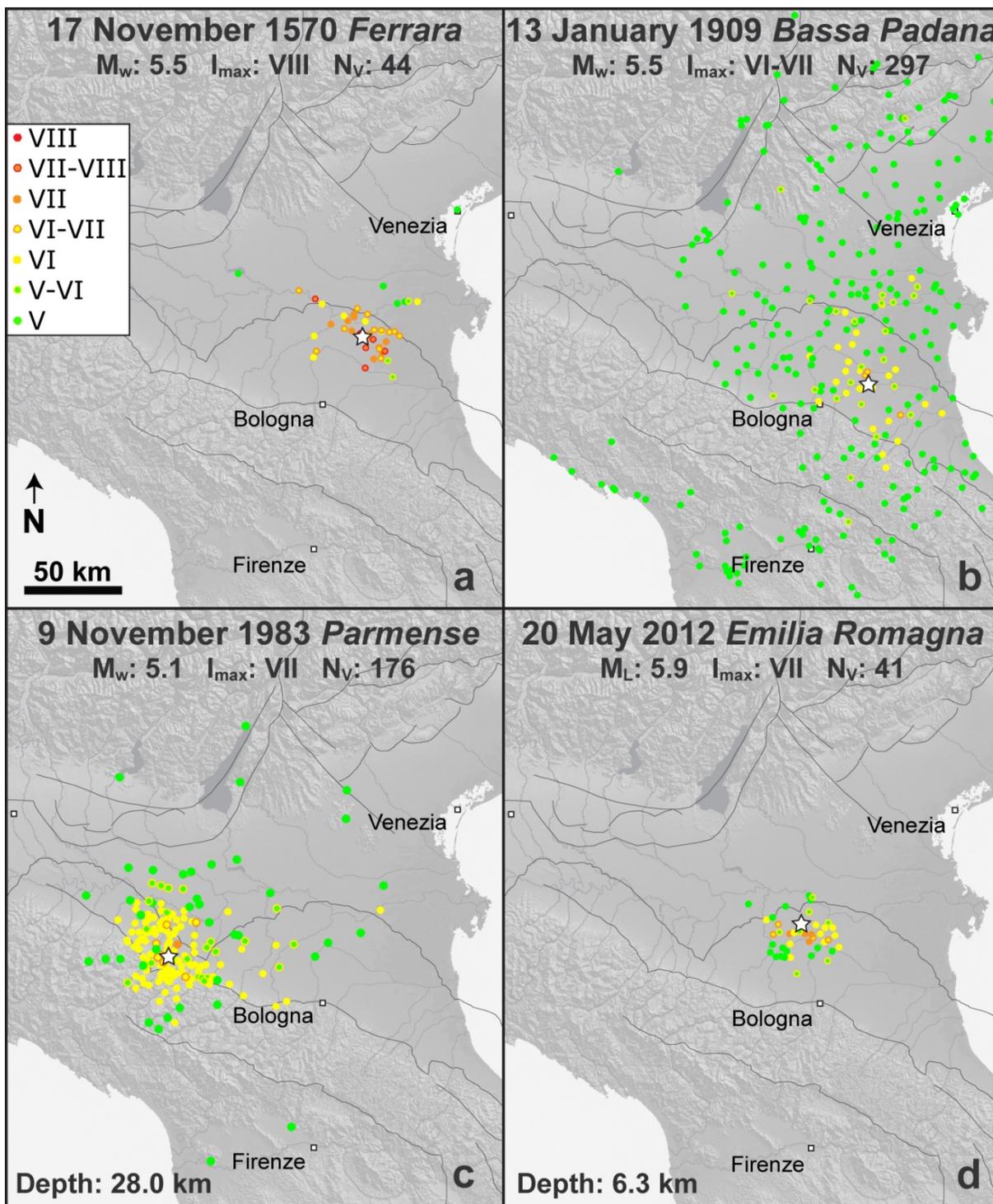


FIGURA 2.6 - Confronto tra terremoti con risentimenti macrosismici molto diversi tra loro. Mappa delle intensità macrosismiche, con valori di Intensità ≥ 5 . N_V è il numero di località con Intensità ≥ 5 . La superficie maggiore interessata dal risentimento degli eventi del 13 gennaio 1909 e del 9 novembre 1983 evidenzia come la profondità di questi due eventi sia ben maggiore di quella dei terremoti del 17 novembre 1570 e del 20 maggio 2012.

Identificare e parametrizzare le faglie responsabili dei principali terremoti della Pianura Padana – ossia le sorgenti sismogenetiche – richiede che si prenda in dovuta considerazione la loro profondità, geometria e cinematica, sia rispetto all’assetto delle due catene montuose attualmente “in avvicinamento” (le Alpi e gli Appennini), sia rispetto all’assetto paleogeografico preesistente. L’avvicinamento delle due catene è infatti fortemente condizionato dalla presenza di un contesto geologico “ereditato”, caratterizzato da antiche piattaforme carbonatiche e depositi di bacini marini profondi separati da faglie estensionali sviluppatesi durante l’apertura della Tetide. Questa articolata paleogeografia controlla fortemente lo sviluppo, l’evoluzione e la forma dei fronti montuosi sepolti al di sotto dei depositi della pianura. La conoscenza della paleogeografia dell’area oggi occupata dalla Pianura Padana è quindi molto importante per individuarne e caratterizzarne le sorgenti sismogenetiche.

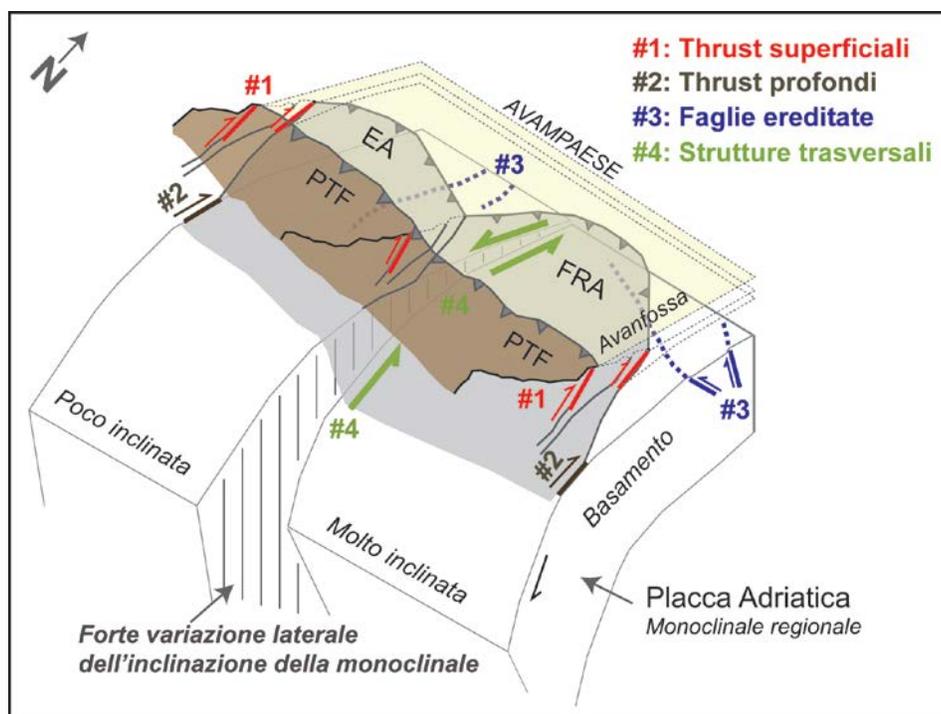


FIGURA 2.7 -Schema semplificato che illustra i quattro gruppi di sorgente sismogenetica identificati in Pianura Padana. Oltre ai thrust superficiali e profondi, sono presenti le faglie ereditate che tagliano l’avampaese e le strutture trasversali. Queste ultime sono state interpretate, in questo studio, come la risposta fragile della litosfera superiore alla variazione dell’inclinazione della monoclinale regionale. EA: arco Emiliano; FRA: arco Ferrarese-Romagnolo; PTF: fronte pedeappenninico (da Vannoli et al., 2014).

Un recente studio pubblicato su Pure and Applied Geophysics da Vannoli et al. (2014), ha ripreso in esame e riorganizzato tutte le conoscenze sulla geologia, sulla tettonica e sulla sismicità della Pianura Padana. Le faglie cieche della Pianura Padana sono state suddivise in quattro gruppi principali (Figs. 2.7 e 2.8):

Gruppo #1: i thrust superficiali delle Alpi e degli Appennini, che includono sia i sistemi di faglie che corrono ai piedi dei rispettivi rilievi sia i fronti più esterni in pianura;

Gruppo #2: i thrust profondi dell'Appennino settentrionale;

Gruppo #3: le strutture "ereditate";

Gruppo #4: le strutture trasversali alle catene delle Alpi e dell'Appennino.

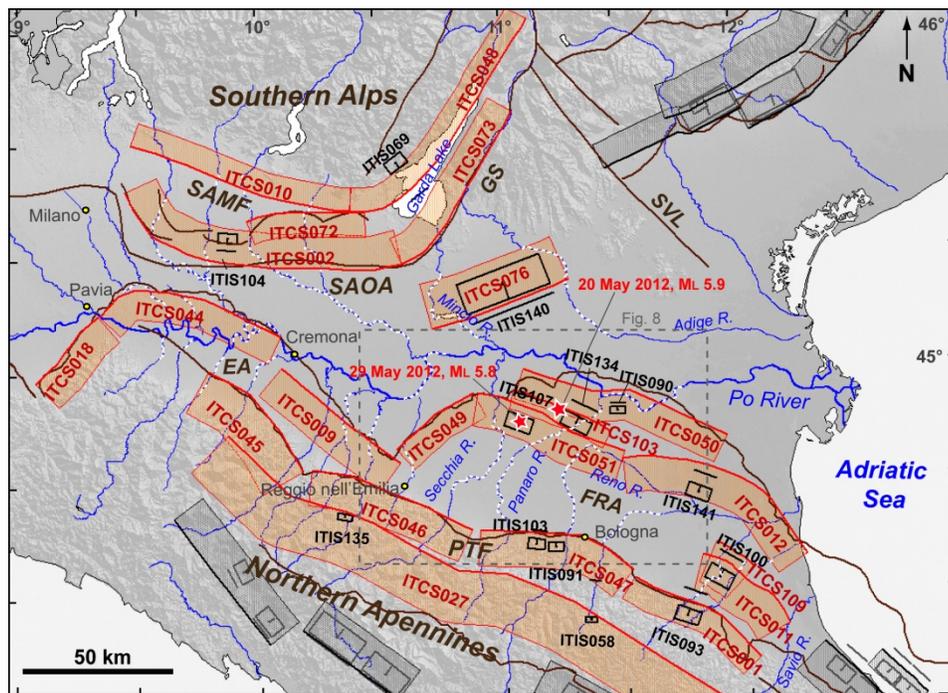


FIGURA 2.8 - Sorgenti Sismogenetiche Individuali (ISS) e Sorgenti Sismogenetiche Composite (CSS) della Pianura Padana (rappresentate rispettivamente con rettangoli neri e fasce rosse; per le definizioni si vedano Basili et al., 2008; DISS v. 3.2). Le anomalie della rete di drenaggio sono evidenziate in tratteggio bianco. SAMF: fronte montuoso delle Alpi Meridionali; SAOA: arco esterno delle Alpi Meridionali; GS: Sistema delle Giudicarie; SVL: Schio-Vicenza; PTF: fronte pedeappenninico; EA: arco Emiliano; FRA: arco Ferrarese-Romagnolo.

In Pianura Padana si verificano non solo terremoti superficiali ma anche eventi profondi. Le faglie responsabili di questi terremoti possono appartenere alla categoria dei thrust profondi, ossia alle sorgenti compressive più interne alla catena (Gruppo #2), come nel caso del terremoto del 14 settembre 2003 (magnitudo 5.3); un evento con cinematica compressiva localizzato a circa 20 km di profondità al di sotto dell'Appennino bolognese.

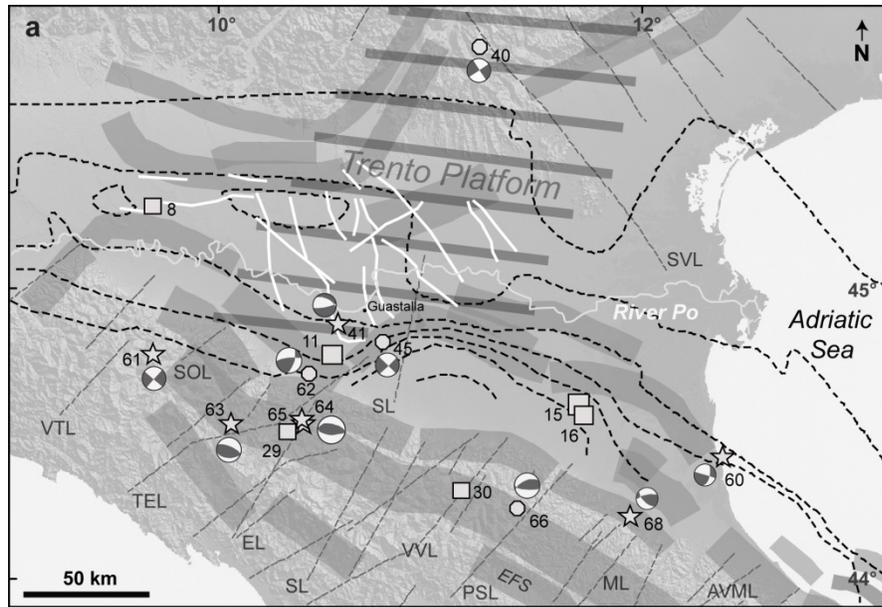


FIGURA 2.9 - Schema sismotettonico della Pianura Padana, con i principali elementi paleogeografici e i terremoti con $M > 4.5$ e profondità > 15 km (Vannoli et al., 2014).

Le faglie responsabili di alcuni di questi terremoti possono infatti appartenere:

al Gruppo #3, come nel caso del terremoto profondo del Lodigiano del 15 maggio 1951 (magnitudo 5.4), avvenuto in un'area in cui i fronti appenninici e alpini sono molto vicini, poco sviluppati e privi di rampe capaci di generare terremoti profondi. Per via dell'inusuale localizzazione di questo evento e per la presenza di campi di produzione di gas, in uno studio del 1956 Pietro Caloi e altri sismologi ritennero questo terremoto come probabilmente causato dalle attività estrattive. Oggi però sappiamo che il terremoto del 1951 fu piuttosto profondo e che proprio in corrispondenza dell'area di massimo risentimento di questo terremoto esiste una faglia ereditata nel basamento;

al Gruppo #4, come nel caso del terremoto del 13 settembre 1989 (magnitudo 4.7), con profondità maggiori e meccanismo focale trascorrente. La struttura responsabile di questo evento è ritenuta essere la cosiddetta "Linea Schio-Vicenza", un'importante struttura trascorrente, sub-verticale, con andamento nordovest-sudest, lunga circa 120 km (SVL in Figure 5 e 6). Vannoli et al. (2014) hanno interpretato le strutture profonde trasversali alla catena come la risposta fragile della litosfera superiore alle variazioni laterali dell'inclinazione della monoclinale regionale (Figs. 2.7 e 2.9). L'avanzamento dei thrust, secondo gli autori sarebbe controllato dalla paleogeografia e, inoltre, si nota come i margini dei thrust corrispondano alle strutture trasversali note in letteratura, che segmentano il sistema

compressivo. Questa interpretazione si basa anche sull'osservazione che molti importanti terremoti strumentali e storici profondi (Fig. 2.9) sembrano concentrarsi proprio in prossimità di tali strutture.

2.2 Sismicità

La sequenza sismica che ha colpito l'Emilia nel maggio-giugno 2012 rappresenta la più grande sequenza sismica italiana verificatasi in un regime compressivo attivo continentale. La sequenza è iniziata il 20 Maggio 2012 con un terremoto di Mw 6.1 nella provincia di Ferrara, colpendo parallelamente al settore centrale dell'arco Ferrarese. Questo rappresenta il sistema esterno di pieghe e thrust, sepolto sotto la pianura padana, del thrust belt dell'Appennino settentrionale nel Nord Italia (Fig. 2.10). Nove giorni dopo, il 29 Maggio, un Mw 6.0 si è verificato a circa 15 km a sud ovest del primo evento sismico, su un segmento di faglia adiacente (un segmento del sistema del thrust di Mirandola). Nel corso del mese successivo si è verificato un'intensa sequenza di scosse di assestamento, in gran parte sviluppate sul segmento di faglia più occidentale. Le soluzioni del momento tensore dei terremoti con $M_L > 5$ suggeriscono un meccanismo a thrust per questi eventi (Malagnini et al, 2012.; Pondrelli et al 2012.; Scognamiglio et al 2012.; Cesca et al., 2013) con profondità ipocentrali comprese tra ~ 5 e 10 km.

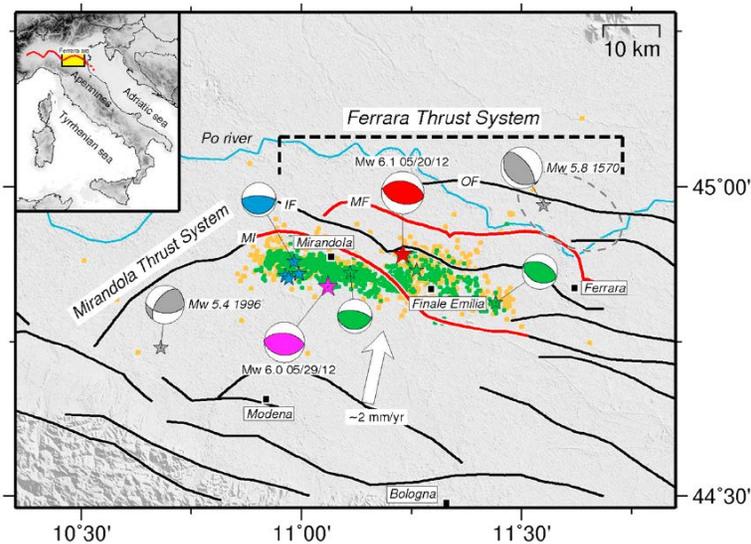


FIGURA 2.10 -. Quadro sismotettonico dell'area di studio. Le linee nere rappresentano i principali sovrascorrimenti attivi della zona (Bigi et al., 1991; Boccaletti et al, 2011.; Chiarabba et al, 2014).; le linee continue rosse rappresentano il medio Ferrara thrust (MF), secondo Chiarabba et al. (2014) e il thrust di Mirandola (MI).

2.3 Siti di campionamento

2.3.1 *Riserva Naturale delle salse di Nirano*

I vulcani di fango sono un fenomeno poco noto ma estremamente diffuso in varie parti della Terra. I vulcani di fango sono presenti anche in Italia lungo tutto l'Appennino, con manifestazioni più spettacolari soprattutto in Emilia-Romagna e in Sicilia.

I vulcanelli di fango sono strutture geologiche che si formano in seguito alla fuoriuscita di materiale argilloso sulla superficie terrestre, generalmente presenti in contesti tettonici compressivi. Il materiale emesso dai vulcani di fango è composto principalmente da argilla mista a una miscela di acqua e gas. L'emissione di questi fluidi verso la superficie è legata a un processo geologico noto come "vulcanismo sedimentario".

Uno dei requisiti fondamentali per la formazione dei vulcani di fango è la presenza in profondità di spesse successioni di sedimento fine poco consolidato, ossia caratterizzato da una densità minore rispetto alle rocce sovrastanti, tale da permetterne la risalita. successioni di sedimento che, deposte in condizioni di veloce ed abbondante sedimentazione, non consentono la totale espulsione dei fluidi interstiziali presenti. Con la pressione litostatica, causata dal materiale soprastante, aumenta la pressione interstiziale che genera a sua volta la migrazione dei fluidi presenti nel sedimento stesso.

In natura esistono vari meccanismi in grado di produrre un aumento della pressione interstiziale tale da generare la formazione di un vulcano di fango: dalle spinte tettoniche, soprattutto quelle compressive, alla deidratazione della componente argillosa, fino alla formazione di idrocarburi. Gli idrocarburi gassosi, migrando dalla zona di produzione verso la superficie, vengono sottoposti ad una separazione in funzione della massa molecolare. Il metano, essendo dotato di una massa molto minore rispetto agli altri idrocarburi, raggiunge la superficie più velocemente. Quando questo avviene, il materiale sepolto e non consolidato tende a risalire fino a raggiungere la superficie, dando origine a vere e proprie colate assimilabili a quelle prodotte dai vulcani "veri". In caso di forte emissione di metano l'attività dei vulcani di fango può essere accompagnata da esplosioni di gas.

In pianura padana al confine con l'appennino tosco-emiliano esistono una serie di vulcanetti di fango. Il presente studio è concentrato sui vulcanetti di fango presenti all'interno dell'area integrale della Riserva Naturale delle Salse di Nirano.

2.3.2 Terre calde di Medolla

Le "Terre Calde di Medolla" è un toponimo utilizzato in una zona agricola di estensione inferiore ad 1 km² situato vicino a Medolla (figure 1a-1c), un piccolo comune in provincia di Modena (circa 45 km a NO di Bologna, Italia settentrionale) . In questa zona, la presenza di diverse piccole chiazze sub-circolari (diametro <10m), caratterizzate da temperature anomale nel terreno e chiaramente evidente durante l'inverno in quanto il manto nevoso si scioglie in fretta. Questo fenomeno in zona è noto almeno dalla fine del XIX secolo (Spinelli 1893; Spinelli e Cuoghi Costantini 1893; Gasperi e Pellegrini, 1981).

Sono stati anche riportati anomali e talvolta improvvisi aumenti di temperatura (fino a 50-60 ° C) anche nelle acque sotterranee poco profonde, come registrato dopo il maggio-giugno 2012 in Emilia durante la sequenza sismica che ha causato 27 morti e danni forti per abitazioni residenziali, infrastrutture e dell'economia locale (ad esempio, Anzidei et al., 2012.; Govoni et al., 2014). L'area delle terre calde di Medolla è caratterizzata dalla presenza in superficie di macroseeps, microseepage, e cera fossile (ozocherite) (Spinelli 1893; Spinelli e Cuoghi Costantini 1893). La presenza di queste manifestazioni (figura 1c) sulla superficie incide gravemente sulla crescita di alcuni settori coltivati (Figura 5.2).

Secondo la descrizione riportata da Spinelli (1893) e Spinelli e Cuoghi Costantini (1893), la posizione di questi infiltrazioni di gas è rimasto relativamente stabile, almeno negli ultimi 120 anni. Le caratteristiche peculiari di TCM, descritte e discusse nel presente documento, rappresentano una associazione in sospeso tra il classico fenomeno del microseepage e il riscaldamento del suolo, che ci permette di *i*) valutare la quantità di CH₄ rilasciato da questo sito, *ii*) valutare le relazioni geochimici tra CH₄ e CO₂, e *iii*) comprendere i processi che favoriscono la presenza della temperatura anomala in superficie. .

La zona di approfondimento geochimico è ubicata a NE del comune di Medolla, all'incrocio tra via Galeazza e Via Comunale Grande, in corrispondenza della località Casino Wegmann. In tale area si dice in loco che la neve si sciolga prima che altrove, e in tempi passati era stata segnalata la presenza delle cosiddette "Terre Calde" di Medolla (Antonio Costantini Cuoghi: "Una salsa e terre calde in Medolla", quotidiano Il Panaro (Gazzetta di Modena), XXXII, 30 aprile 1893). Ancora oggi vi si possono chiaramente distinguere (Fig. 5.1) alcune chiazze corrispondenti ad assenza di vegetazione. Data la peculiarità della situazione, in questa sede se ne fornisce un approfondimento conoscitivo a carattere geochimico.

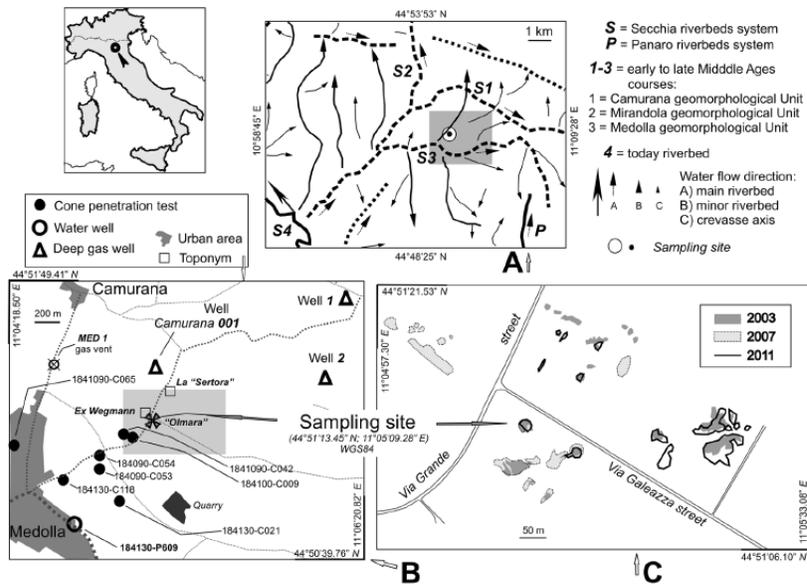


FIGURA 2.11 - Localizzazione dell'area di studio. (A) paleo-alvei del fiume Secchia nella zona di Medolla. (B) Localizzazione di i vari pozzi e CPT utilizzati per disegnare il log stratigrafico della figura. È stato riportata anche la posizione dei punti massimi di emissione dei gas. (C) Schema della morfologia delle chiazze con assenza di vegetazione dovuta alla naturale risalita dei gas attorno ai siti di campionamento: I limiti sono stati definiti dalle immagini satellitari (Google ©) in vari anni dal 2007.

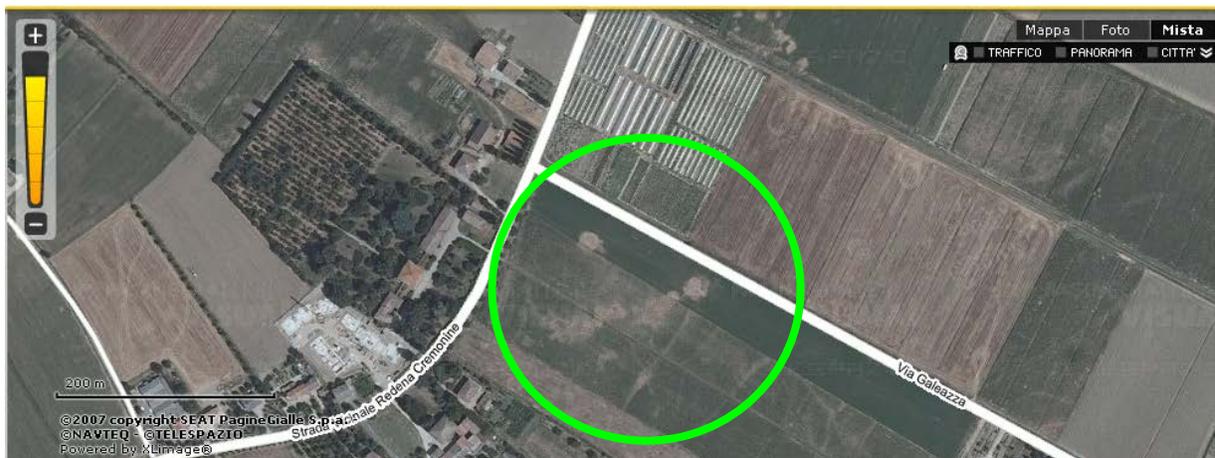


FIGURA 2.12 – Foto aerea con evidenze delle chiazze corrispondenti ad assenza di vegetazione nella zona detta delle “Terre Calde” di Medolla

Capitolo III

3.1 Metodologia di campionamento e analisi nella ricerca geochimica

La prospezione dei gas del suolo è stata a lungo usata per localizzare depositi profondi di uranio e torio, idrocarburi, serbatoi geotermici e sistemi di faglie e fratture in diversi domini geologici (Pogorski & Quirt, 1981; Bertrami et al., 1990; MacCarthy & Reimer, 1986; Lombardi & Reimer, 1990; Reimer, 1990; Lombardi et al., 1996). Le anomalie dei gas nobili (elio e radon) nei gas del suolo sono comunemente relazionati con i modelli strutturali delle aree esaminate. Altri studi (Duddridge et al., 1991; Etiope & Lombardi, 1994; Ciotoli et al., 1997; 1998; 1999; 2016) hanno mostrato che alte concentrazioni di gas di origine profonda nel suolo possono indicare una loro migrazione verso la superficie lungo sistemi di faglia e di frattura. Misurare la concentrazione nei pori del suolo di alcuni di questi gas si è dimostrato un metodo molto utile per le prospezioni tettoniche. Così come i vuoti e le fessure sono ben sviluppate intorno alle zone di faglia, tutti i tipi di faglie possono agire come vie preferenziali per la risalita di gas profondi (Sugisaki, 1983; Gregory & Durrance, 1985; Duddridge et al., 1991; Zhiguan, 1991; Klusman, 1993; King et al., 1996; Lombardi et al., 1996; Ciotoli et al., 1997; 1998; 1999; 2016; Lombardi & Voltattorni, 2010; Quattrochi et al., 2012; Voltattorni et al., 2012, 2014; Sciarra et al., 2015a,b). Le faglie e le fratture costituiscono delle zone permeabili capaci di trasmettere verso la superficie terrestre una grande varietà di fluidi, inclusi i gas, e tutti i tipi di faglie devono considerarsi zone in cui tali gas tendono a concentrarsi in quantità anomale. In particolare, nelle zone caratterizzate dalla presenza di faglie attive o recenti, la composizione della fase gassosa del suolo può presentarsi sensibilmente arricchita in alcune specie gassose di origine più profonda. Questi gas sono conosciuti nella letteratura internazionale con il termine di fracture-bearing gases o fault soil-gases, e comprendono specie chimiche quali He, ^{222}Rn , CO_2 , CH_4 , H_2 ed anche N_2 (Wakita et al., 1980; Zhiguan, 1991; King et al., 1996; Ciotoli et al., 1997; 1998; 1999). In alcuni casi le concentrazioni di gas più elevate non si riscontrano direttamente in corrispondenza della traccia superficiale della faglia, ma sul lato ribassato della struttura (Klusman, 1993; Ciotoli et al., 1998, 2016; Sciarra et al., 2015a). I dati di campagna hanno mostrato l'utilità dei gas del suolo nel localizzare discontinuità tettoniche, anche quando queste strutture intersecano rocce clastiche non coesive alla superficie, e quindi non visibili usando metodi geologici tradizionali (Lombardi et al., 1996; Duddridge et al., 1991; Gregory & Durrance, 1985; Durrance e Gregory, 1988; Ciotoli et al., 1998; 1999).

3.1.1 Metodologia di campionamento dei gas nel suolo

La prospezione dei gas del suolo consiste nella raccolta di campioni di gas dalla zona non satura per misurare la concentrazione delle specie gassose che permeano i pori del suolo. La tipologia di campionamento ed analisi utilizzata si basa sulla metodologia proposta negli anni '70 dall'U.S. Geological Survey del Colorado (Reimer, 1980; 1990; Roberts et al., 1975, ecc) e successivamente utilizzata anche in Italia (dopo Lombardi et al., 1984, Quattrocchi et al., 2009; 2011; Voltattorni et al. 2009, 2012, 2014; Sciarra et al., 2012, 2013, 2015a,c).



FIGURA 3.1 - Estrazione dei gas del suolo dalla sonda.

Il gas presente nei pori interstiziali del suolo viene raccolto per mezzo di una sonda portatile alla cui estremità superiore viene collegato un setto in gomma impermeabile al gas che consente di chiudere ermeticamente tale estremità e, contemporaneamente, di aspirare i gas contenuti nella sonda mediante l'uso di una siringa con ago ipodermico. L'estremità inferiore della sonda è dotata di una serie di piccoli fori (circa 1 mm di diametro) che permettono il passaggio del gas al suo interno.

La sonda viene infissa nel terreno ad una profondità di circa 70-80 cm mediante l'azione di un martello coassiale; con una siringa in plastica da 60 cc viene,

quindi, aspirata l'aria contenuta nel suolo (Fig. 3.1).

Dopo una preliminare rimozione dell'aria atmosferica contenuta nella sonda stessa, viene aspirato un campione da 60 cc/l di gas. Il campione viene iniettato e conservato per le analisi di laboratorio in un apposito campionatore (dove è stato preventivamente generato un vuoto di circa 10-2 mbar) costituito da un cilindro di acciaio e da una valvola a tenuta di gas (Swagelok®) (Fig. 3.2).



FIGURA 3.2 – Siringa, rubinetto e bomboletta in acciaio inox .

La profondità di infissione della sonda di campionamento è determinata principalmente da due fattori: la profondità della frangia capillare e la profondità fino a cui si risente dell'influenza dell'aria atmosferica. Il primo fattore è chiaramente specifico della zona indagata, mentre è stato dimostrato che l'influenza dei parametri atmosferici è nell'ordine dei 50-60 cm di

profondità. Nel presente studio la sonda è stata infissa nel terreno ad una profondità compresa tra 70 e 100 cm, a seconda della consistenza del terreno e spessore; questa profondità è considerato al di sotto della maggiore influenza delle variabili meteorologiche (Hinkle, 1994; Segovia et al., 1987).

Alla sonda viene in seguito collegato uno spettrometro alfa RAD7 Durridge® (Fig. 3.3) per misurare radon e thoron (Angelone et al., 2004). Tale strumento è costituito da una camera elettrostatica avente un volume sensibile di 0,7 L; è dotato di rivelatore a stato solido per la rivelazione di radon e thoron immessi nello strumento per mezzo di una pompa a membrana da 1 l/min. Il decadimento del radon (^{222}Rn) e del thoron (^{220}Rn) genera isotopi del polonio



FIGURA 3.3 – Strumento per la misura del radon del suolo.

caricati positivamente che vengono raccolti sulla superficie sensibile del rivelatore per l'azione del campo elettrico. Il principio di funzionamento del radonometro è quello di misurare la concentrazione di attività del radon tramite i suoi prodotti di decadimento, in condizione di equilibrio di attività. Lo strumento può essere usato in differenti modalità. Utilizzando la modalità di misura "Sniff", ad esempio, lo strumento misura ^{222}Rn e ^{220}Rn tramite il solo decadimento diretto in ^{218}Po e ^{216}Po rispettivamente, ignorando le emissioni α dei

decadimenti successivi (con maggiori tempi di dimezzamento): questa modalità permette letture più rapide. Infatti, i tempi di risposta dello strumento sono funzione del tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio di attività tra ^{222}Rn e ^{218}Po , equivalente a circa 15 minuti. L'equilibrio tra ^{220}Rn e ^{216}Po è molto più rapido ed è raggiunto in meno di un minuto (56 secondi). La modalità "Normal", includendo l'analisi di altri isotopi, aumenta il livello di precisione delle misure (errore minore), ma necessita di maggiori tempi di risposta. Il RAD7 è in grado di effettuare un monitoraggio in continuo delle concentrazioni di attività, con la possibilità di suddividere una misura in più intervalli di conteggio (cicli), dei quali si può impostare la durata. In questo lavoro di dottorato il settaggio dello strumento è stato impostato per il conteggio di 5 cicli, ognuno della durata di 5 minuti. Alla fine di ogni ciclo, viene fornito il relativo valore di concentrazione. Nella figura 3.4 vengono evidenziati in rosso i 5

cicli impostati, in verde le concentrazioni di radon e thoron relative alla fine di ogni ciclo e in blu il tempo trascorso tra un ciclo e quello successivo.

Lo strumento è fornito di una pompa aspirante che permette di far fluire l'aria dai pori del suolo all'interno del sistema di misura, fino alla cella del rivelatore. Effettuando una misura in continuo, a partire dall'istante iniziale con ^{218}Po assente all'interno del sistema, la concentrazione di attività aumenta fino a raggiungere il valore all'equilibrio con il ^{222}Rn , corrispondente alla concentrazione del gas presente nel suolo. La curva di crescita è definita dall'equazione:

$$C_t = C_{\text{EQ}} * (1 - e^{-\lambda t})$$

Dove, C_t è la concentrazione di attività misurata al tempo t , C_{EQ} è la concentrazione all'equilibrio corrispondente alla concentrazione del suolo, e λ è la costante di decadimento del ^{218}Po .

La misura consiste in un tempo minimo di 15/20 minuti, in quanto il radonometro registra ogni 5 minuti le particelle alfa emesse dal decadimento del ^{218}Po e del ^{216}Po e dei loro figli, e soltanto dalla terza lettura si può considerare attendibile il valore registrato dallo strumento. Infatti, dalla figura 10, ottenuta con dati sperimentali, si può notare come la curva di crescita della concentrazione del ^{222}Rn , con cicli di misurazione della durata di 5 minuti, raggiunga l'equilibrio di attività dopo i 20 minuti.

Il RAD7 esprime i valori di radon e thoron in termini di disintegrazioni per secondo per unità di volume (Bq/m^3). Opera in un range di rilevanza della concentrazione di attività compreso tra $4 \div 400000 \text{ Bq}/\text{m}^3$; anche se le misure sono considerate attendibili dai $500 \text{ Bq}/\text{m}^3$. Lo strumento fornisce, durante la misura, il valore della temperatura e umidità relativa dell'aria nella cella interna in cui è alloggiato il rivelatore, e la corretta risposta dello strumento è garantita dal mantenimento del livello di umidità al di sotto del 10% impiegando sostanze essiccanti (drierite). Questa sostanza solida granulata, a base di solfato di calcio anidro, (CaSO_4) ha la capacità di assorbire umidità fino a idratarsi completamente, trasformandosi in gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La drierite riduce l'umidità relativa dell'aria all'interno del radonometro (la molecola d'acqua subisce polarizzazione e tende ad essere attratta sulla superficie del rivelatore, con conseguente riduzione dell'efficienza e sottostima del radon).

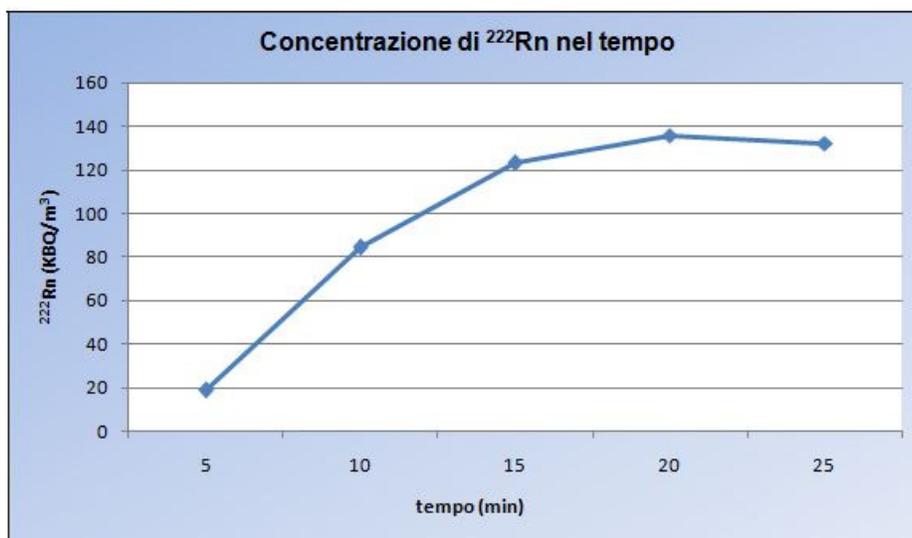


FIGURA 3.4 – Curva di crescita sperimentale della concentrazione di attività del ²²²Rn all'interno del radonometro.

I dati di radon e thoron acquisiti con il radonometro RAD7 necessitano di opportuni procedimenti di elaborazione per ottenere il dato di interesse. Il procedimento prevede l'utilizzo del valore medio ovvero la media aritmetica di ²²²Rn degli ultimi due cicli di misura i cui valori presentino una deviazione standard inferiore al 10% rispetto al valore più alto.

Discorso diverso viene fatto per il thoron e la sua attività di equilibrio con il ²¹⁶Po che si raggiunge in meno di un minuto (55,6 secondi). Il calcolo della concentrazione di ²²⁰Rn si effettua mediando i quattro cicli di misura.

È necessario tener in considerazione il fatto che il volume d'aria da analizzare deve essere trasportato dai pori del suolo fino in superficie, per arrivare poi alla cella interna al radonometro e che quindi tale trasporto necessita di un certo intervallo temporale. Questo è un fattore molto importante in quanto la concentrazione di attività del radon e del thoron nel volume di aria diminuisce in conseguenza del decadimento. Questo determina la perdita di radon lungo il percorso dal suolo allo strumento di misura; per valutare tale perdita è fondamentale conoscere il tempo di percorrenza del volume d'aria da analizzare e la velocità con cui decade il radon. Indicando con t il tempo che il gas impiega ad attraversare il sistema, esso può essere calcolato utilizzando la seguente formula:

$$t = \frac{V}{Q}$$

dove, V è il volume totale del sistema, e Q la portata della pompa.

La portata della pompa del RAD7 viene misurata con un flussimetro (Figura 3.5) collegato alla valvola di outlet della strumento.



FIGURA 3.5 - Determinazione della portata della pompa RAD7 attraverso il collegamento del flussimetro alla valvola dell'outlet.

Lo strumento rileva una concentrazione di attività (A_t) al tempo t necessario per trasportare un volume di aria dai pori del suolo alla camera di conteggio. Considerando la concentrazione di attività iniziale (A_o) di thoron, corrispondente a quella presente nel suolo che si vuole misurare, che a sua volta è legata alla concentrazione A_t , dall'equazione del decadimento radioattivo, si ottiene:

$$A_t = A_o * e^{-\lambda t}$$

Esprimendo l'equazione in funzione del parametro che si vuole calcolare, si ottiene:

$$A_o = A_t * e^{\lambda t}$$

Utilizzando la costante di decadimento del ^{220}Rn ($\lambda = 0,0123 \text{ s}^{-1}$) e il tempo calcolato con l'utilizzo del flussimetro, dall'equazione del decadimento radioattivo si può ottenere il coefficiente di correzione da applicare alla concentrazione misurata di attività di ^{220}Rn . Generalmente il fattore di correzione varia in funzione delle caratteristiche di permeabilità dei terreni.

Il calcolo, infine, dell'errore associato ad ogni valore di radon nel suolo fornito, è stato effettuato utilizzando il metodo della propagazione dell'errore, considerando i diversi contributi che determinano l'incertezza del valore. Innanzitutto, lo strumento fornisce per ogni

valore di concentrazione di attività un valore di incertezza 2σ (intervallo di confidenza al 95,45%) derivante da stime di precisione basate su conteggi statistici. Altro contributo all'errore è fornito dal procedimento di elaborazione del dato, che prevede l'utilizzo di un valore derivante da una media aritmetica. Quindi a tale valore medio può essere associata una deviazione standard (σ).

Questa tecnica di campionamento è estremamente veloce (un'operazione completa prevede una durata di circa 15-20 minuti) ed abbastanza comoda per quanto riguarda la strumentazione che è tutta portatile e che, quindi, permette l'investigazione di aree più o meno vaste, con la densità di campionamento voluta, in tempi relativamente brevi.

3.1.2 Metodologia di misurazione dei flussi di esalazione

Le misure di flusso di CO_2 e di CH_4 al suolo (ϕCO_2 e ϕCH_4) sono state eseguite con un metodo speditivo “time 0, a camera di accumulo chiusa” (Norman et al., 1997; Chiodini et al., 1995, 1998, 2000; Rogie et al., 2000; Brombach et al., 2001; Cardellini et al., 2003; Jones et al.,

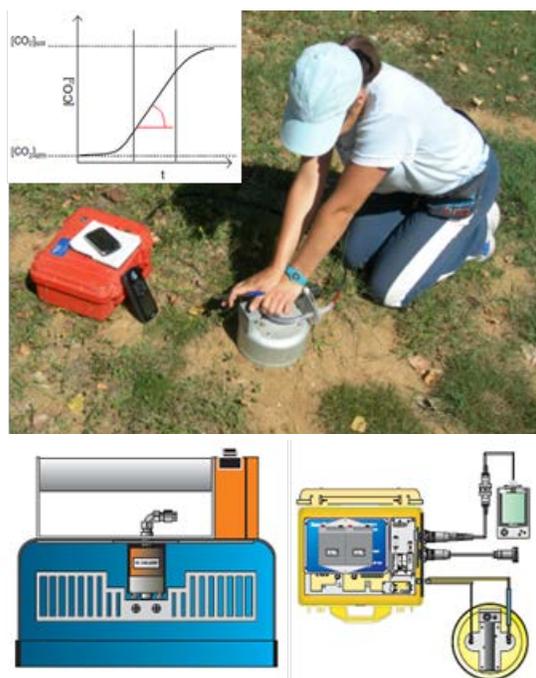


FIGURA 3.6 – Camera d'accumulo utilizzata per effettuare le misure di flusso di CO_2 e CH_4 dal suolo (a); schema interno dello spettrometro (b) e della camera d'accumulo (c).

2005; Quattrocchi et al., 2009; 2011; 2012; Sciarra et al., 2012, 2013; Carapezza et al., 2014; Capaccioni et al., 2015). Nello strumento (Fig. 3.6) viene azionata una ventola posta all'interno della camera d'accumulo, si posiziona la camera sul terreno e si crea una circolazione di aria tra la camera stessa ed un sensore IRGA (Infra-Red Gas Analyzer) esterno, tramite una pompa. L'aumento della concentrazione della CO_2 (o del metano) in funzione del tempo, è proporzionale al flusso di CO_2 (o di metano) moltiplicato per un fattore di calibrazione dato dal volume e dall'area circolare della camera, dalla temperatura e dalla pressione atmosferica. Si calcola così dall'*output* dello strumento (ppm/sec) all'unità fisica (g/m^2 giorno).

Tale metodo assicura una bassa velocità di mixing con atmosfera, un equilibrio di pressione tra l'esterno e l'interno della camera di accumulo, misure in tempo reale di tipo IRGA (con memorizzazione su PDA portatile a batterie). Per misurare il flusso di anidride carbonica è stato utilizzato un sensore portatile Li-COR®, modello LI820, sufficientemente sensibile (limite di detezione 5 g/m²giorno), e per il metano un sensore assemblato dalla West System™ (WS-CH₄-TLD – Tunable Laser Diode) con sensibilità 0.5 moli/m²giorno (8 mg/m²giorno). L'errore, causato dall'interferenza del segnale della H₂O (generato dall'umidità, normalmente eliminata con un essiccante di perclorato di magnesio) è stato valutato minore di 1%.

Il metodo usato è in linea di principio non dipendente dalle proprietà fisiche del suolo e ci permette di ottenere una misura sufficientemente precisa e speditiva (da pochi secondi a 5 minuti) del flusso di CO₂ e CH₄ dal suolo verso l'atmosfera.

I risultati delle misure sono memorizzati in funzione del tempo. L'incremento di concentrazione nel tempo registrato all'interno della scatola, unitamente ad altri parametri quali volume e superficie della scatola, permettono di calcolare il flusso di esalazione della CO₂ dal terreno mediante l'equazione di Hutchinson & Livingstone:

$$F = \frac{(C_1 - C_0)}{T} * \left(\frac{V}{A}\right)$$

dove C₁ = concentrazione di CO₂ o CH₄ alla fine della misura;

C₀ = concentrazione di CO₂ o CH₄ all'inizio della misura;

T = tempo di misura;

V = volume della scatola;

A = area della scatola.

Il prelievo dei campioni di gas presenti nei pori interstiziali del suolo è stato effettuato utilizzando una sonda metallica costituita da un tubo cavo di acciaio, lungo circa 120 cm, con diametro esterno di 6-7 mm ed interno di 4 mm. Questa sonda nell'estremità inferiore è costituita da una punta con innesto a vite per agevolarne la penetrazione nel terreno, e poco al di sopra, una serie di piccoli fori che consentono ai gas l'ingresso all'interno della sonda stessa. Lungo la superficie esterna dell'asta, nella metà superiore, sono saldati due perni d'acciaio tra i quali viene fatto agire a percussione un martello coassiale al tubo al fine di

permettere l'infissione e la successiva estrazione della sonda dal terreno; con questa azione del martello la sonda viene fatta penetrare nel suolo per circa 60 cm.

Dopo aver infilato la sonda nel terreno, la sua parte superiore viene sigillata tramite una valvola in ottone con setto in gomma impermeabile al gas, e per mezzo di una siringa con ago ipodermico da 50 cc provvista di un rubinetto a tenuta, viene aspirata l'aria contenuta nel suolo. Le prime due siringate non vengono utilizzate perché rappresentano l'aria contenuta nella sonda cava; quindi vengono aspirati due campioni da 50 cc di gas, il primo viene iniettato nel contatore a scintillazione per la determinazione in situ del radon, il secondo viene inserito e conservato per le analisi in un apposito campionatore.

I campionatori sono costituiti da un cilindro di acciaio e da una valvola a tenuta di gas, ed al loro interno è presente un vuoto di circa 0.01 mbar, realizzato precedentemente in laboratorio tramite una pompa rotativa.

Questa tecnica di campionamento è veloce e pratica, una misura completa richiede circa 15 minuti, e l'attrezzatura è tutta portatile, quindi permette di attuare la densità di campionamento prescelta, anche in aree vaste, in tempi brevi.

La prospezione dei gas è stata eseguita distribuendo i punti di campionamento in maniera uniforme, dando maggior peso alla densità di campionamento piuttosto che alla regolarità della griglia di partenza, così da evitare che nella fase di elaborazione grafica dei dati, atta a trovare gli allineamenti di valori anomali, ci siano dei risultati falsati dalla presenza di un reticolo regolare di campioni. La densità applicata in questo campionamento è stata di 20 campioni/Kmq.

Per evitare l'inquinamento del campione da parte dell'aria, specie nei terreni incoerenti, è necessario evitare di campionare nei campi arati, soprattutto se da poco tempo ed in profondità, o perlomeno cercare di conficcare la sonda fino a raggiungere la porzione di suolo indisturbata; è meglio evitare anche i materiali di riporto ed i fianchi scoscesi.

3.1.3 Metodologia di campionamento del gas libero

La tecnica di campionamento del gas libero consiste nel prelevare e stoccare i gas che fuoriescono naturalmente dai coni tramite un imbuto, che viene collegato ad un campionatore di vetro a doppio rubinetto (Figura 3.7).



FIGURA 3.7 – Immagine della tecnica utilizzata nel campionamento del gas libero sulle emissioni gassose.

L'imbutto viene posto sul punto di emissione in superficie del gas, e viene collegato tramite un tubo in silicone al campionatore in vetro, il quale a sua volta è connesso ad un altro tubo che viene immerso in acqua. Il passaggio del gas attraverso il sistema produce il gorgogliamento dell'acqua (tipico dell'emissione di gas dal sottosuolo) attraverso cui è possibile quantificare il flusso di gas e controllare che il sistema sia chiuso. Dopo aver verificato che ci sia un flusso tra il gas che fuoriesce dal suolo ed il sistema di estrazione del gas, il sistema viene chiuso ed il gas viene intrappolato nel campionatore di vetro per le successive analisi gascromatografiche e isotopiche.

Le analisi isotopiche ($\delta^{13}\text{C-TDIC}$, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$, $\delta^{13}\text{C-CH}_4$, $\delta^{18}\text{O}$, δD , $^3\text{He}/^4\text{He}$) sono state effettuate in spettrometria presso laboratori esterni (Iso4 e IsoTech) e presso le sezioni dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV) di Palermo e di Roma.

3.1.4 Metodologia di indagine di tomografia di resistività elettrica (ERT)

La tomografia elettrica trova numerose applicazioni in campo geologico-strutturale nel fornire utili indicazioni sulla presenza di strutture sepolte (faglie) e sulla loro localizzazione e modellazione dal punto di vista geofisico (in questo caso elettrico), quali elementi fondamentali per orientare eventuali trincee di verifica per la caratterizzazione dell'elemento

tettonico. La tomografia elettrica consente di mettere in evidenza contrasti di resistività elettrica esistenti tra i diversi terreni attraversati. La resistività è una grandezza fisica – misurata in Ωm (ohm per metro) – posseduta dai materiali che indica la resistenza incontrata dalla corrente elettrica nell’attraversarli. Tali differenze possono derivare da variazioni litologiche, da un differente grado di compattazione, di porosità o di contenuto in acqua del sottosuolo. La misura avviene attraverso l’immissione di una corrente elettrica nel sottosuolo tramite una coppia di elettrodi infissi sulla superficie, la quale determina una differenza di potenziale rilevata ai capi di una seconda coppia di elettrodi, anch’essi in contatto diretto con il suolo. I valori di corrente circolante e quelli di potenziale conseguenti vengono misurati e memorizzati da una centralina. Nella tomografia elettrica l’indagine viene effettuata con dispositivi multi-elettrodo, cioè utilizzando un set di elettrodi distribuiti lungo profili lineari sul terreno, che consente l’acquisizione di un elevato numero di misure. Un programma di acquisizione preimpostato sullo strumento gestisce in maniera automatica la procedura di acquisizione dati. La realizzazione di una tomografia elettrica consiste sostanzialmente in due fasi: in una prima fase di acquisizione dei dati di resistività apparente (che costituiscono una pseudo-sezione di resistività); una successiva fase di inversione dei dati per ottenere i valori di resistività reale del terreno. Il valore misurato dallo strumento, infatti, si definisce apparente poiché dipende dalle caratteristiche elettriche dei vari strati attraversati dalla corrente, dai loro spessori e da un fattore geometrico (k) determinato dal tipo di configurazione elettrodica impiegata per l’acquisizione. La profondità di indagine dipende dalla lunghezza del profilo realizzato, con un rapporto profondità/lunghezza totale stendimento di circa 1/6. La risoluzione spaziale del metodo dipende molto dalla spaziatura utilizzata per l’acquisizione dei dati. Di conseguenza, per apprezzare variazioni di resistività nella porzione più superficiale del terreno è necessario utilizzare una spaziatura elettrodica piccola (1\2 m). Al contrario, per ottenere informazioni più profonde si adottano spaziature tra gli elettrodi di 5 m o superiori, in funzione della profondità di investigazione che si vuole raggiungere.

Le configurazioni elettrodiche maggiormente utilizzate per le misure di tomografia elettrica sono Wenner-Schlumberger e dipolo-dipolo. Gli elettrodi di corrente e di potenziale sono opportunamente schematizzati in maniera tale che la corrente viene immessa in due elettrodi A-B (per l’appunto elettrodi di corrente) mentre la misura della differenza di potenziale, generata al passaggio della corrente nel terreno, viene effettuata da un’altra coppia di elettrodi M-N (elettrodi di potenziale). La distanza tra gli elettrodi di corrente e di potenziale cambia a seconda della configurazione elettrodica (array) che viene utilizzata in campagna per

l'acquisizione dei dati di resistività. Ad esempio, nella configurazione Wenner-Schlumberger lo schema d'acquisizione è dato da un quadripolo composto da una sequenza di elettrodi di corrente e di potenziale del tipo A M N B, dove la distanza tra gli elettrodi A-M e N-B risulta essere un multiplo n della distanza degli elettrodi di corrente A e B. Questo metodo risulta essere particolarmente sensibile alle variazioni di resistività lungo la verticale al di sotto del centro dello stendimento e un po' meno sensibile alle variazioni di resistività laterali qualora i contrasti di resistività dei terreni attraversati non siano molto marcati). Esso, pertanto, risulta essere adeguato nel caso si vogliano individuare strutture orizzontali (ad esempio stratificazioni) sia le strutture verticali (ad esempio una faglia). Nella disposizione dipolo-dipolo, infine, il potenziale elettrico è misurato al di fuori della linea ideale che congiunge gli elettrodi di corrente: lo schema del quadripolo è dunque A B M N. Questo assetto è particolarmente sensibile alle strutture verticali, ma poco adatto all'indagine stratigrafica orizzontale: per questa ragione può essere particolarmente efficace in contesti geologici il cui obiettivo spesso è quello di evidenziare strutture tettoniche (faglie) che provocano forti discontinuità orizzontali di resistività nel sottosuolo.

I dati acquisiti sono stati elaborati mediante il software Res2Dinv che utilizza il metodo di inversione dei minimi quadrati. L'acquisizione di profili geoelettrici lungo singole linee, utilizzando quindi una modellazione 2D, comporta l'implicita assunzione che la resistività del terreno rimanga costante nelle direzioni ortogonali e che le sue variazioni avvengano soltanto lungo il profilo e con la profondità. Nella realtà la corrente scorre nelle tre dimensioni e le variazioni laterali non possono essere totalmente definite dalla tomografia 2D, mentre queste possono influenzare il pattern elettro-stratigrafico della sezione Roma2 dell'INGV.

L'obiettivo delle indagini di tomografia elettrica è la ricostruzione di modelli della resistività elettrica del sottosuolo attraverso un processo di inversione dei dati di resistività apparente misurati in campagna dallo strumento (georesistivimetro). Si definiscono geometrie, profondità e variazioni degli elettrostrati interpretabili principalmente come litologie, variazioni litologiche, di contenuto dei fluidi elettrolitici in esse contenuti e di discontinuità strutturali. L'interpretazione di tali modelli va condotta con prudenza, analizzando e vincolando il modello ottenuto con il contesto geologico in studio. Oltre alle inevitabili anisotropie e disomogeneità del terreno che impediscono una ricostruzione univoca in un modello bidimensionale del sottosuolo, la resistività dipende da diversi fattori quali porosità, presenza di fluidi, composizione mineralogica, grado di fratturazione, grado di saturazione, nonché presenza di sostanze organiche etc.

In generale la resistività elettrica è il parametro geofisico con il più ampio campo di variazione e il suo valore può cambiare di diversi ordini di grandezza anche all'interno delle singole classi di rocce e terreni al variare dei parametri prima menzionati. Ad esempio i sedimenti non consolidati generalmente hanno resistività inferiore rispetto alle rocce, tuttavia, proprio perché poco consolidati, risulta difficile stimare il valore della loro resistività, che dipende dalla porosità e dal contenuto in argilla. I terreni argillosi possiedono comunemente valori di resistività inferiori a quelli dei terreni sabbiosi. Il contenuto idrico, infine, ricopre un ruolo importante nella variazione della resistività del terreno, provocando normalmente un abbassamento della resistività media. Alla luce di queste considerazioni del tutto generali, è evidente che non esiste una corrispondenza biunivoca tra valore di resistività del modello e materiale presente nel sottosuolo. Di conseguenza, solo una interpretazione che tenga conto delle caratteristiche geologiche e fisiche del sito investigato permette di orientarsi all'interno della variabilità dei valori di resistività riscontrati nel modello.

La strumentazione utilizzata per eseguire gli approfondimenti ERT sono i seguenti:

- syscal pro multicanale a 72 elettrodi, con il quale sono stati effettuati tutti gli stendimenti con un passo di 5m;
- syscal pro multicanale a 72 elettrodi, con il quale sono stati effettuati gli stendimenti con un passo di 2m;
- syscal R2 monocanale, con il quale abbiamo acquisito uno stendimento con passo di 10m.

In tutti gli stendimenti che sono stati eseguiti a Medolla, l'acquisizione è avvenuta utilizzando come configurazioni elettrodiche sia la Wenner-Schlumberger che dipolo-dipolo.

3.1.5 Metodologia di monitoraggio di temperatura

Il monitoraggio in continuo dei valori di temperatura in pozzo è stato effettuato per mezzo di un data logger di temperatura (TG-4100 - Tinytag Aquatic 2). Tale sensore può essere immerso fino ad una profondità di 500 metri per lunghi periodi, e funziona in un range di temperatura che varia da -40 a + 70 ° C.

3.2 Metodologie analitiche ed elaborazione dati

3.2.1 Gascromatografia

I campioni collezionati in campagna sono stati successivamente analizzati in laboratorio tramite tecniche gascromatografiche.

La gascromatografia è un metodo analitico largamente utilizzato per la separazione, l'identificazione e la determinazione quantitativa dei componenti di miscele complesse. Tale metodo impiega un gas come fase mobile detto gas carrier o gas di trasporto e sfrutta le diverse affinità delle molecole nei confronti di due diverse fasi: la fase stazionaria e la fase mobile. La fase stazionaria è detta fase fissa (solido, liquido), la fase mobile (gas, liquido) si muove con continuità a contatto con la fase stazionaria. A seconda della fase stazionaria si parla di cromatografia gas solido (GSC) e gas liquido (GLC).

La gascromatografia viene utilizzata:

- per l'analisi qualitativa e quantitativa di miscele e per controlli di purezza;
- per separazioni di miscele di sostanze.

L'analisi qualitativa, è un'analisi che può essere fatta in base ai diversi valori dei tempi di ritenzione (RT) delle varie sostanze e rappresenta il tempo intercorso tra l'introduzione del campione in colonna e la sua uscita (ascissa del punto massimo del picco). Il RT dipende dal tipo di fase stazionaria, dalla lunghezza della colonna, dalla pressione del gas e dalla temperatura del forno.

Tuttavia essendo i RT strettamente dipendenti dalle caratteristiche dello strumento la determinazione si esegue per confronto con un campione di riferimento. Lo standard può essere esterno, un componente della miscela incognita, oppure inserito artificialmente.

Poiché i tempi di ritenzione sono particolarmente influenzabili dalle condizioni sperimentali, il riconoscimento di una sostanza incognita (x) viene generalmente effettuato determinando il suo tempo di ritenzione relativo ad una sostanza introdotta come standard all'interno del miscuglio. La ritenzione relativa di due sostanze (RT_X/RT_S) per una determinata fase stazionaria dipenderà dalla temperatura e dalla pressione della colonna, che per una riproducibilità di dati deve essere perciò mantenuta rigorosamente costante.

Per quanto riguarda le determinazioni quantitative si ottengono misurando i rapporti delle aree dei vari picchi rispetto all'area del picco di una sostanza aggiunta alla miscela in quantità nota.

Come standard interno si usa una sostanza che abbia un tipo di risposta, nelle condizioni operative, molto simile a quello della sostanza di cui si vuole fare una determinazione quantitativa, con il tempo di ritenzione evidentemente diverso.

Si prepara una quantità pesata di standard e si aggiunge alla soluzione contenente la sostanza a concentrazione incognita. Facendo una serie di misure si costruisce la corrispondente curva di taratura, riportando negli assi cartesiani i rapporti fra aree e concentrazioni.

Operando in questo modo ogni misura sarà indipendente dal volume prelevato in quanto si considerano rapporti fra le aree dei picchi cromatografici quindi i rapporti di concentrazioni.

Nel gascromatografo il campione viene fatto migrare attraverso la colonna con la tecnica dell'*analisi per eluizione*; attraverso una colonna riempita di fase stazionaria, viene fatta fluire in continuazione una corrente di gas eluente detto anche gas di trasporto (carrier gas). Il campione da analizzare è introdotto direttamente allo stato gassoso nella corrente dell'eluente ed inizia così il suo percorso nella colonna stessa.

Ogni componente del campione introdotto si distribuisce in modo caratteristico fra la fase gassosa mobile e la fase stazionaria in quanto, generalmente, la forza con la quale quest'ultima fase tende a trattenere i vari componenti è di intensità variabile. Ne risulta che i componenti del campione introdotto percorreranno la colonna in tempi diversi ed usciranno separatamente.

Le forze di rallentamento da parte della fase stazionaria, sono dovute a fenomeni di adsorbimento o di solubilità, quindi la concentrazione del componente nel gas diluente sarà funzione della sua isoterma di adsorbimento o ripartizione. La linearità dell'isoterma di adsorbimento del campione determina la simmetria delle curve ottenute.

Generalmente qualsiasi tipo di gas può essere utilizzato come gas eluente in quanto lo scopo principale di questo elemento è quello di trascinare i componenti della miscela da analizzare lungo la colonna. Una scelta del gas di trasporto è però necessaria in funzione del tipo di rivelatore che viene impiegato.

Con i rivelatori a conducibilità termica, come quelli utilizzati nel nostro strumento, è indispensabile che il gas di trasporto abbia una conducibilità termica molto differente da quella dei componenti la miscela in esame.

Ideale a questo scopo risulta essere l'elio, la cui conducibilità termica è in media 6 volte superiore a quella dei gas analizzati.

In linea generale, un sistema gascromatografico è costituito da:

- sorgente di gas di trasporto (bombola di gas carrier);
- iniettori;

- colonne gascromatografiche;
- rivelatore (detector);
- registratore (software di acquisizione).

Il gas di trasporto rappresenta la fase mobile della colonna, e può essere: elio, azoto, idrogeno, argon. Per il presente lavoro è stato utilizzato l'argon come gas carrier.

Le caratteristiche principali del gas carrier sono: la purezza, la scarsa reattività e la capacità di separazione.

Il sistema di iniezione è costituito da un iniettore, ossia da un dispositivo posto immediatamente prima della colonna che consente l'immissione dei campioni nelle colonne e la loro vaporizzazione. Gli iniettori prevedono quindi un sistema di riscaldamento elettrico termostatico del gas carrier che veicola in colonna i vapori dei componenti la miscela, a loro volta gassificati nel corpo dell'iniettore. I tipi di iniettori sono diversi a seconda dei campioni da iniettare (gassosi o liquidi) e del tipo di colonna (impaccata o capillare).

In entrambe le tecniche gascromatografiche, le colonne utilizzate possono essere di due tipi:

- a) colonne impaccate: le prime ad essere utilizzate ancora attorno agli anni cinquanta;
- b) colonne capillari: sono le più recenti e anche le più differenziate come struttura.

La più classica delle colonne impaccate ha una lunghezza di 1-2 metri ed un diametro interno nell'ordine di 4-6 millimetri. Proprio per le sue notevoli dimensioni, essa è sempre avvolta a spirale, con l'unico scopo di ridurre il suo ingombro. Il materiale più comunemente usato per la costruzione di colonne di tipo impaccato è l'acciaio inossidabile ma per sostanze molto reattive si preferisce l'uso di colonne in vetro. Anche il rame trova ancora un certo impiego ma limitato solamente a sostanze poco reattive quali possono essere gli idrocarburi. La colonna viene riempita con la fase stazionaria che può essere solida (cromatografia di adsorbimento) e liquida (il materiale solido funge da supporto e la fase liquida è adsorbita).

Le colonne capillari sono sicuramente le più diffuse, la loro lunghezza è nell'ordine della decina di metri, (non mancano tuttavia colonne che arrivano anche ai 100 metri) il diametro si riduce a qualche decimo di millimetro.

Ovviamente anche in questo caso si ritrovano avvolte in folte spirali su di un telaio di protezione. Il materiale più usato è il vetro o la silice fusa, se ne rintracciano però anche di rame e di acciaio inox. Grazie alla loro particolare struttura e lunghezza, esse consentono una più efficiente separazione dei componenti della miscela. Le colonne capillari sono cave

all'interno e la fase stazionaria è sempre liquida. Esistono vari tipi di colonne capillari, in relazione al diametro ed al modo in cui viene eseguito il riempimento. Nelle colonne di diametro inferiore (da 0,25 a 0,30 mm) il liquido di ripartizione viene posto direttamente all'interno sotto forma di un sottilissimo micro-velo aderente alle pareti della colonna. Questo tipo di colonna viene identificata dalla sigla WCOT (Wallcoated open tubular). In quelle a diametro maggiore (da 0,4 a 0,8 mm) oltre alla soluzione sopra citata si ritrovano in commercio colonne in cui la deposizione del liquido di ripartizione ha luogo su di uno strato di materiale poroso che riveste le pareti interne della colonna, sono chiamate SCOT (support coated open tubular). In relazione al diametro interno le colonne capillari si classificano in Narrow bore (0,25 mm), Wide bore (0,53 mm) e Mega bore (0,80 mm).

Poiché in gascromatografia la fase mobile è un gas, l'uso di colonne impaccate molto lunghe, per aumentarne l'efficienza, comporta una notevole caduta di pressione che va a incidere sui tempi di ritenzione. Il primo vantaggio che presentano le colonne capillari è che, pur avendo un diametro interno minore, offrono appunto al gas un canale di passaggio molto più grande.

Questa caratteristica costruttiva incide sulla "permeabilità" di una colonna capillare ovvero sulla sua capacità di essere attraversata dal gas senza che esso subisca una sensibile caduta. Ciò consente una lunghezza molto più marcata per una capillare che, unita ad altri fattori, ne fa aumentare l'efficienza.

Il rivelatore (o detector) è un dispositivo posto subito dopo il termine della colonna con la funzione di indicare la presenza del componente all'uscita della colonna, e di fornire la misura della concentrazione di esso nel gas di trasporto. Ogni rivelatore traduce in un segnale elettrico (espresso in mV o μ V), la presenza di una sostanza.

Il segnale elettrico, che può essere proporzionale alla concentrazione del componente rivelato o alla sua massa, viene trasformato generalmente in un grafico (gas - cromatogramma).

Essi possono dividersi in universali e selettivi a seconda che riescano a rivelare tutti i tipi di composti (o quasi tutti) o solo alcuni ben determinati. Si dividono poi in distruttivi e non distruttivi a seconda che il sistema di rivelazione distrugga il composto segnalato al suo passaggio o lo lasci intatto e quindi si può recuperare.

Le prestazioni di un rivelatore possono essere valutate attraverso tre parametri:

- sensibilità
- intervallo di linearità
- limite di rivelabilità

La sensibilità di un rivelatore è definita dalla pendenza (coefficiente angolare) della retta che dà l'andamento del segnale elettrico (SE) in funzione delle quantità di sostanze che passano.

L'intervallo di linearità è l'intervallo di quantità di un certo analita entro cui si hanno segnali elettrici perfettamente proporzionali alle quantità stesse.

Ad ogni segnale elettrico amplificato è associato sempre un "rumore di fondo" più o meno ampio. E' stato stabilito per convenzione, che il minimo segnale elettrico rivelabile è quello la cui intensità risulta almeno doppia rispetto al rumore di fondo (noise N). Il rumore di fondo è la fluttuazione del segnale che si ha quando nel gas di trasporto non si ha alcuna sostanza (è di origine elettrica o dovuto a impurezza del gas di trasporto).

Il limite di rivelabilità di un componente può essere definito come la minima quantità di quel componente che origina nel rivelatore un segnale elettrico di intensità almeno doppia rispetto al rumore di fondo

I rivelatori più comunemente impiegati in gascromatografia sono:

- a) rivelatore a termo-conducibilità TCD (thermal conductivity detector);
- b) rivelatore a ionizzazione di fiamma FID (flame ionisation detector);
- c) rivelatore a cattura di elettroni ECD (electron capture detector).

Il TCD è un rivelatore universale non distruttivo. In esso vi sono due filamenti all'interno di due microcamere ricavate in un blocco metallico termostato all'interno della camera colonne. Attraverso esse fluiscono i gas a monte e a valle della colonna cromatografica.

I due filamenti costituiscono due rami di un ponte Wheatstone che viene equilibrato agendo su una resistenza variabile ($I = 0$). I gas, fluendo attraverso le microcamere, asportano calore dai filamenti. Quando in entrambe circola il gas carrier, la temperatura dei due filamenti è la stessa e attraverso il ponte circola un minimo di corrente. Quando invece esce dalla colonna un componente diverso dal carrier, cambia la conducibilità termica del gas che passa attraverso il secondo filamento, cambia la sua temperatura e quindi la sua resistenza elettrica. Il ponte si squilibra e circola una corrente che provoca la riproduzione di un picco da parte del registratore. Passato il componente, con il ritorno del solo carrier si torna alla situazione di equilibrio iniziale. Il TCD presenta un intervallo di linearità dell'ordine di 10^4 mentre i valori medi del Limite di Rilevabilità non vanno oltre i 10^{-6} g/ml carrier (ossia > 1 ppm). I TCD necessitano di un carrier ad elevata conducibilità termica H_2 e He. Questa caratteristica dei gas è legata ai loro pesi molecolari. Infatti, a valori di pesi molecolari minori corrispondono valori più elevati di conducibilità termica. Si usano pertanto, per questo rivelatore, come carrier.

Il FID, è un detector quasi universale e distruttivo. Si basa sulle capacità di ionizzazione delle sostanze uscenti dalla colonna da parte di una micro-fiamma alimentata da H₂ e aria purissima (compressa in bombola) come comburente. Tra il micro-bruciatore e un conduttore cilindrico posto al di sopra della fiamma, è applicata una tensione di circa 300 V. Quando dalla colonna esce solo carrier e tracce di fase stazionaria, tra i due elettrodi circolerà una corrente minima di fondo, in quanto il gas carrier avrà un potenziale di ionizzazione piuttosto alto per le capacità di ionizzazione della micro-fiamma. Poiché tutti i composti organici hanno valori di potenziale di ionizzazione minore di 11-12 eV, quando dalla colonna uscirà un qualunque componente organico, questo si ionizzerà e quindi circolerà una corrente proporzionale alla quantità di esso. Tutti i composti che hanno potenziali di ionizzazione maggiore di 12eV non verranno rivelati (tutti i gas permanenti quali gas nobili, N₂, O₂SO_x, NO_x, CO, CO₂, H₂O e composti organici come HCHO e HCOOH, non vengono ionizzati e quindi rivelati). Questo rivelatore ha un intervallo di linearità ampio (10⁷) e limiti di rivelabilità medi intorno a 10⁻⁹ g/ml di carrier.

L'ECD è un rivelatore selettivo e non distruttivo. Si basa sulla proprietà di isotopi radioattivi come il ⁶³Ni di emettere particelle β- (elettroni veloci ad elevata energia). All'interno del rivelatore c'è una microcamera rivestita di un foglio di ⁶³Ni; attraverso essa passano i gas in uscita dalla colonna. La parete della microcamera è collegata al polo negativo di un alimentatore mentre in prossimità dell'uscita dei gas dalla microcamera c'è un anodo centrale. Tra i due elettrodi viene applicata una tensione variabile da 1 a 30 V. Quando passa il solo carrier le sue molecole vengono ionizzate dando origine ad elettroni secondari lenti.

Mentre gli elettroni primari non vengono catturati dall'elettrodo, gli elettroni lenti vanno sull'anodo creando una corrente di fondo alta. Se dalla colonna esce una sostanza dotata di buona affinità elettronica questa cattura gli elettroni lenti. Rispetto alle condizioni di passaggio del solo carrier si verifica quindi una diminuzione più o meno accentuata della corrente di fondo. Questo rivelatore è pertanto molto sensibile con sostanze elettro-affini come gli alogeno-derivati (pesticidi alogenati). Ha un intervallo di linearità non ampio (10³ - 10⁴) mentre il limite medio di rivelabilità per sostanze elettro-affini arriva anche a 10⁻¹² - 10⁻¹³ g/ml di carrier.

Il rivelatore a conducibilità utilizzato è costituito da resistenze montate in un blocco metallico e lambite dal gas di trasporto. Queste resistenze sono riscaldate mediante il passaggio di

corrente continua e sono collegate fra loro secondo lo schema di un ponte di Wheastone; la disposizione del blocco metallico, è tale che, una resistenza costituente un ramo del ponte di Wheastone è immersa nel gas di trasporto prima dell'ingresso in colonna (ramo di riferimento) e l'altro ramo è immerso nel gas di trasporto (ramo di risposta) all'uscita della colonna stessa. Quando i due rami del ponte sono interessati dallo stesso tipo di gas, cioè quando attraverso la colonna passa solo il gas di trasporto, il sistema è bilanciato e nessun segnale viene inviato al registratore, la cui risposta sarà quindi costituita da una linea diritta parallela allo zero. Quando nella colonna cromatografica viene introdotto un campione, i suoi componenti, uscendo dalla colonna, creeranno una variazione di temperatura nelle resistenze costituenti il ramo di risposta, in quanto la conducibilità termica di questi componenti è differente da quella del *carrier gas*; il sistema quindi si bilancia ed il rivelatore invierà un segnale al registratore che devierà dalla linea di zero e tratterà una curva rappresentante la concentrazione dei vari componenti del gas di trasporto. L'elaborazione dei dati avviene direttamente tramite un *software* interfacciato allo strumento, in grado di visualizzare i segnali e di convertirli in concentrazioni percentuali di ciascun componente. L'analisi procede con immissione di 4 ml di campione. L'elaboratore fornirà i valori reali della concentrazione del componente in esame. Il tracciato che esce dal registratore in una gascromatografia, è il segnale elettrico in funzione del tempo e si presenta come un diagramma a picchi che prende il nome di gascromatogramma (Fig. 3.9). Ogni picco del cromatogramma corrisponde a un componente del campione iniettato, ed è contraddistinto da una abbondanza relativa e da uno specifico valore del tempo di ritenzione.

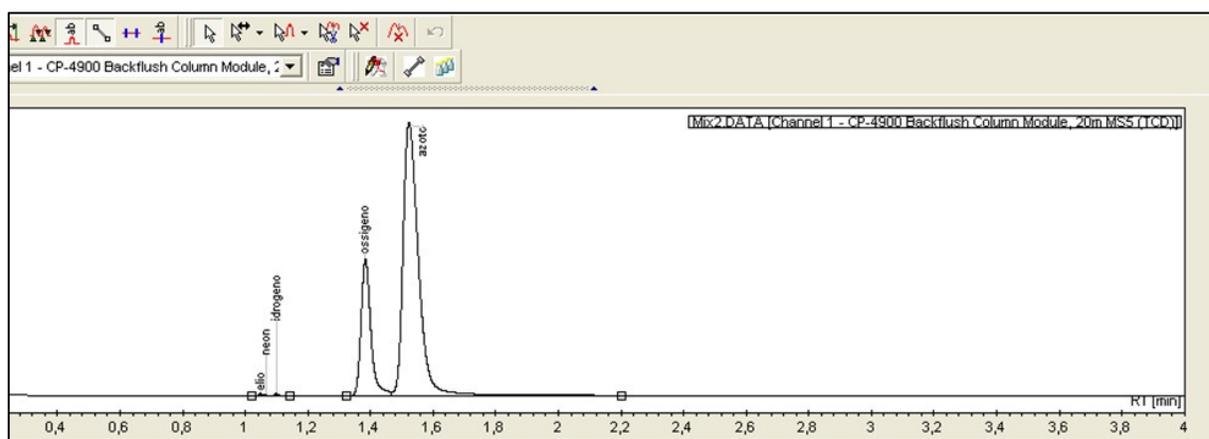


FIGURA 3.9 – Esempio di curva gascromatografica.

In condizioni cromatografiche ideali il picco cromatografico ha la forma di una curva gaussiana. I parametri caratteristici di un picco sono:

- ampiezza del picco: lunghezza del segmento interpolato all'intersezione fra le tangenti ai flessi della gaussiana e la linea di base;
- altezza del picco: rappresenta la distanza tra il punto massimo e la tangente alla linea di base (tratto di cromatogramma dove non viene registrato niente);
- tempo di ritenzione di un certo componente: rappresenta il tempo intercorso tra l'introduzione del campione in colonna e la sua uscita (ascissa del punto di massimo del picco). Il RT dipende dal tipo di fase stazionaria, dalla lunghezza della colonna, dalla pressione del gas e dalla temperatura del forno. Utilizzando lo stesso sistema gascromatografico nelle stesse condizioni di analisi, il tempo di ritenzione rimane una caratteristica costante e indispensabile per l'identificazione di ogni molecola della miscela;
- tempo morto: tempo normale necessario per l'uscita dalla colonna di una sostanza non trattenuta dalla fase stazionaria (di solito il picco di un solvente non trattenuto o il picco dell'aria, nel caso di miscele di liquidi);
- tempo di ritenzione effettivo di un certo componente in colonna (tempo che ogni sostanza impiega per le interazioni con la fase stazionaria).

Le prestazioni di una colonna cromatografica possono essere valutate in base a determinati parametri, tra cui i principali sono la selettività, l'efficienza e la risoluzione.

In particolare, nel presente lavoro lo strumento utilizzato per effettuare le analisi chimiche quantitative dei gas secchi è un micro-GC CP4900 dell'Agilent (Fig. 3.10), e la misura della loro concentrazione nei campioni è stata gestita da un software tramite il confronto con standard di riferimento con conseguente costruzione di curve taratura.

Lo strumento è configurato per l'utilizzo di He o Ar come *carrier gas*, ed è equipaggiato con due colonne capillari che lavorano in serie.

Il Micro-GC CP-4900 è dotato di un rivelatore a



FIGURA 3.10 – Gascromatografo CP4900 utilizzato per effettuare le analisi di laboratorio dei campioni di gas nei suoli e gas libero.

conducibilità termica (TCD). Questo detector corrisponde a differenze di conducibilità termica tra il gas di trasporto e i componenti del campione. In un TCD il segnale generato dal passaggio del gas di trasporto è confrontato con quello di un gas (equivalente) di confronto. Il passaggio dei componenti del campione all'interno del detector provoca uno sbilanciamento del segnale proporzionale alla sua concentrazione.

Al suo interno presenta due differenti tipi di colonne:

1. Colonna Molsieve 5Å avente una lunghezza 20 m, ed è dedicata alla separazione delle seguenti componenti gassose: Elio (He), Neon (Ne), Idrogeno (H₂), Ossido di Carbonio (CO), Azoto (N₂), Ossigeno (O₂) e metano (CH₄). La Colonna Molsieve 5Å è stata settata per la calibrazione e costruzione del metodo di misura con le seguenti caratteristiche:

- a) temperature della colonna: 40°C
- b) tempo d'iniezione: 100 ms
- c) sensitività del detector: media
- d) tempo di campionamento: 30 s
- e) durata dell'analisi: 240 s
- f) pressione della colonna: 200kPa (carrier Argon).

2. Colonna PoraPlot Q (PPU) avente una lunghezza di 10 m, dedicata alla separazione dei seguenti gas: Aria, Metano (CH₄), Anidride Carbonica (CO₂), Acetilene (C₂H₂), Etilene (C₂H₄), Etano (C₂H₆), Acido Solforico (H₂S). La colonna PPU è stata settata, invece, con le seguenti caratteristiche:

- a) temperature della colonna: 40°C
- b) tempo d'iniezione: 100 ms
- c) sensitività del detector: media
- d) tempo di campionamento: 30 s
- e) durata dell'analisi: 240 s
- f) pressione della colonna: 100kPa (carrier Argon).

Il campione viene prelevato dalle bombolette campionatrici ed iniettato nello strumento tramite una pompa, dove viene avviato contemporaneamente alle due colonne. Attraverso le colonne i diversi gas della miscela vengono separati ed inviati in tempi diversi all'analizzatore TCD che risponde, appunto, alle differenze in conducibilità termica fra il *carrier* ed il gas da analizzare.

L'analisi vera e propria, però, è preceduta dalla costruzione di una curva di calibrazione (Fig.3.11); questa si ottiene sottoponendo all'analisi un certo numero di campioni a

concentrazione nota. Si otterrà, in questo modo, una curva di regressione lineare che deve avere un coefficiente di correlazione il più possibile prossimo all'unità. La verifica della "taratura" dello strumento viene effettuata tramite l'ulteriore immissione e lettura di uno standard.

Questa prima fase è necessaria in quanto il calcolo delle concentrazioni dei componenti avviene tramite la tecnica di taratura diretta (Fig. 3.12).

La concentrazione dei campioni viene stabilita sulla base della curva di calibrazione e del metodo costruiti precedentemente, per mezzo di gas standard appositamente analizzati, con concentrazioni delle varie specie variabili fra pochi ppm e il 100% in volume.

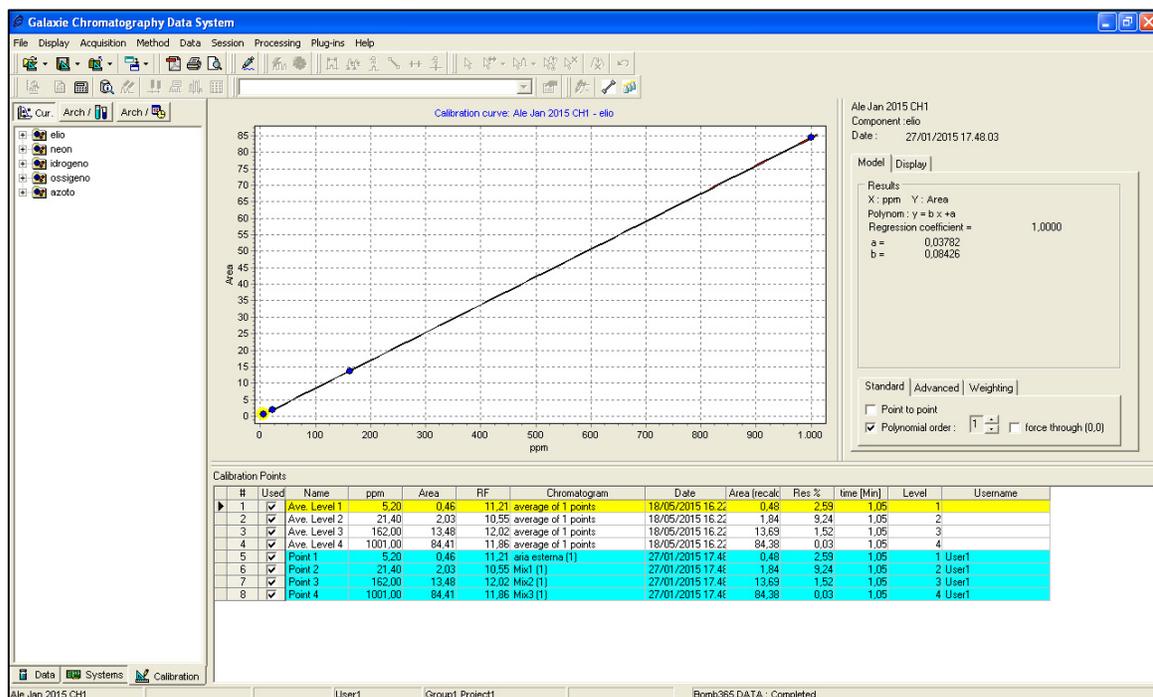


FIGURA 3.11 – Esempio di curva di calibrazione costruita per analizzare i dati di campagna. In questo caso, la figura è relativa alla curva di calibrazione dell'elio.

Le figure 3.11 e 3.12 mostrano un esempio di restituzione del dato elaborato; ad ogni picco presente nel tracciato del gascromatogramma corrisponde una concentrazione dei gas espressa in ppm per i gas più leggeri (elio, neon idrogeno e metano) o in vol.% per i gas più pesanti (ossigeno, anidride carbonica e azoto).

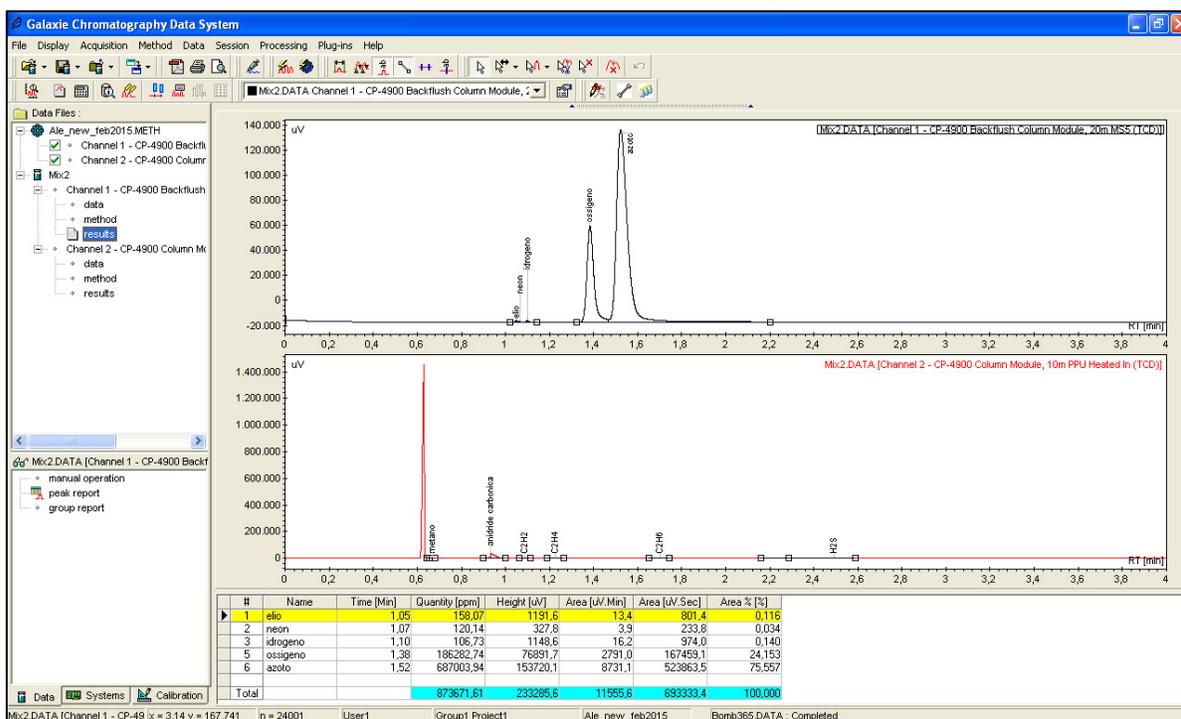


FIGURA 3.12 – Esempio di curva di gascromatografica utilizzata per costruire il metodo utilizzato per elaborare i dati di campagna. La figura mostra entrambi i canali di misura.

3.2.2 Elaborazione statistica dei dati

I dati di campagna ottenuti con le procedure illustrate nei paragrafi precedenti ed analizzati in laboratorio, vengono memorizzati ed elaborati con lo scopo di ottenere rappresentazioni sintetiche di interpretazione immediata.

Tutti i dati geochimici hanno come caratteristica la variabilità, per cui bisogna stabilire se la concentrazione misurata va considerata un'anomalia naturale, o addirittura un *outliers*, o se va considerata come un errore dovuto alle tecniche di campionamento, di analisi oppure alle condizioni di campagna.

Il concetto di anomalia di concentrazione di un gas nel suolo esprime un valore di concentrazione differente da quello dell'aria atmosferica che normalmente permea il suolo stesso; questo perlomeno per una definizione qualitativa, perché per dare all'anomalia un significato "tettonico" ossia il risultato di apporto endogeno, legato ai fenomeni di migrazione di gas dal sottosuolo lungo le discontinuità tettoniche, si devono considerare alcuni aspetti fondamentali la cui corretta valutazione può aiutarci a dare una definizione quantitativa di anomalia. Nella realtà non esiste un metodo certo per stabilire quando un valore può considerarsi ancora nella norma o essere considerato anomalo.

Le misure di concentrazione dei gas nel suolo sono state trattate da un punto di vista statistico, tramite i diagrammi di probabilità cumulata (NPP; Fig. 3.13), per distinguere le diverse popolazioni, secondo il metodo di Sinclair (1974, 1991). Il diagramma normale di probabilità è un diagramma di frequenza cumulata che solitamente è utilizzato per verificare di quanto la distribuzione dei dati si discosta da quella Gaussiana. Viene usato soprattutto per distinguere diversi segmenti o sub-popolazioni, corrispondenti in sostanza a differenti processi di trasporto di geogas verso la superficie (Chiodini et al., 1995, 1998, 2000; Ciotoli et al., 1998, 1999; Rogie et al., 2000; Brombach et al., 2001; Chiodini & Frondini, 2001; Annunziatellis et al., 2003; Cardellini et al., 2003; Voltattorni et al., 2009; Capaccioni et al., 2015; Sciarra et al., 2015a).

In particolare, la curva costruita evidenzia, tramite flessi e/o *gap*, dei segmenti che rappresentano le diverse classi nelle quali i valori dei flussi e delle concentrazioni dei gas del suolo possono essere suddivise rispettivamente in: *background*, anomalie locali, anomalie, forti anomalie e *outliers*. Tali classi di anomalie sono associabili ad un differente mezzo/processo di trasporto a secondo della situazione geologica, idrogeologica e geochemica dell'area in studio.

I dati ottenuti vengono usualmente rappresentati attraverso mappe di localizzazione o mappe a curve di livello. Prima di passare a tale tipo di rappresentazione del dato numerico è necessario stabilire due valori importanti: il tenore di fondo (*background*) e la soglia di anomalia (*threshold*).

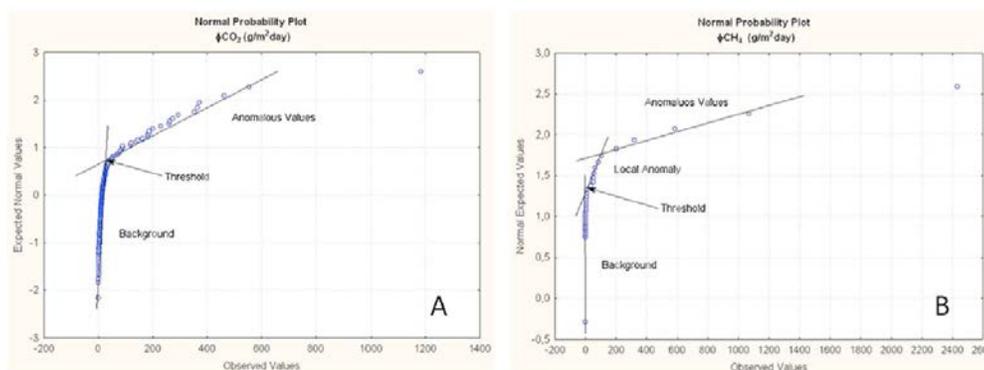


FIGURA 3.13 – Esempio di elaborazione dei grafici di probabilità cumulata.

Il calcolo del valore di soglia dell'anomalia e/o l'individuazione di più popolazioni in un set di dati è un'operazione molto delicata in quanto presuppone una conoscenza generale del comportamento statistico della variabile oggetto di studio, e delle regole chimico-fisiche che

ne generano le variazioni (es. Legge di Fick, Legge di Darcy, etc.). Una distribuzione normale proveniente da una sola popolazione è rappresentata da una linea retta. Qualora esistano più popolazioni essa apparirà come una spezzata in segmenti con diversa derivata.

Dai singoli segmenti delle spezzate che si presentano nei grafici di probabilità cumulata si definiscono: *i*) i valori di *background*; *ii*) le soglie di anomalia (tra due spezzate) ed i *range* dei valori anomali e *iii*) gli *outliers*, spesso associati proprio al sovrapporsi di più processi di trasporto o alla presenza di un sistema di fagliazione/fratturazione e quindi ad una via preferenziale di risalita dei gas. La ricerca degli *outliers* diventa quindi strategica e fondamentale in questo tipo di studio.

Sulla base della classificazione degli NPP dei valori misurati per le concentrazione delle varie specie gassose sono state costruite le mappe ad isoconcentrazione (*contour maps*).

Molto importante è avere una visione esatta della distribuzione e della densità del campionamento. A tale scopo è meglio costruire, prima di tutto, una mappa simbolica che metta in evidenza l'ubicazione geografica dei singoli punti di campionamento (*post map*); in questo lavoro la mappa dei punti indica un prelievo dei campioni eseguito in maniera uniforme.

Se si localizzano sulla mappa dei valori più alti e dei valori più bassi che mettono in evidenza dei *trend* nei dati, allora eseguendo le mappe a curve di livello (*contour maps*) si verifica l'andamento delle isolinee, così da evidenziare le aree racchiuse dalle curve che rappresentano le concentrazioni anomale. Inoltre, la presenza di zone con le isolinee molto ravvicinate sta ad indicare che ci troviamo in presenza di zone con forti gradienti, in quanto se le isolinee sono vicine vuol dire che i valori elevati si trovano vicini a quelli bassi.

In pratica, attraverso il programma Surfer viene costruita una griglia sulla quale sono proiettati i punti di campionamento in maniera regolare secondo i nodi della griglia stessa. Il metodo della griglia adottato è l'algoritmo di *Kriging* che assicura isolinee molto accurate; il metodo di ricerca è il *Normal*, il quale possiede il vantaggio di compensare eventuali campionature distribuite non omogeneamente nell'area investigata. In seguito, sulla griglia si effettua l'operazione di *blanking*, che consiste nel rimuovere i nodi della griglia che non sono supportati da dati effettivamente misurati, creando così un'area geometricamente ben delimitata della zona di campionamento, ed eliminando le parti dove l'estrapolazione del calcolo avrebbe falsato l'andamento delle isolinee. In ogni caso i valori che vengono interpolati tramite il computer hanno una variabilità minore dei valori reali e così le superfici

elaborate si presentano lisce, il tutto per arrivare ad una mappa il più possibile lontana da condizionamenti legati esclusivamente alla quantità di dati presenti, ma il più possibile vicina alla realtà. La *contour map* è costituita da vari componenti, ognuno dei quali è definito dall'andamento delle linee rappresentate; i suoi componenti non sono altro che una rappresentazione bidimensionale di dati tridimensionali, le prime due dimensioni sono le coordinate X e Y, e la terza Z è rappresentata da linee di uguale valore (le linee di contorno della mappa). In alternativa a questo metodo, ai fini di evidenziare zone di particolare interesse o la presenza di *trend*, sono state costruite delle mappe a simboli (*classed post maps*), nelle quali ogni valore è stato sostituito con un simbolo che denota la classe di valori alla quale la misura appartiene, dando un effetto visivo degli allineamenti principali che caratterizzano la zona di studio. Un metodo molto valido per avere una visione più vicina alla realtà è costituito dai *surface plot* che sono delle rappresentazioni tridimensionali della griglia di campionamento; si basano sulla connessione dei valori sull'asse Z lungo le linee delle costanti X e Y. Ad ogni intersezione XY (nodo della griglia), l'altezza del terreno è proporzionata ai valori Z assegnati a questo nodo. I *surface plot* possono mostrare ogni combinazione di linee XY o Z *contour lines*; su questi le linee X corrispondono alle colonne nella griglia e le linee Y corrispondono alle righe. Le linee Z sono *contour lines* che si deducono dalla superficie; il numero delle linee Z sulla *surface plot* dipende dal minimo e massimo valore dei vari *contour level* e dagli intervalli corrispondenti.

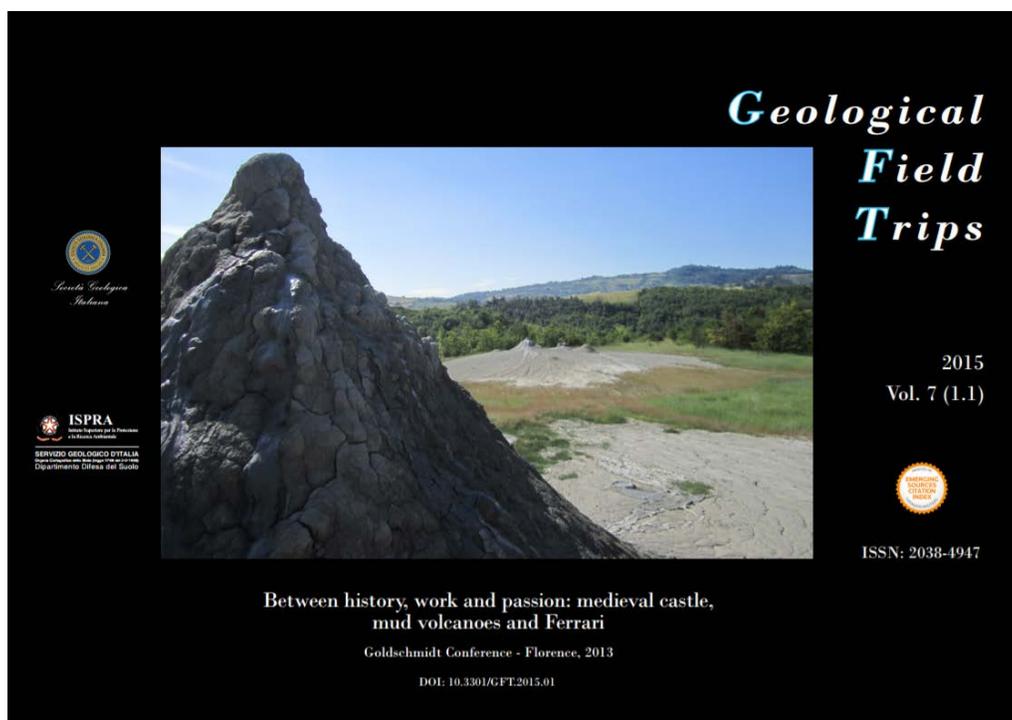
Capitolo IV

4.1 Riserva Naturale delle Salse di Nirano

Nell'ambito degli studi svolti all'interno dell'area totale delle Salse di Nirano (MO) è stata pubblicata la guida geologica del sito (Fig. 4.1) e sono stati effettuati sia il monitoraggio dei flussi di CO₂ e CH₄ che la caratterizzazione geochemica delle componenti gassose.

La guida geologica descrive un percorso a metà tra il fascino dei vulcani di fango, la geologia che ne permette la loro formazione, i racconti che li menzionano già nell'antichità e la storia dei luoghi chi li accolgono, fino ad arrivare all'eccellenza del territorio stesso, la mitica scuderia Ferrari.

La prospezione geochemica è stata svolta nel corso di varie campagne tra maggio-ottobre 2015 e marzo 2016, effettuando 227 misure di flusso di esalazione di anidride carbonica (CO₂) e metano (CH₄) con misure ogni 20 metri, 148 misure di concentrazione del gas nel suolo e 5 campionamenti di fluidi dai coni con emissione più significative. Nei 5 coni campionati sono state eseguite analisi chimiche ed isotopiche delle fasi gassose.



GFT - Geological Field Trips

Periodico semestrale del Servizio Geologico d'Italia - ISPRa e della Società Geologica Italiana
 Geol.F.Trips, Vol.7 No.1.1 (2015), 42 pp., 16 figs. 2 tabs. (DOI 10.3301/GFT.2015.01)

Between history, work and passion: medieval castle, mud volcanoes and Ferrari

Goldschmidt Conference, Fiorano Modenese - 31 August - 1 September, 2013

Alessandra Sciarra¹, Barbara Cantucci¹, Doriano Castaldini², Monia Procesi¹, Marzia Conventi³

¹ Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Sismologia e Tettonofisica, Via di Vigna Murata 605, 00143 Roma
² Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Modena e Reggio Emilia, Modena, Largo S. Eufemia 19, Modena, Italy
³ Ufficio Ambiente, Direzione Riserva Naturale Regionale Salse di Nirano, Viale Vittorio Veneto, 27/a, 41042 Fiorano Modenese, Modena, Italy

Corresponding Author e-mail address: alessandra.sciarra@ingv.it

INDEX

Information

Riassunto4
 Abstract4
 1.1 General and touristic details.....5
 1.2 History of Salse di Nirano mud volcanoes6
 1.3 Behavior rules for visitors within the Salse di Nirano Reserve8

Excursion notes

2.1 Mud volcanoes of the Northern Apennine10
 2.2 Geological setting of the Modena Apennine margin ..12
 2.3 Characteristics of discharged fluids15
 2.4 Earthquakes and mud volcanoes eruptions15
 2.5 Geochemical characteristic of mud volcanoes18

Itinerary

Day 119
 STOP 1.1: "Ca' Tassi" Visitor Centre21
 STOP 1.2: The "High Salsa"22
 STOP 1.3: Pond-shaped mud volcanoes24
 STOP 1.4: The central cone-shaped mud volcano25
 STOP 1.5: The border cone-shaped mud volcano27
 STOP 1.6: The eastern mud volcano complex29
 STOP 1.7: Newly formed pond-shaped mud volcanoes31
 STOP 1.8: Ecomuseum Ca' Rossa32
 STOP 1.9: The badlands32
Day 234
 STOP 2.1: Ferrari Museum35
 STOP 2.2: Spezzano Castle36
 STOP 2.3: Museum Enzo Ferrari's Birthplace37
References39

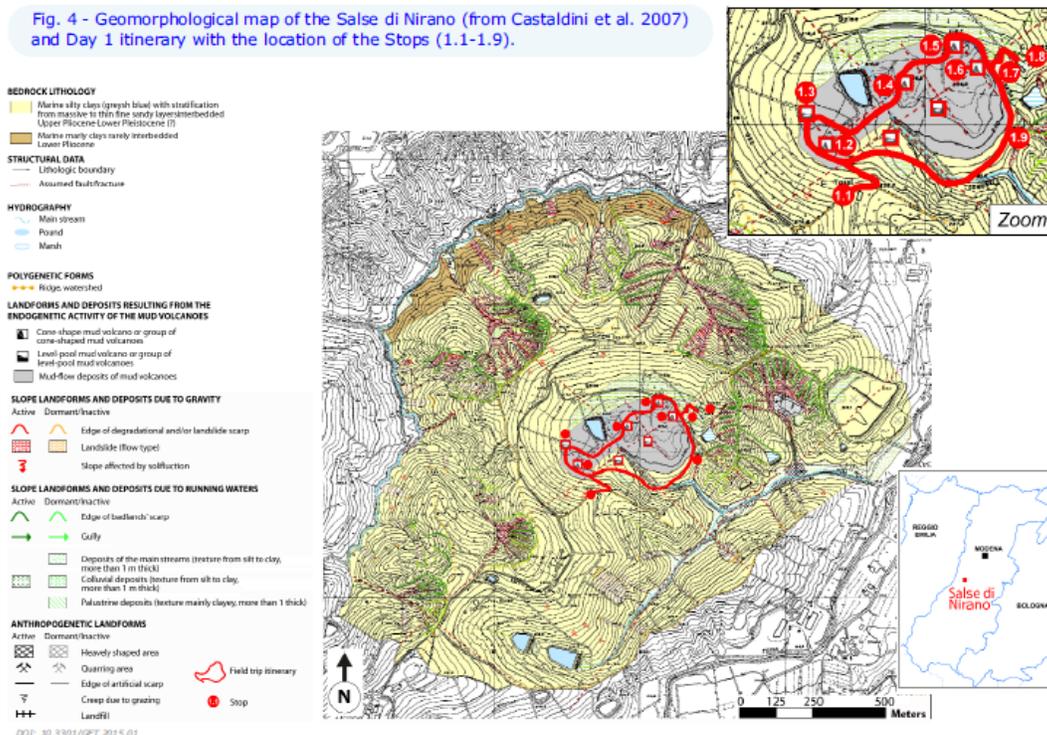
DOI: 10.3301/GFT.2015.01

geological field trips 2015 - 7(1.1)

Index

b

Fig. 4 - Geomorphological map of the Salse di Nirano (from Castaldini et al. 2007) and Day 1 itinerary with the location of the Stops (1.1-1.9).



geological field trips 2015 - 7(1.1)

20

itinerary

c

FIGURA 4.1 – Immagine della copertina della guida geologica delle Salse di Nirano (a), l'indice (b) e la mappa geomorfologica allegata (c). (Sciarra et al., 2015c. Geological Field Trips Journal).

Infine, è stato stimato il tasso di degassamento (output) dell'area integrale e, attraverso le analisi e il confronto dei dati geochimici, sono state effettuate delle correlazioni con altre aree, al fine di valutare le reali potenzialità dell'area sia in termini di rischio che di emissioni in atmosfera.

Questo approfondimento geochimico nella Riserva Naturale delle Salse di Nirano è stato possibile grazie alla collaborazione che si è instaurata nell'ambito di un accordo stipulato tra il Comune di Fiorano Modenese e l'Università di Modena e Reggio Emilia, denominato: Studi ed indagini finalizzate alla definizione di un quadro conoscitivo utile alla fruizione in sicurezza dell'area integrale delle Salse di Nirano.

4.2 Risultati

4.2.1 Analisi statistiche dei gas nei suoli e dei flussi di esalazione

Sono stati effettuati 227 punti di misura dei flussi dal suolo e 148 punti di misura della concentrazione dei gas nei suoli, su di un'area di 78742 m². In Tabella 4.1 sono mostrati i principali parametri statistici dei dati analizzati nel corso delle prospezioni geochimiche svolte alle Salse di Nirano, in cui sono stati omessi i valori di concentrazione ottenuti relativamente all'ossigeno ed all'azoto, in quanto le loro concentrazioni rientrano nella composizione tipica dell'atmosfera (20.95% e 78.08%, rispettivamente; Hermansson et al., 1991).

Tra le specie gassose analizzate quelle che hanno fornito i risultati più interessanti sono l'elio (He), il neon (Ne), l'idrogeno (H₂), il radon (Rn), l'anidride carbonica (CO₂) e il metano (CH₄). Le misure di flusso di esalazione di CO₂ e CH₄ sono entrambe prese in considerazione.

I principali parametri statistici del flusso di metano, della concentrazione di metano e di radon, ed in minor misura del flusso di anidride carbonica, mostrano una distribuzione dei dati molto ampia, come evidenziato dagli elevati valori della deviazione standard (2547.5, 624.3, 6125.3 e 12.9, rispettivamente). D'altra parte, il flusso di CO₂, il Rn e le concentrazioni di CH₄, mostrano una vasta gamma di valori ma sono associati ad alti valori di asimmetria (2.15, 2.66 e 3.86, rispettivamente), che indicano la presenza di *outliers* (osservazioni che sono numericamente lontane dal resto dei dati). Nel caso, invece, del flusso di metano si ha un valore di asimmetria (13.55) che indica una netta dispersione dei dati, con i valori più elevati

che possono essere considerati come anomali. Lo stesso discorso, anche se in misura minore, vale anche per l'elio e per l'idrogeno (4.84 e 5.48, rispettivamente).

	ϕCO_2 ($\text{g/m}^2\text{day}$)	ϕCH_4 ($\text{mg/m}^2\text{day}$)	He (ppmv/v)	Ne (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	CH ₄ (ppmv/v)	CO ₂ (%v/v)	²²² Rn (Bq/m ³)
N° campioni	227	227	148	148	148	148	148	148
Media	17.9	220.9	5.83	13.3	2.7	290.9	0.92	3362
Mediana	16.68	0.01	5.5	13.8	1.4	21.4	0.78	838
Minimo	0.00	-7.27	2.8	2.85	0.08	0.44	0.04	0.00
Massimo	91.41	3208.5	17.9	26.9	38.8	6212.1	5.5	28800
Varianza	165	6489667	1	19	20	389744	1	37519204
Deviazione Standard	12.9	2547.5	0.9	4.3	4.5	624.3	0.86	6125.3
Asimmetria	2.15	13.55	4.84	-0.16	5.48	3.86	2.58	2.66

TABELLA 4.1 - Principali parametri statistici relativi ai flussi di CO₂ e di CH₄ espressi in $\text{g/m}^2\text{day}$, alle concentrazioni espressi per He, Ne, H₂ e CH₄ in ppm, per la CO₂ in % e per il Rn in Bq/m³.

4.2.2 I gas nel suolo

Le misure dei gas dei suoli sono state effettuate nella stagione estiva, perché rispetta le condizioni ideali per campionare, con temperatura e pressione atmosferica pressoché costanti. La stagione invernale, invece, non risulta favorevole, a causa delle basse temperature, delle abbondanti piogge, del possibile gelo e del conseguente stato di saturazione del suolo, che a sua volta influenza la permeabilità ai gas del suolo e rende incerta l'interpretazione dei dati.

Le misure di concentrazione dei gas nel suolo sono state trattate da un punto di vista statistico, tramite i diagrammi di probabilità cumulata (NPP), per distinguere le diverse popolazioni, secondo il metodo di Sinclair (1974, 1991). Come descritto nel paragrafo 3.2.2, il diagramma normale di probabilità viene usato soprattutto per distinguere le diverse classi di popolazione, corrispondenti a differenti processi di trasporto dei geogas verso la superficie (Chiodini et al.,

1995, 1998, 2000; Ciotoli et al., 1998, 1999; Brown, 2000; Rogie et al., 2000; Brombach et al., 2001; Chiodini & Frondini, 2001; Annunziatellis et al., 2003; Cardellini et al., 2003; Voltattorni et al., 2009; Sciarra et al., 2015a). Quindi, le differenti classi di anomalie sono associabili ad un differente mezzo/processo di trasporto a seconda della situazione geologica, idrogeologica e geochemica dei vulcani di fango e delle aree circostanti.

Il grafico di probabilità cumulata della CO₂ (Fig. 4.2a), mostra una curva di distribuzione dei dati caratterizzata da una prima classe di valori che variano da 0 a 0.5% (*background*), una seconda classe di popolazione compresa tra 0.5 e 1% (soglia di anomalia), una terza classe tra 1 e 2% (anomalie locali), una quarta classe con un andamento pressoché lineare fino al 4% (valori anomali) e l'ultima classe di popolazione caratterizzata da valori compresi tra 5 e 6% (valori fortemente anomali).

Il grafico di probabilità cumulata dell'idrogeno (Fig. 4.2b) evidenzia invece una distribuzione meno gaussiana dei dati, passando da una prima classe di popolazione compresa tra 0 e 5 ppm (*background*), una seconda tra 5 e 10 ppm (soglia di anomalia), e poi un grosso salto con valori direttamente maggiori di 25 ppm (valori anomali).

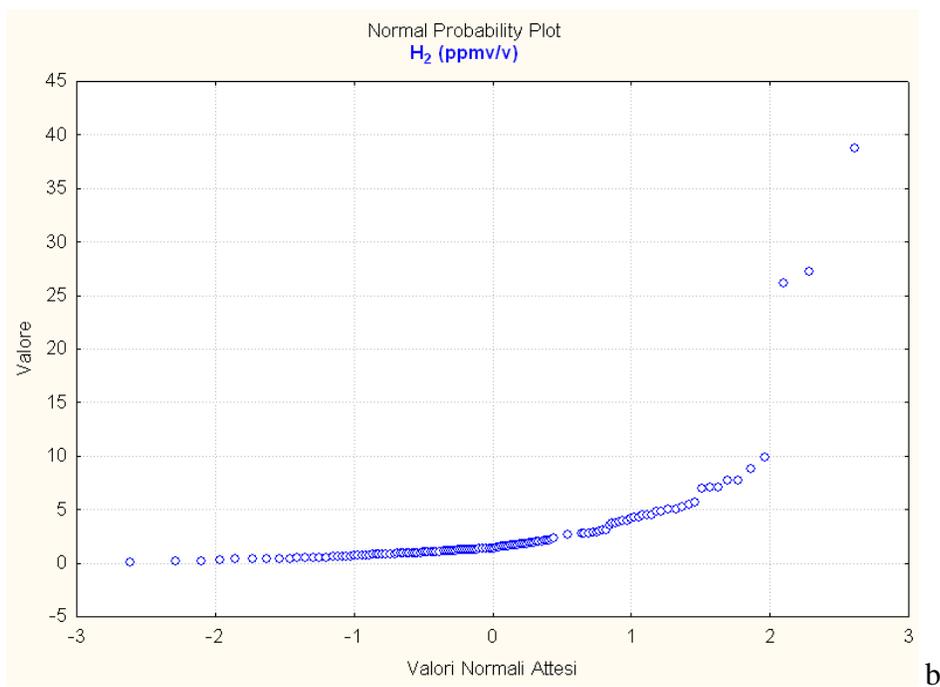
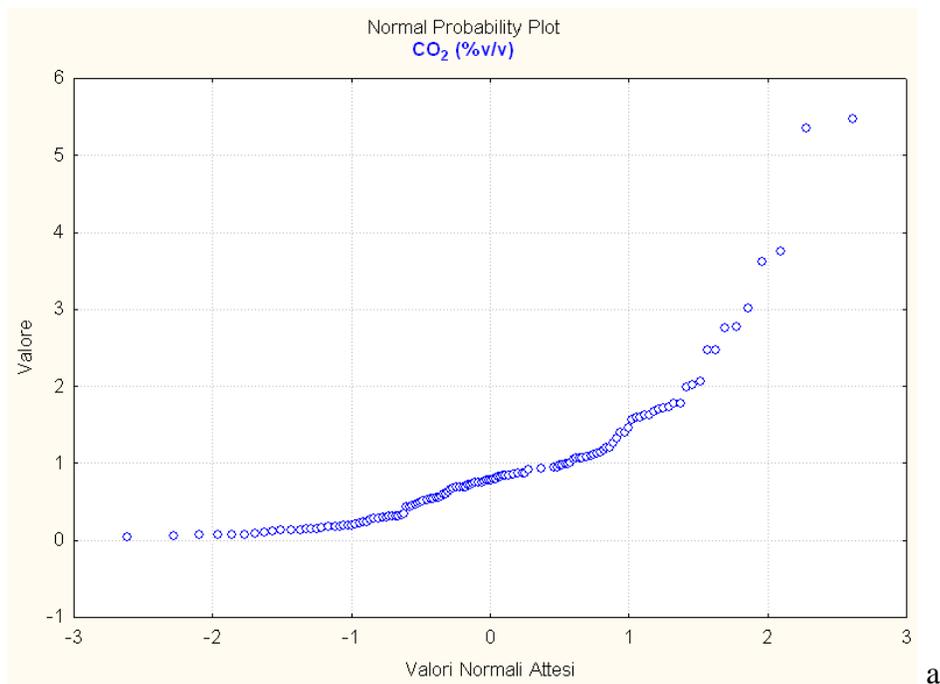
Per quanto riguarda il grafico del metano (Fig. 4.2c) è possibile notare la presenza di 7 classi di popolazione, con la prima classe di popolazione compresa tra i valori minimi e i 40 ppm (soglia di anomalia), le altre classi comprese tra i valori di 40 e 100 ppm (anomalie locali), tra 100 e 150 ppm (deboli anomalie), tra 150 e 1000 ppm (valori anomali), tra 1000 e 2000 ppm (forti anomalie) e valori > di 2000 ppm (*outliers*).

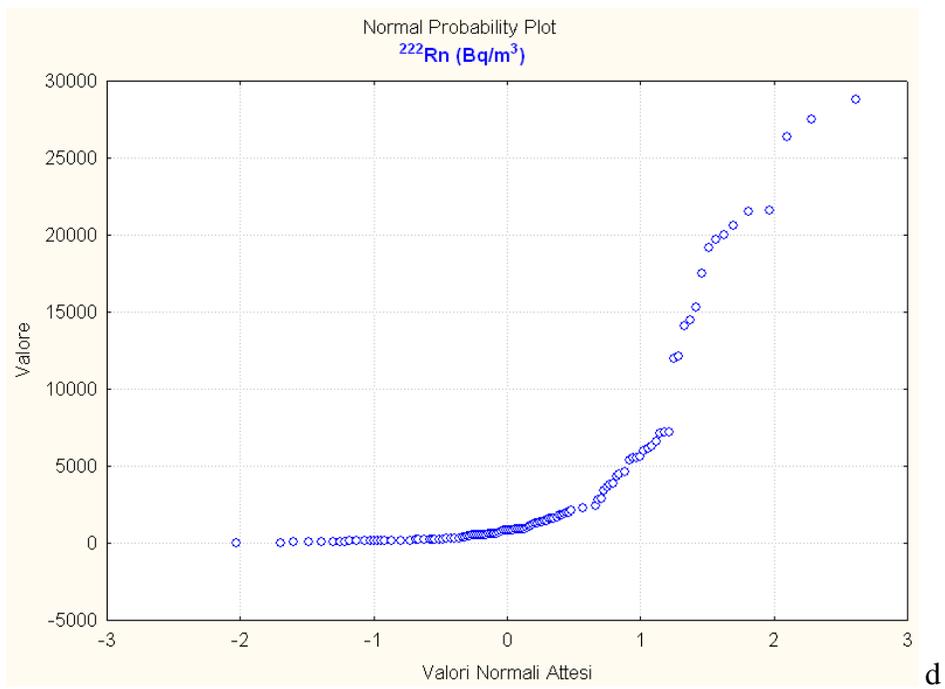
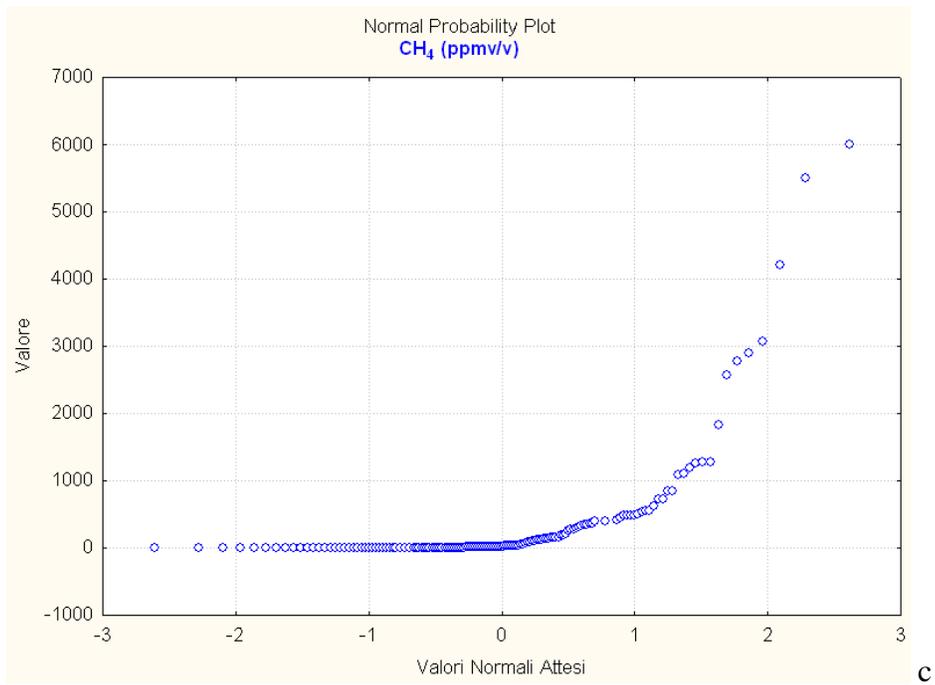
Il grafico di probabilità cumulata relativo al radon (Fig. 4.2d) evidenzia una distribuzione dei dati simile a quella del metano, ma con la presenza di 4 classi di popolazione, la prima compresa tra 0 e 2500 Bq/m³ (soglia di anomalia), la seconda tra 2500 e 8000 Bq/m³ (anomalie locali), la terza tra 8000 e 18000 Bq/m³ (deboli anomalie) e la quarta caratterizzata da valori superiori a 25000 Bq/m³ (valori anomali).

Il grafico relativo all'elio (Fig. 4.2e) mostra una prima classe di popolazione compresa tra 2 e 5 ppm (anomalie negative locali), la seconda una classe tra 5 e 5.5 (soglia di anomalia), la terza tra 5.5 e 6.5 (anomalie locali), la quarta tra 6.5 e 8 ppm (valori debolmente anomali), e la quinta costituita da valori maggiori di 9 ppm (valori anomali). Va comunque detto che prendendo come riferimento il valore di elio naturalmente presente nell'atmosfera, pari a 5.2 ppm, i valori che eccedono tale concentrazione vengono considerati anomali.

Il grafico relativo al neon (Fig. 4.2f) ha un andamento spezzettato, con soglia di anomalia che sembrerebbe essere posta a circa 10 ppm, ma anche in questo caso considerando che il

quantitativo naturalmente presente nell'aria è circa 18 ppm, il valore di *threshold* viene stabilito proprio in corrispondenza di tale valore.





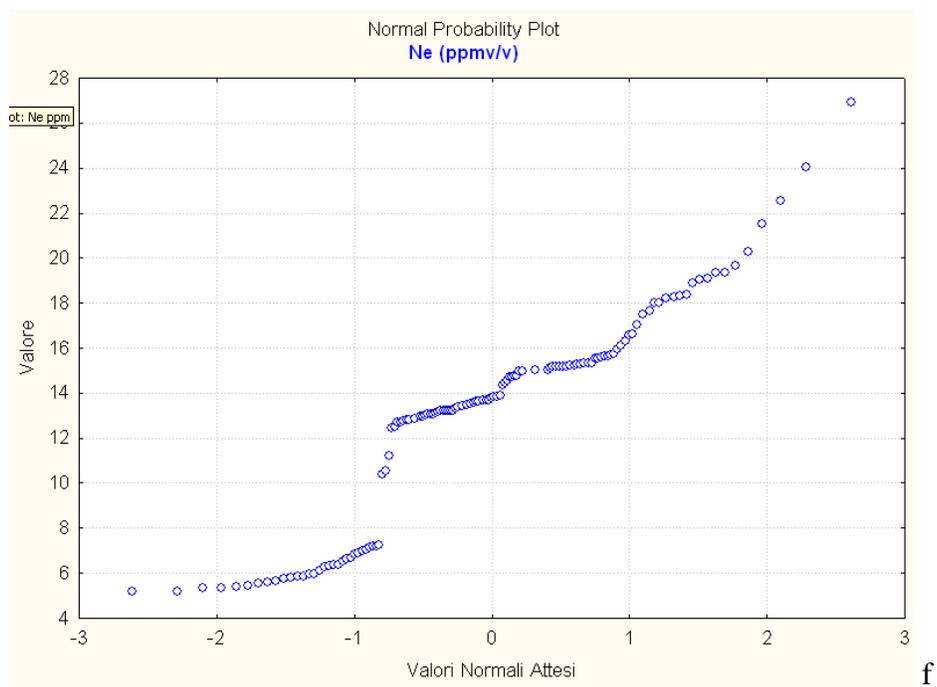
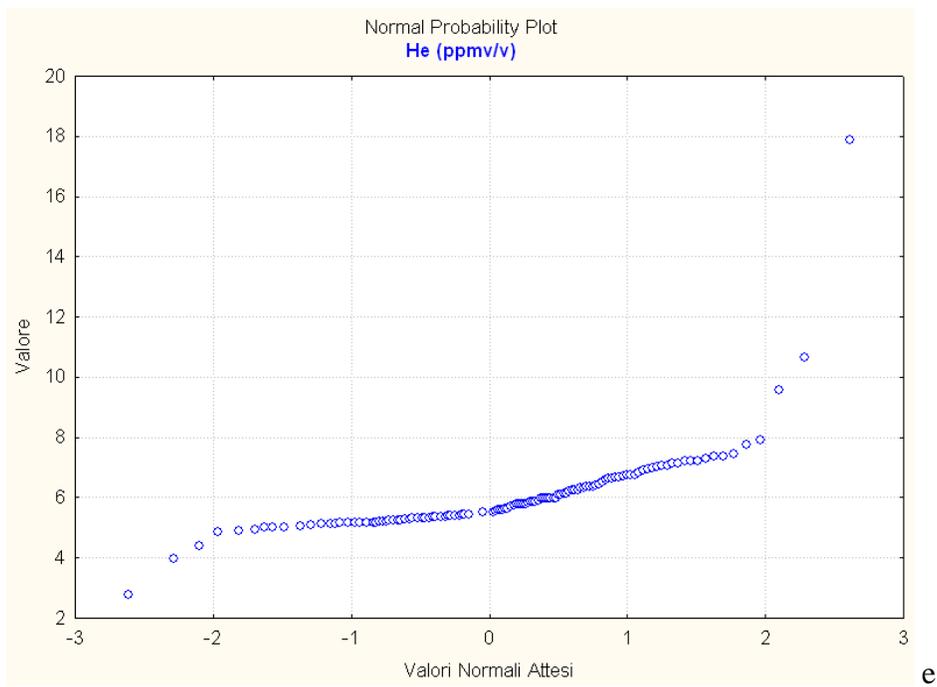


FIGURA 4.2 - Diagrammi di probabilità cumulata relativi ai valori di concentrazione di CO₂ (espressi in %), H₂ (espressi in ppm), CH₄ (espressi in ppm), Rn (espressi in Bq/m³), He e Ne (espressi entrambi in ppm).

I principali parametri statistici di Rn, CO₂, He e CH₄ campionati ed analizzati nelle area delle Salse di Nirano sono stati messi a confronto con il database presente presso il laboratorio di Geochimica dei Fluidi dell'Università di Roma Sapienza, per quanto riguarda il radon (Ciotoli et al. 2007) e per le altre specie gassose (Annunziatelli et al., 2008), al fine di avere dei termini di paragone per le specie gassose maggiormente significative. Radon e CO₂ mostrano dei valori di concentrazione di media e mediana che sono più bassi rispetto ai valori italiani, per l'elio sono appena inferiori ai valori medi nazionali, mentre quelli relativi al metano sono nettamente maggiori (Tabella 4.2). Infatti, i valori di Rn per la zona di studio hanno una media di 3362 Bq/m³ contro i 19100 Bq/m³ dei bacini di avanfossa, quelli di CO₂ a Nirano hanno dei valori medi pari al 0.92% mentre sul territorio italiano sono circa il 1.93 %. I valori di concentrazione di CH₄ hanno invece un valore medio pari a 290 ppm e mediano pari a 21.4 ppm, mentre i valori a scala nazionale mostrano una media pari a 14.65 ppm e mediana pari a 1.83 ppm. L'elio evidenzia un lieve incremento dei dati a Nirano, passando da 5.48 ppm sul territorio nazionale, a 5.83 ppm.

Dati Nirano	N	Media	Mediana	Min	Max	Dev. Std	Dati Italiani	N	Media	Mediana	Min	Max	Dev. Std
CO ₂ (%v/v)	148	0.92	0.78	0.04	5.5	0.86	CO ₂ (%v/v)	16301	1.93	0.83	0.03	100	6.09
CH ₄ (ppmv/v)	148	290.9	21.4	0.44	6212.1	624.3	CH ₄ (ppmv/v)	11945	14.65	1.83	0.01	19396.1	263.1
He (ppmv/v)	148	5.83	5.5	2.8	17.9	0.9	He (ppmv/v)	38060	5.48	5.31	1.20	315.2	2.95
Rn (Bq/m ³)	148	3362	838	0	28800	2.66	Rn (Bq/m ³)	2359	19100	12900	370	241200	22900

TABELLA 4.2 – Confronto con i principali parametri statistici dei gas nei suoli collezionati a Nirano, con i valori di CO₂, CH₄, He misurati in differenti scenari geologici sul territorio italiano (Annunziatellis et al., 2008) e i valori di Rn misurati nei foredeep basins (Ciotoli et al., 2007).

Considerando che, i) generalmente il radon viene usato come un gas tracciante al fine di avere un'idea qualitativa del processo di trasporto del gas verso la superficie, ii) la CO₂ e il CH₄ agiscono come *carrier* per altri gas (come Rn e He), iii) l'elio e l'idrogeno vengono usati come segnali superficiali delle fuoriuscite crostali lungo dei sistemi di faglia (King et al., 1990; Ciotoli et al., 2005; Lombardi e Voltattorni, 2010; Voltattorni et al., 2012, 2014; Sciarra et al., 2015a,b), si ritiene che nel caso delle Salse di Nirano il metano agisca come un

tracciante di discontinuità tettonica e non soltanto come indicatore biogenico di depositi di materia organica.

Sulla base della classificazione degli NPP dei valori misurati per le concentrazioni delle varie specie gassose (^{222}Rn , He, Ne, H_2 , CH_4 , CO_2) sono state costruite le mappe ad isoconcentrazione (Fig. 4.3).

Dalla mappa ad isoconcentrazione dei valori di concentrazione della CO_2 (Fig. 4.3a), elaborata sulla base delle varie campagne di prospezione geochimica, si può notare la presenza di una zona con valori elevati (> 2% in volume) localizzata ad est della zona di studio, tra la fine della recinzione e Ca' Rossa. Sono inoltre visibili dei punti caratterizzati da valori debolmente anomali nella parte limitrofa al laghetto.

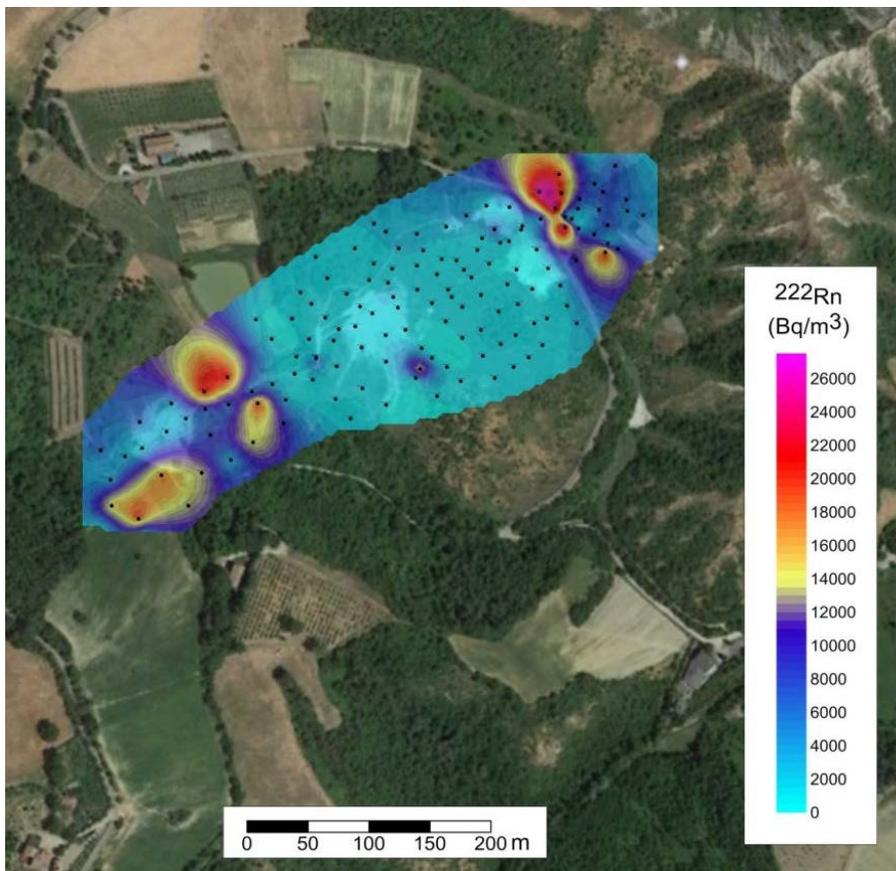
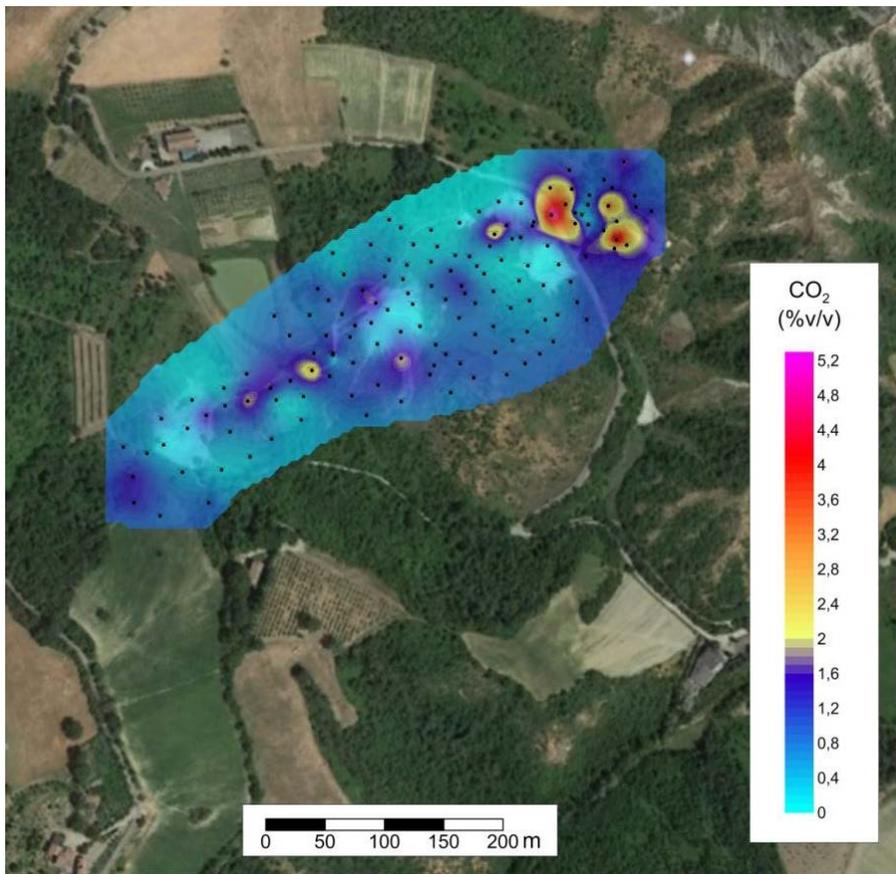
Dalla mappa ad isoconcentrazione dei valori di concentrazione del Rn (Fig. 4.3b) sono evidenti due zone con valori elevati (> 14000 Bq/m³). La prima, posizionata ad est della zona di studio tra la fine della recinzione e Ca' Rossa; la seconda, localizzata nella parte occidentale dell'area esaminata, si estende nel settore ovest del laghetto e sud della Salsa Alta.

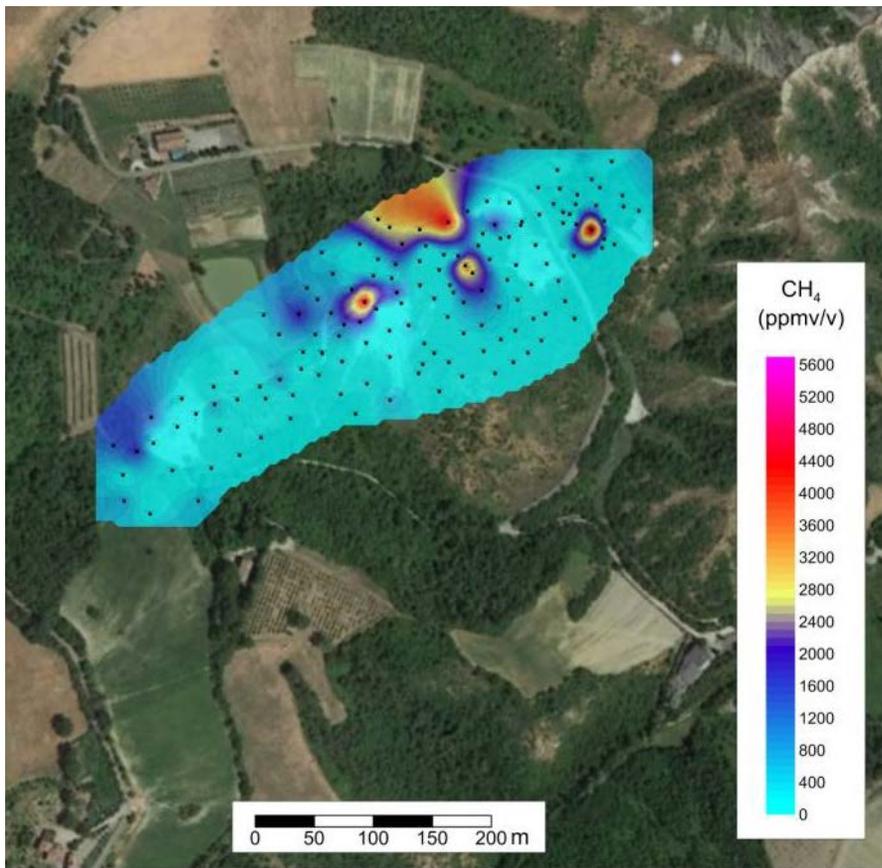
Dalla mappa ad isoconcentrazione dei valori di concentrazione del CH_4 (Fig. 4.3c) si può notare invece, come questo gas sia presente in concentrazioni elevate (forti anomalie >2000 ppm) nel settore centro-orientale dell'area di studio e a Ca' Rossa. Va ricordato che i valori di concentrazione del metano riscontrati nell'area esaminata sono di un ordine di grandezza maggiore dei valori medi in Italia (Annunziatellis et al., 2008).

La mappa di distribuzione di elio (Fig. 4.3d) evidenzia un andamento molto simile a quello del metano con la parte caratterizzata dai valori più elevati nel settore nord-est e a Ca' Rossa.

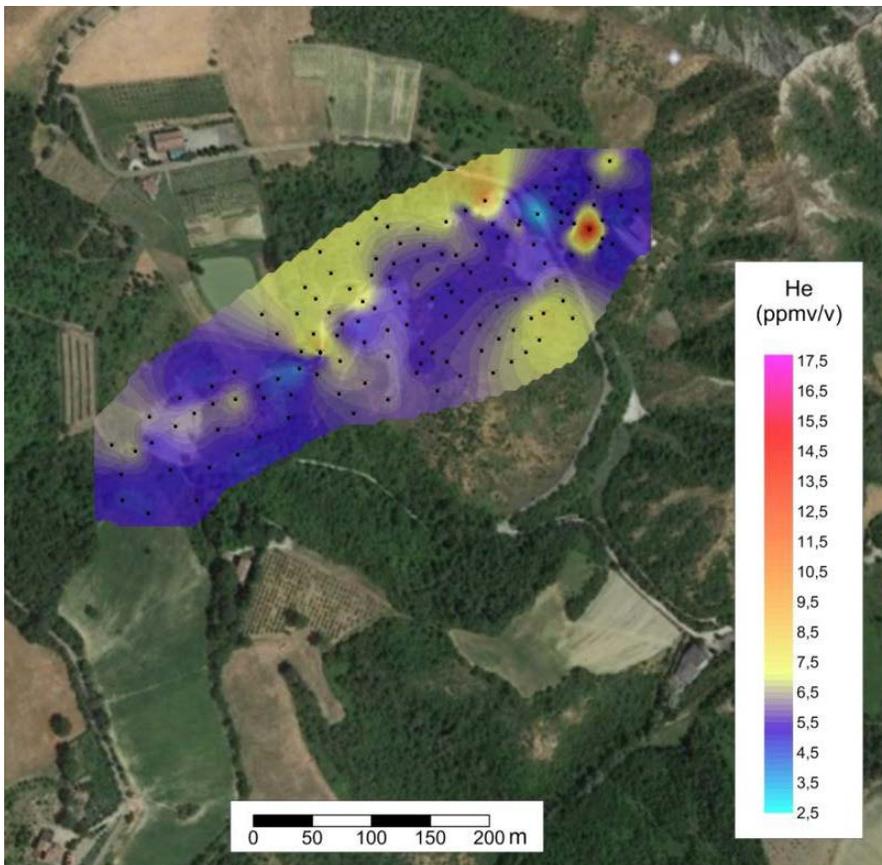
Per quanto riguarda la mappa di distribuzione dell'idrogeno (Fig. 4.3e) si può notare la presenza di valori anomali (> 16 ppm) distribuiti in maniera puntuale, con la presenza di tre punti di *outliers* localizzati nel settore est, ovest e a nord-est. Questi punti anomali sono confrontabili con le zone in cui sono presenti anche anomalie delle altre specie gassose.

Per quanto riguarda la mappa di distribuzione del neon (Fig. 4.3f) si possono notare degli allineamenti preferenziali che ricadono nella fascia compresa tra i conetti principali della parte est e nel settore a nord-ovest. La distribuzione del neon è importante perché è indicativa dei percorsi di circolazione dei fluidi più superficiali.





c



d

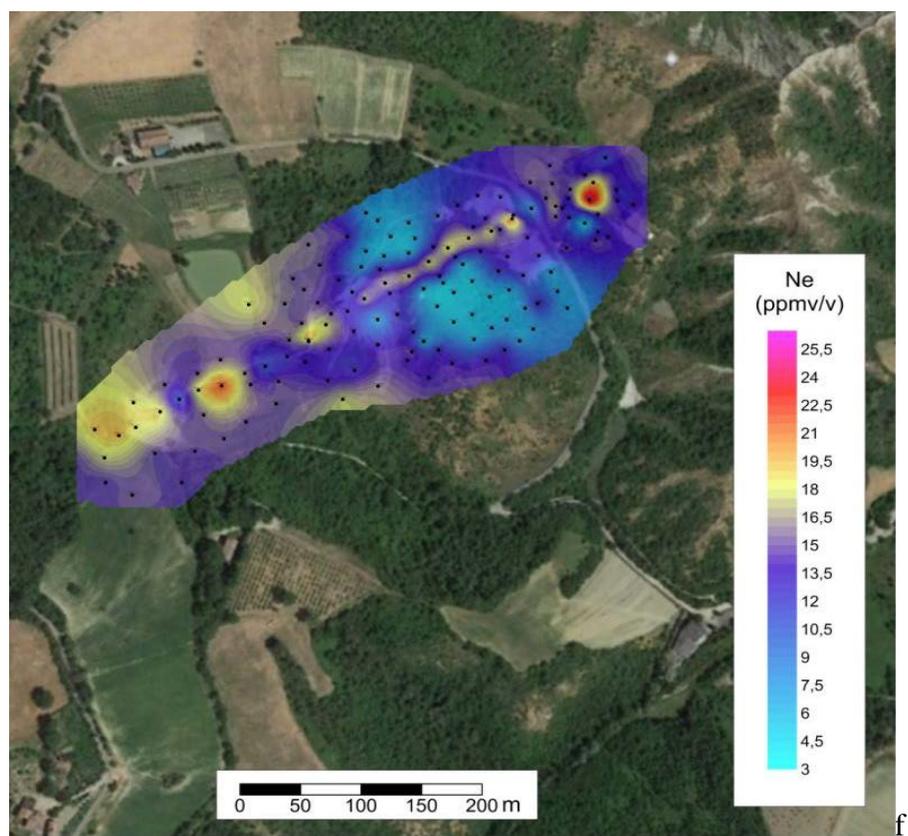
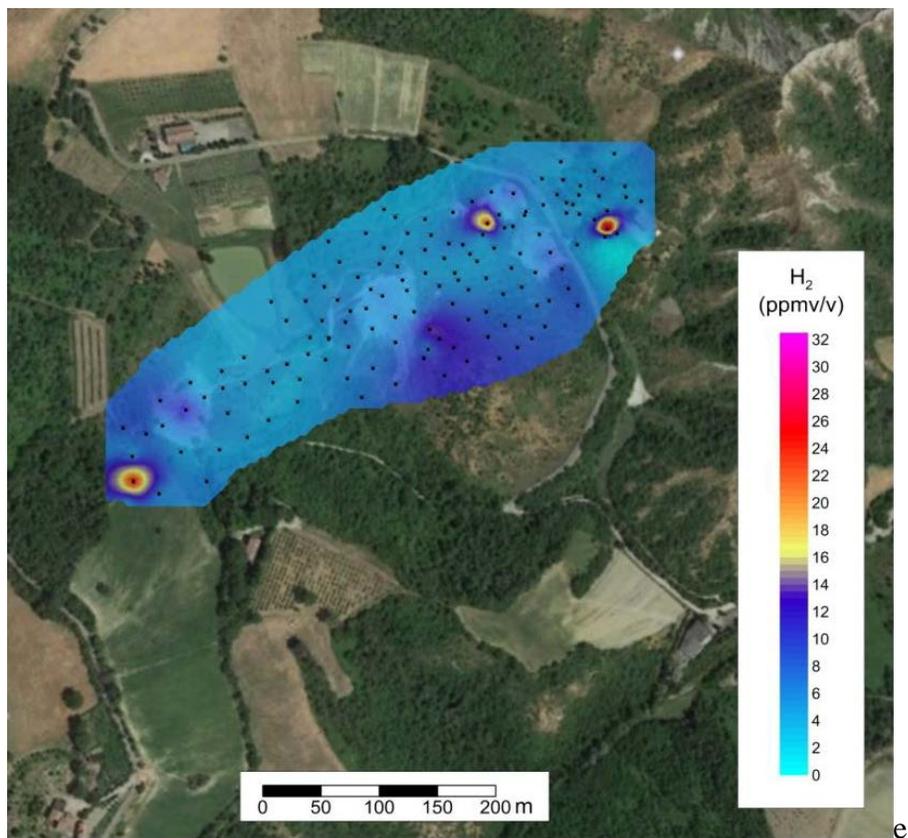


FIGURA 4.3 - Mappe ad isoconcentrazione per le seguenti specie gassose: a) CO_2 (% vol.); b) ^{222}Rn (Bq/m^3); c) CH_4 (ppm vol.); d) He ppm vol.); e) H_2 (% vol.); f) Ne (ppm vol.).

La distribuzione spaziale relativa ai valori più elevati di CO₂, Rn, CH₄, He e H₂ evidenzia una buona correlazione nei settori est ed ovest dell'area studiata. La caratteristica sovrapposizione di più specie gassose supporta la teoria che i gas maggiori, in questo caso CO₂ e CH₄, agiscano da *carrier gas* per i gas in traccia come Rn, He e H₂ (Beaubien et al., 2003; Sciarra et al., 2013, 2015a,b). La presenza di *outliers* (specialmente CH₄, ma in parte minore anche H₂, Rn e CO₂) indica una via di fuga collegata con gli strati più profondi, probabilmente connessi alla presenza di via preferenziali di risalita dei gas, come un sistema di fratturazione e/o fagliazione.

4.2.3 I flussi di esalazione dal suolo

Sono stati effettuati 209 misure di flusso di CO₂ e CH₄ dal suolo, su di un'area di 78742 m². Al fine di determinare i valori di *background* dell'area sono stati effettuati 18 punti di misura di flusso di esalazione al di fuori della parte caratterizzata dalla presenza dei vulcani di fango. Le misure di flusso di CO₂ e CH₄ dal suolo sono state trattate da un punto di vista statistico, tramite i diagrammi di probabilità cumulata (NPP), per distinguere le diverse popolazioni, così come per i gas nel suolo, ed ottenere una stima della quantità totale di gas che viene rilasciato direttamente dal suolo (output) dell'area investigata.

4.2.3.1 Elaborazione statistica e grafica del flusso di CO₂

L'analisi statistica eseguita dal NPP del ϕ CO₂ (Fig. 4.4) evidenzia la presenza di 5 classi di popolazione (Tabella 4.3), la prima compresa tra 0 e 20 g/m²day (*threshold*), la seconda compresa tra 20 e 30 g/m²day (anomalie locali), la terza tra 30 e 40 g/m²day (deboli anomalie), la quarta tra 40 e 60 g/m²day (valori anomali) e la quinta con valori superiori a 80 g/m²day (valori fortemente anomali).

La mappa ad isoconcentrazione del flusso di CO₂ (Fig. 4.5), costruita in base al relativo NPP, evidenzia la presenza di due aree anomale localizzate nel settore est (in corrispondenza della parte nord-ovest di Ca' Rossa) ed ovest (ad ovest della Salsa Alta), e una terza area anomala caratterizzata dalla presenza di due *outliers* nella parte centrale (in corrispondenza del laghetto e di una scarpata morfologica). Le misure di flusso, eseguite al di fuori della zona caratterizzata dalla presenza dei vulcani di fango al fine di avere dei valori di riferimento della respirazione naturale del suolo (pallini blu in figura 4.5), sono caratterizzate da valori compresi tra 4 e 20.22 g/m²day, quindi ricadenti pienamente all'interno dei valori di *background* dell'area.

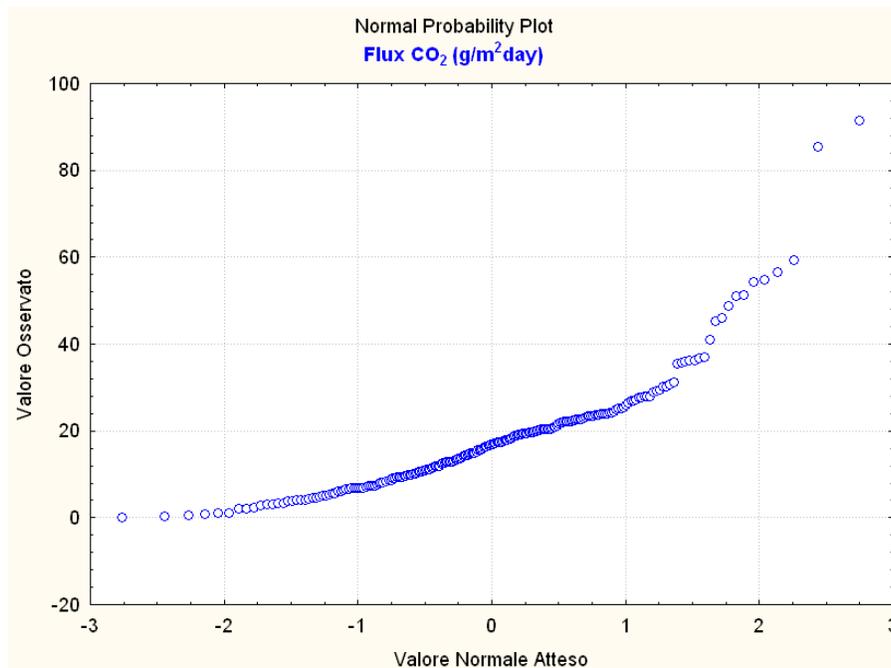


FIGURA 4.4 – Grafico di Probabilità Cumulata relativo al flusso di CO₂ (espresso in g/m²day).

Dall'elaborazione grafica del profilo longitudinale all'area esaminata (Fig. 4.6) si può vedere la distribuzione delle misure di flusso di CO₂ lungo gli 850 m di distanza tra i due punti di misura più esterni. Nei primi 250 metri e negli ultimi 100 metri, andando da ovest verso est, si hanno valori di ϕ CO₂ minimi, mentre nella parte centrale si notano dei picchi in corrispondenza delle aree anomale riscontrate nella mappa di figura 4.5.

I quantitativi di flusso di CO₂ al suolo (espressi in g/m²day) riportati in figura 4.6, evidenziano che i valori sono relativamente bassi e nel *range* tipico della esalazione di CO₂ vegetativa-organica di un suolo di una pianura coltivata (Baldocchi & Meyers, 1991; Norman et al., 1992; Klusman, 1993; Kicklighter et al., 1994; Beaubien et al., 2008; Jones et al., 2003, 2005). La media dei valori misurati (circa 16 g/m²day) non è molto differente rispetto a quella determinata in generale nei suoli del territorio italiano (<100 g/m²day; Chiodini et al., 1995, 1998, 2000), e simile alla media dei flussi giornalieri del suolo forestale europeo-nord-americano (10-25 g/m²day; Baldocchi & Meyers, 1991).

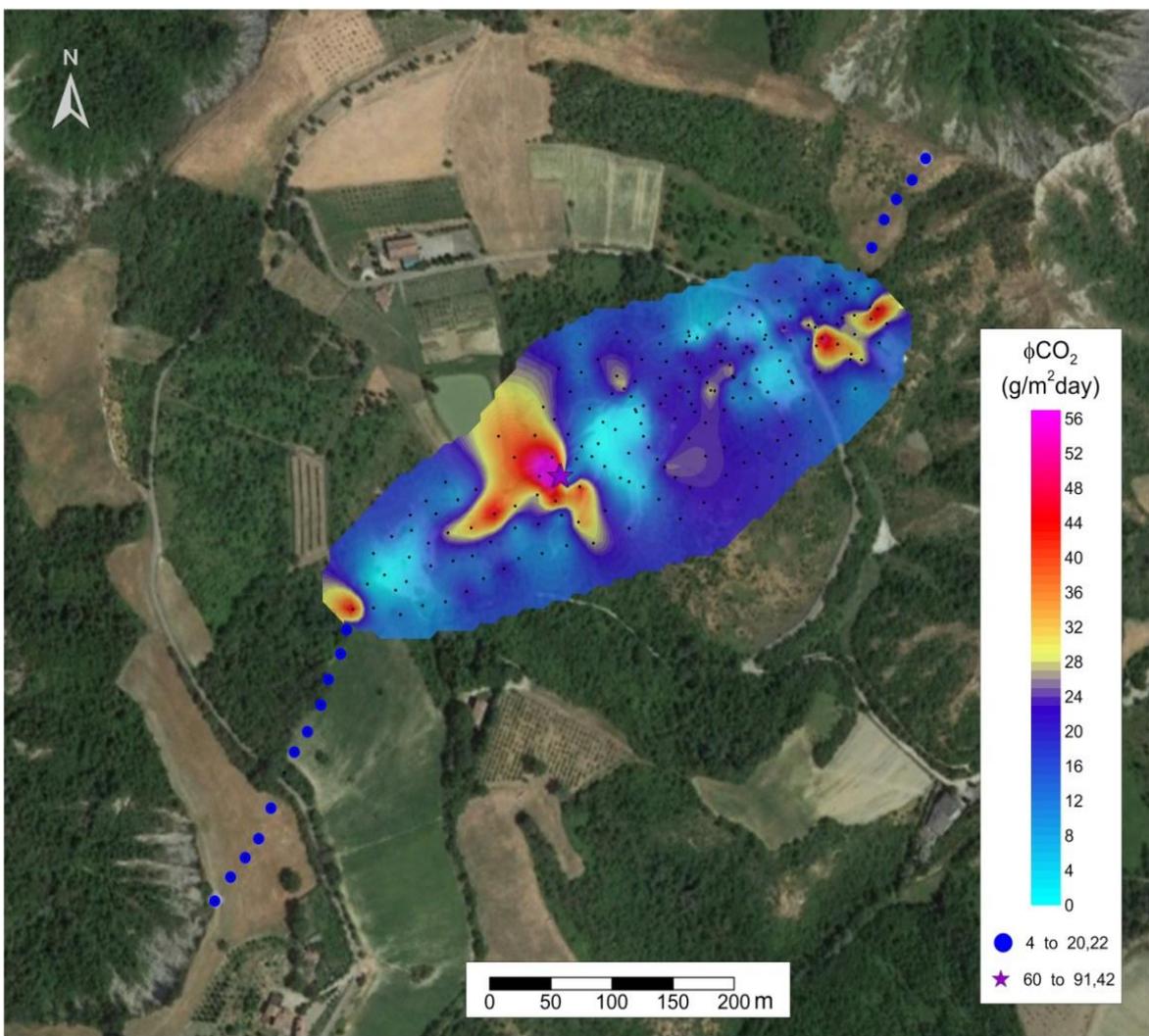


FIGURA 4.5 - Mappa ad isoconcentrazione delle misure del flusso di CO₂ (g/m²day).

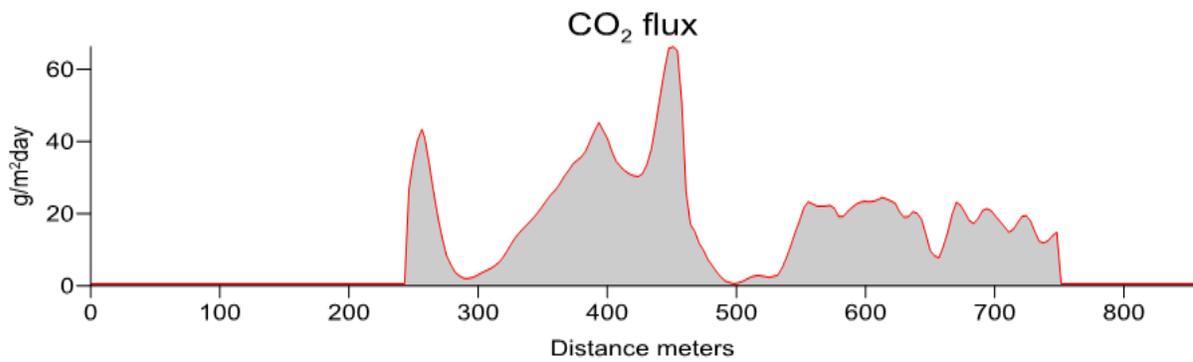


FIGURA 4.6 – Profilo longitudinale relativo alle misure del flusso di CO₂ (espresso in g/m²day).

In accordo con l'equazione proposta da Chiodini & Frondini nel 2001, i risultati delle misure di flusso sono state usate per valutare la quantità totale di gas che viene rilasciato direttamente dal suolo (Tabella 4.3). Considerando l'area effettivamente campionata $A_{tot} = 0.0787 \text{ km}^2$, il budget totale emesso di CO_2 è pari a:

$$\Phi\text{CO}_2 = 299.3 \text{ t/yr} = 3801.06 \text{ t/yrkm}^2$$

È necessario ricordare che nel calcolo del bilancio totale del flusso di CO_2 non viene considerata l'aliquota dovuta alla componente di CO_2 organica/legata alla respirazione (Popolazione 1 = background).

Confrontando il valore di output per il flusso di CO_2 con quello di un'area coltivata in provincia di Modena, compresa tra San Felice sul Panaro e Massa Finalese (pari a 3010 t/yrkm^2 ; Sciarra et al., 2013). possiamo notare che i valori sono molto simili.

Classi di popolazione	Range di misura	Media (g/m ² day)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
Background	0-20	11.8	50477	597143
2	20-30	24.7	20722	511624
3	30-40	36.1	5637	203306
4	40-60	51.9	1735	89960
5	>80	88.4	171	15118
Totale		212.8	78742	820008
0.82 t/day = 299.3 t/yr				
3801.06 t/yr km²				

TABELLA 4.3- Parametri stimati sulla base della ripartizione in classi di popolazione per il flusso di CO_2 (g/m²day).

4.2.3.2 Elaborazione statistica e grafica del flusso di CH_4

Per quanto riguarda l'interpretazione dei flussi di CH_4 , effettuata tramite il diagramma di probabilità cumulata (Fig. 4.7), si possono distinguere 8 classi di popolazione (Tabella 4.4): la prima compresa tra i valori negativi e $44 \text{ mg/m}^2\text{day}$ (*background*), la seconda compresa tra 44 e $66 \text{ mg/m}^2\text{day}$ (anomalie locali), la terza tra 66 e $90 \text{ mg/m}^2\text{day}$ (deboli anomalie), la quarta tra

90 e 155 mg/m²day (valori anomali), la quinta con valori compresi tra 155 e 205 mg/m²day (forti anomalie), la sesta tra 205 e 700 mg/m²day (fortissime anomalie), e le ultime due classi comprese tra 700 e 1000 mg/m²day e con valori > di 2000 mg/m²day entrambe caratterizzate da *outliers*.

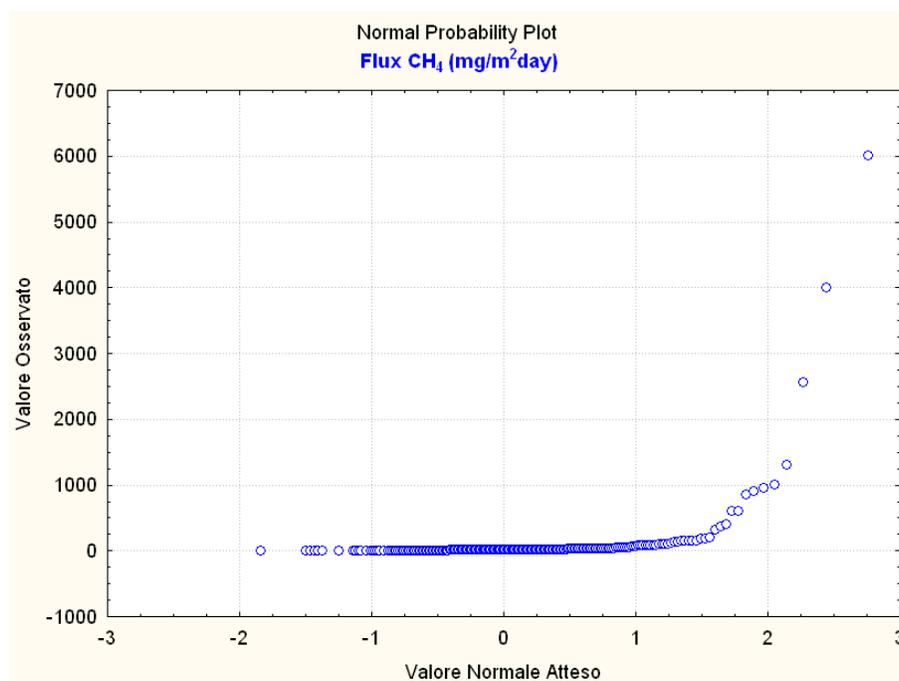


FIGURA 4.7 – Grafico di Probabilità Cumulata relativo al flusso di CH₄ (espresso in mg/m²day).

La mappa ad isoconcentrazione del flusso di CH₄ (Fig. 4.8), costruita in base al relativo NPP, evidenzia la presenza di tre allineamenti anomali. Il primo è localizzato nel settore est con direzione NNE-SSO, che passando ad est di ‘Ca Rossa arriva fino a sud delle Salse Basse dove è stato misurato un valore di *outlier*. Gli altri due allineamenti tagliano quasi longitudinalmente tutta la parte interessata dai vulcanetti di fango. In particolare, uno inizia ad ovest della Salsa Alta con un valore di *outlier* ed arriva ad ovest della Salsa Centrale con un altro *outlier*; l’altro passa al centro tra le due Salse Basse sempre con la stessa direzione (NE-SO). Le misure di flusso eseguite al di fuori della zona interessata dalla risalita di fluidi (pallini blu in figura 4.8) sono caratterizzate, come nel caso della CO₂, dai valori di *background* (tra 2.38 e 42.61 mg/m²day) riscontrati per l’area di studio.

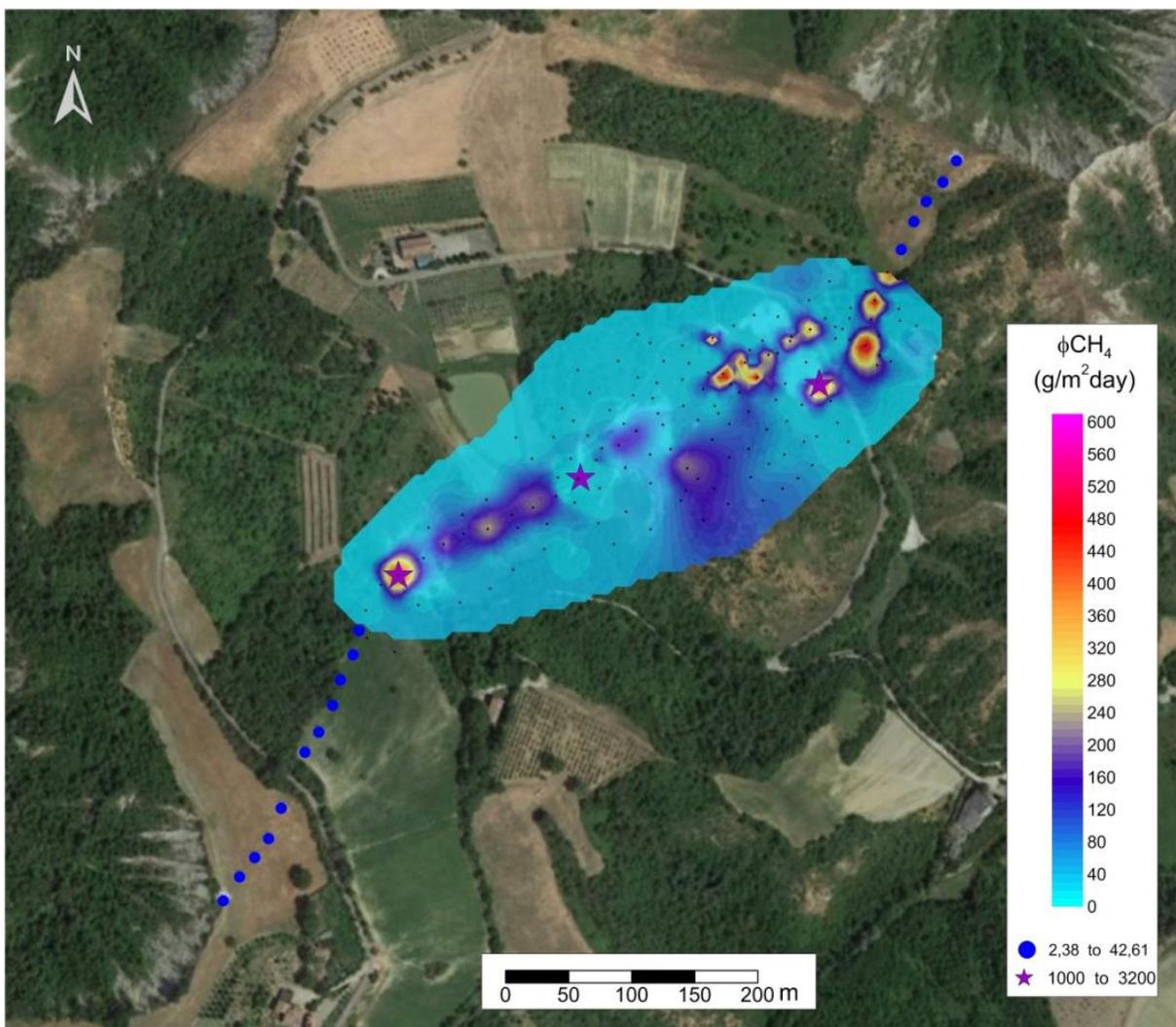


FIGURA 4.8 - Mappa ad isoconcentrazione delle misure del flusso di CO₂ (g/m²day)

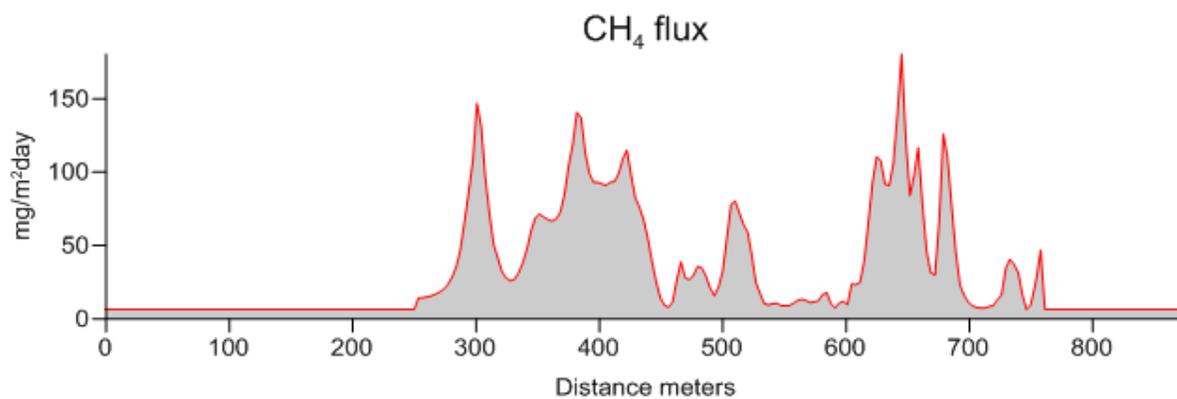


FIGURA 4.9 – Profilo longitudinale relativo alle misure del flusso di CH₄ (espresso in mg/m²day).

L'elaborazione grafica del profilo longitudinale, orientato da ovest verso est, mostra anche per il ϕCH_4 che la distribuzione delle misure effettuate nei primi 250 metri e negli ultimi 100 metri è caratterizzata da valori di background, e che nella parte compresa tra i 250m e i 760m si possono contare almeno 5 grandi picchi di anomalia (Fig. 4.9).

L'output del flusso di metano calcolato sull'area misurata di 0.078 km^2 è pari a $27.09 \text{ t/km}^2\text{yr}$:

$$\Phi\text{CH}_4 = 2.13 \text{ t/yr} = 27.09 \text{ t/km}^2 \text{ yr}$$

É necessario ricordare, anche in questo caso, che nel calcolo del bilancio totale del flusso di CH_4 non viene considerata l'aliquota legata alla classe di popolazione di *background*.

Classi di popolazione	Range di misura	Media (mg/m ² day)	Area (m ²)	Ouput (mg/day)
Background	0-44	11.1	36835	407778
2	44-66	56.5	6126	346048
3	66-90	81.4	4854	395310
4	90-155	127.9	5063	647670
5	155-205	189.5	1086	205810
6	205-700	457.0	2708	1237562
7	700-1000	925.4	441	408119
8	>1000	3462.5	752	2603800
Totale		5300.3	78742	5844318
0.0058 t/day = 2.13 t/yr				
27.09 (t/yr km²)				

TABELLA 4.4 - Parametri stimati sulla base della ripartizione in classi di popolazione per il flusso di CH_4 (mg/m²day).

Esistono diversi lavori in letteratura sui vulcani di fango, uno abbastanza completo che prende in considerazione vari siti in Italia è il lavoro di Etiope et al. (2007), nel quale è stato valutato l'output derivante dai *macroseeps* (crateri dei vulcani di fango e grifoni, *bubbling pools* e *dry vent*), dal *microseepage* (degassamento invisibile ma diffuso) circostante e dalle zone lontane

ai *macroseeps* stessi. In tale lavoro, tra vari siti vengono presi in considerazione anche Nirano, Regnano e le Maccalube. In questi siti gli autori hanno calcolato sia il budget di metano direttamente dai crateri sia quello derivante dal *microseepage* (Tabella 4.5).

Come si può notare i valori del *microseepage* sono molto differenti: 26.4 t/yr rispetto a 2.13 t/yr. Le motivazioni per una differenza così netta dei valori di output dipendono in parte dalla densità di campionamento (6 misure in 10000m² contro circa 210 misure in 78000m² del nostro studio) e quindi dalla diversa precisione nel dato, e in parte dalla distanza di misurazione rispetto al conetto di fango. Questa incertezza sul confronto dei dati, ci porta ad effettuare una comparazione con aree in cui abbiamo la certezza di avere usato la stessa modalità di misurazione. Infatti, confrontando il valore di output del flusso di CH₄ sempre con l'area coltivata in provincia di Modena, compresa tra San Felice sul Panaro e Massa Finalese, possiamo notare che i valori di Nirano sono più bassi; infatti il flusso nel modenese è risultato pari a 86.75 t/yrkm² (Sciarra et al., 2013).

Sito	Area misurata (m ²)	N. Vents	Macroseep output (t/yr)	Microseepage output (t/yr)	Output totale (t/yr)
Regnano	5800	8	5	29 [11]	34
Nirano	10000	18	6	26.4 [6]	32.4
Maccalube	1400000	69	20	374 [9]	394

TABELLA 4.5 – Stima del flusso di metano dai *macroseeps* e dai *microseepage* correlati (Etiopie et al., 2007). Il numero di misurazioni sui *microseepage* è tra parentesi.

Se confrontiamo poi il valore del flusso di metano con altri vulcani di fango nel mondo, possiamo notare che a Nirano abbiamo dei valori di flusso di un ordine di grandezza inferiore. Come esempio possiamo prendere il sistema di vulcani di fango di Salton Sea, in California che hanno un output di 320 t/yrkm² (Mazzini et al., 2011).

Per quanto riguarda la quantità di gas che viene emesso dai singoli condotti (*macroseeps*), è stata stimata la venuta soltanto del recente vulcanetto riattivatosi in prossimità di Ca' Rossa (Fig. 4.10).



FIGURA 4.10 – Immagini relative all'evoluzione del sito di neo-formazione in prossimità di Ca' Rossa, in cui è stato stimata la quantità di gas rilasciato nel tempo.

In questo sito sono state effettuate una serie di prove con un imbuto posizionato sul punto di gorgogliamento. L'imbuto è stato collegato con un tubo ad una bottiglia da 1.5 litri di acqua, ed è stato calcolato il tempo che impiegava la bottiglia a riempirsi di gas. Tale prova è stata ripetuta più volte, ed alla fine è stata fatta una media tra le singole misure. Considerando un tempo di 27 minuti, sono state misurate una media di 18-20 venute di gas gorgogliante, per un totale di 64.8 l/h, ossia $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{sec}$.

Prendendo in considerazione la quantità di gas emesso nel singolo vulcano di fango misurato in prossimità di Ca' Rossa ($1.5552 \text{ m}^3/\text{day}$), e conoscendo la composizione del gas che fuoriesce (97% CH_4 e 1% CO_2), abbiamo calcolato l'output di CO_2 e CH_4 che viene emesso giornalmente dal condotto in atmosfera. Tale valore è pari a $3.299 \times 10^{-5} \text{ t/day}$ di anidride carbonica e $1.08 \times 10^{-3} \text{ t/day}$ di metano.

Sito	Area misurata (m ²)	N. Vents	Macroseeps output (t/anno)	Microseepage output (t/anno)	N. Misure sul microseepage	Output totale (t/anno)
Nirano 2015-2016	78742	12	4.72	2.13	210	6.85

TABELLA 4.6 – Stima del flusso di metano emesso dai singoli condotti (*macroseeps*) e dal degassamento diffuso (*microseepage*).

Il degassamento totale stimato, quindi, per questo vulcanetto si attesta intorno ai 0.012 t/yr di CO₂ e 0.39 t/yr di CH₄. In questo caso, non possiamo fare un confronto con altri dati presenti in letteratura, poiché al momento delle varie pubblicazioni (ad esempio Etiope et al., 2007) il vulcanetto di fango non si era ancora formato.

Calcolando le emissioni di metano da 11 punti di emissione "stabili" e attivi nelle serie storiche, dal punto a 'Ca Rosa di neo-formazione, e dal microseepage, è stato stimato un output totale pari 6.85 t/yr (Tabella 4.6).

4.2.4 Profilo longitudinale alle salse

Per evidenziare l'andamento delle varie specie gassose e trovare dei trend comuni tra le varie misure effettuate, i profili longitudinali dei flussi sono stati messi a confronto con quelli relativi alle concentrazioni dei gas nel suolo (Fig. 4.11). Dal confronto tra i vari profili si può notare come Rn, He, ϕ CH₄ e CO₂ siano caratterizzati da una fascia di valori elevati compresa tra 80m e 280m di distanza dall'inizio del profilo verso ovest, mentre l'H₂ ha un solo picco intorno ai 40m. Inoltre, è evidente un'altra fascia di valori anomali ad una distanza di circa 460m con un contemporaneo picco anomalo di CO₂, Rn e ϕ CH₄. Infine, si può notare una buona correlazione tra ϕ CO₂ e CH₄ ad una distanza compresa tra 380 e 400m.

La rappresentazione grafica tramite profili longitudinali ci ha permesso ancora una volta di riscontrare, nel comportamento delle specie gassose analizzate ed elaborate all'interno della Riserva Naturale delle Salse di Nirano, una buona correlazione nel comportamento geochimico tra specie gassose maggiori, come CO₂ e CH₄, e specie gassose minori, o in traccia come Rn, H₂, e i flussi di esalazione. Il fatto che si sia riscontrata la sovrapposizione di più specie negli stessi settori è chiaro indizio del fatto che i gas maggiori agiscano da *carrier gas* per i gas in traccia e che siamo in presenza di vie preferenziali di risalita del gas dagli strati più profondi.

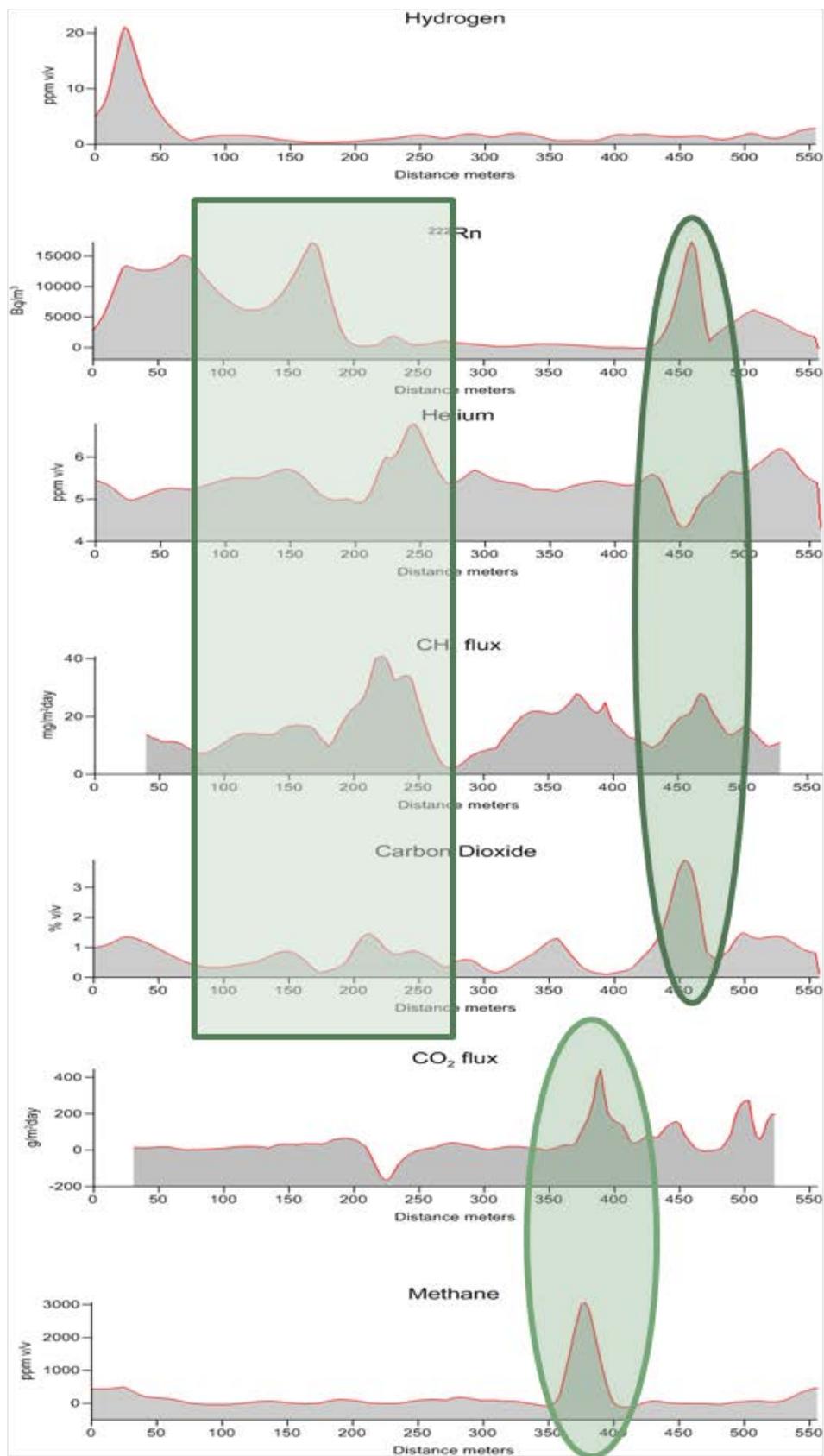


FIGURA 4.11 – Profilo longitudinale alle Salse relativo a H₂, ²²²Rn, φCH₄, CO₂, φCO₂, CH₄.

4.2.5 Analisi chimiche ed isotopiche delle emissioni dai coni

Sono stati campionati ed analizzati 5 siti che rappresentano i punti con maggiore presenza di risalita lungo i condotti dei vulcani di fango. In figura 4.12 è mostrata la distribuzione dei punti di prelievo del gas. I punti 1, 3, 4 e 5 sono stati campionati direttamente nel condotto principale dei singoli vulcani di fango, il punto 2 è stato prelevato in una venuta laterale contraddistinta da un continuo micro-gorgogliamento (Fig. 4.13).



FIGURA 4.12 – Distribuzione dei punti di campionamento della fase secca dai vulcani di fango (*macroseeps*).



FIGURA 4.13 – Immagine relativa al punto di misura 2.

Allo scopo di stabilire l'origine dei fluidi analizzati sono state effettuate analisi della composizione chimica e isotopica della fase gassosa campionata nei siti 1, 3 e 5, nei quali è stato possibile effettuare il prelievo, per la presenza di gorgogliamento più intenso.

Salsa	He (ppmv/v)	Ne (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	O ₂ (%v/v)	N ₂ (%v/v)	CH ₄ (%v/v)	CO ₂ (%v/v)	C ₂ H ₆ (ppmv/v)	δ ¹³ C (CO ₂)	δ ¹³ C (CH ₄)	δD (CH ₄)	R/Ra	He/Ne	Rc/Ra	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar	³⁸ Ar/ ³⁶ Ar
1	12.1	10.5	4.1	2.1	5.2	93.01	2.0	660	13.50	-47.5	-182					
1bis	21	0.19	3.19	0.0575	0.37	97.66	0.71	456	21.1	-41.4	-182	0.024	100.52	0.021	323.3	0.1873
2	7.31	11.25	1.50	17.96	66.92	12.06	0.09	129								
3	20	2.85	1.92	0.22	0.9	97.09	1.08	636	21.86	-47.22	-177.3	0.025	57.20	0.020	307.1	0.1868
4	7.78	11.62	1.46	18.19	68.39	9.15	1.7	89								
5	21	12.3	8.0	2.64	6.60	89.87	0.69	95								
5bis	34.82	13.82	6.06	0.18	0.75	98	1.0	274	21.4	-46.7	-184					

TABELLA 4.7 - Dati chimici ed isotopici sul campionamento della fase gassosa dai coni 1-5 campionati nel maggio 2015 e nel marzo 2016 (in grassetto).

I siti 1, 3 e 5 sono stati campionati sia nel maggio-ottobre 2015 che nel marzo 2016, al fine di avere un confronto temporale ed eseguire le analisi isotopiche dei gas nobili (in particolare elio ed argon). Le analisi chimiche (Tabella 4.7) evidenziano che i vulcani di fango sono a metano dominante, con valori superiori al 90%, ed in minima parte hanno aliquote di anidride carbonica (circa 1%) e idrocarburi leggeri (C₂H₆ compreso in un *range* tra 90 e 600 ppm). I campioni 2 e 4 non sono stati considerati rappresentativi in quanto tra la fase di campionamento alla fase analitica è passato molto tempo e quindi il campionatore ha perso parte del gas al suo interno. Il ritardo nell'analisi è stato dovuto a problemi con la strumentazione del laboratorio.

Da un punto di vista isotopico i campioni analizzati mostrano un rapporto isotopico per l'argon molto simile a quello atmosferico (⁴⁰Ar/³⁶Ar = 295.5) e un rapporto isotopico per l'elio di chiara origine crostale. L'elio, infatti, è un elemento che viene prodotto in seguito a decadimento radioattivo nella crosta e nel mantello; in quest'ultimo può essere presente anche elio primordiale (³He). La velocità con cui l'elio fuoriesce dalla crosta è inferiore alla sua velocità di produzione, così che la crosta stessa costituisce una zona di accumulo per questo elemento. Le acque in movimento nel sottosuolo possono costituire un veicolo per l'accumulo

locale di elio dove esistano trappole adeguate. Ad esempio esso è presente nel fluido in pressione in concentrazioni fino a qualche decina di ppm nei gas del suolo (Bertrami et al., 1984). Nei confronti invece di un gas che risale dal basso, un acquifero freddo agisce in senso opposto, assorbendo i gas più solubili o reattivi e lasciando invece filtrare i più inerti e meno solubili (come l'elio).

L'origine prevalentemente crostale di tale elio è provata dai rapporti $^3\text{He}/^4\text{He}$, compresi tra 0.20 e 2.8 volte il valore dell'atmosfera, ed He/Ne, oscillante tra 9 ed oltre 400 (Bertrami et al., 1984). I valori riportati in tabella 4.6 mostrano un rapporto R/Ra che si aggira intorno allo 0.024, dove R è il rapporto $^3\text{He}/^4\text{He}$ misurato e Ra è il rapporto $^3\text{He}/^4\text{He}$ in aria (1.39×10^{-6} ; Mamyrin & Tolstikhin, 1984).

I dati isotopici dei campioni analizzati (1, 3, 5) mostrano dei valori di $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ e $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ compresi tra -47.5 e -41.4‰V-PDB e tra -184 to -177‰V-SMOW , rispettivamente. Tali valori confermano un'origine termogenica del CH_4 (Fig. 4.13). Nel grafico relativo al rapporto $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ vs. $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ (Schoell, 1980) sono stati messi a confronto i dati di Nirano (pallini viola), con la fase secca di campioni prelevati in provincia di Modena da un pozzo gorgogliante (rombi blu; da Sciarra et al., 2013), e con campioni di gas nel suolo prelevati sugli scavernamenti e sulle fratture che si sono formate a seguito del terremoto in Emilia nel 2012 (stelle rosse; Sciarra et al., 2012). Tale confronto dimostra l'origine termogenica dei vulcani di fango presenti in Emilia e quindi la differente origine di questi apparati rispetto ad altre realtà presenti nel territorio modenese.

In generale, il metano profondo inteso come metano termogenico è generato per maturazione termica delle rocce madri petrolifere cretacee ed è normalmente ospitato nei *reservoir* carbonatici profondi. Infatti, in Pianura Padana i gas termogenici si trovano nei depositi pre-pliocenici che sono caratterizzati da valori di $\delta^{13}\text{C}_1$ compresi da -31 a -51‰ e da presenza di C_{2+} (ossia da altri composti del carbonio con almeno due atomi di C, come gli idrocarburi).

L'origine termogenica del CH_4 , come definito dal diagramma di Schoell in figura 4.13, indica che tale specie gassosa è il prodotto dalla decomposizione della materia organica sepolta nei sedimenti a $T > 100^\circ\text{C}$ (ad esempio, Whiticar e Suess, 1990). Questi dati sono in accordo con quelli riportati da altri autori (Minissale et al, 2000;. Capozzi e Picotti, 2002;. Grassa et al, 2004;. Etiope et al, 2007) per la maggior parte dei gas indagati sui vulcani di fango. Queste emissioni ricche di CH_4 presenti in Appennino Romagnolo sono alimentate da fonti organiche situate a profondità ≥ 3000 m, in un ambiente geneticamente caratterizzato da alta pressione e temperature tra $100-120^\circ\text{C}$ (Tassi et al., 2012).

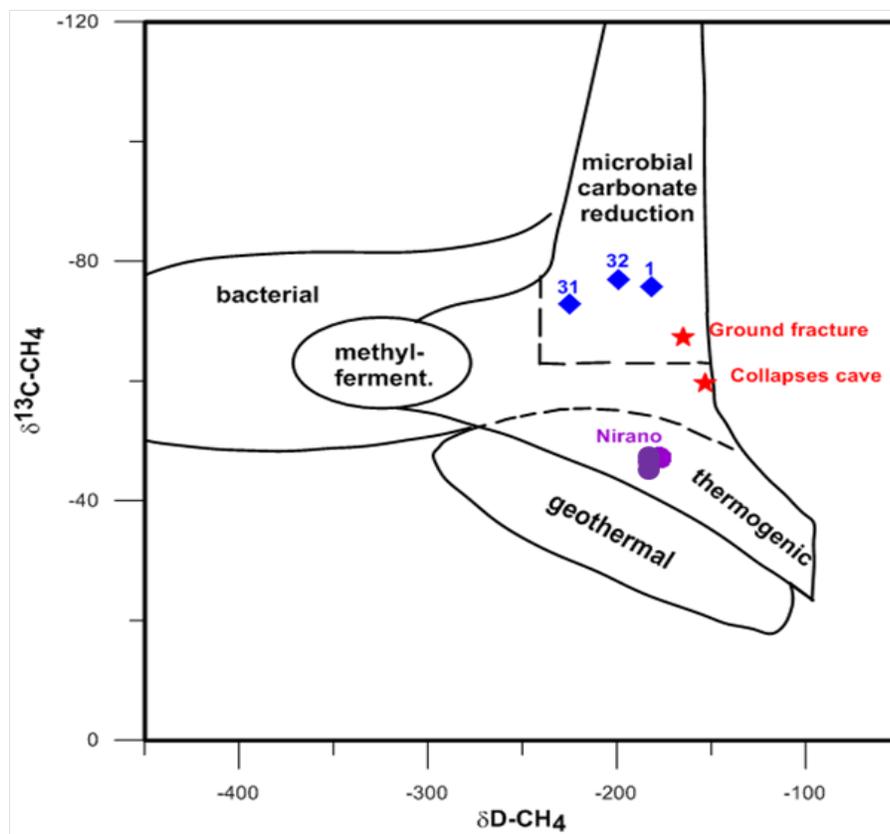


FIGURA 4.13 – Diagramma di Schoell $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ vs. $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ relativo ai gas campionati dai vulcani di fango presso la Riserva Naturale delle Salse di Nirano (pallini viola), messi a confronto con i dati di gas secchi campionati in provincia di Modena (rombi blu; da Sciarra et al., 2013), e campioni di gas nel suolo prelevati dagli scavernamenti e delle fratture createsi durante il terremoto in Emilia nel 2012 (stelle rosse; da Sciarra et al., 2012).

I valori del $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$, essendo in un ambiente a CH_4 dominante (Tabella 4.6), si attestano intorno ai +21‰V-PDB. La firma isotopica del $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ estremamente positivo suggerisce che la CO_2 sia legata all'ossidazione anaerobica di idrocarburi pesanti (Pallasser, 2000), seguita nella maggior parte dei casi da metanogenesi secondaria, in particolare per quei campioni di gas caratterizzati da elevati valori di $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ (> 10 ‰ V-PDB; Tassi et al., 2012). Questo processo, che dipende dal tipo di comunità microbiche e dalle condizioni fisico-chimiche del giacimento, è in grado di arricchire fortemente la CO_2 residua in ^{13}C (Etiopie et al., 2009).

Capitolo V

5.1 Terre Calde di Medolla

La zona in questione, nota con il nome di "Terre Calde di Medolla" si riferisce ad un'area agricola a nord-est della provincia di Modena, conosciuta dalla popolazione locale per le temperature piuttosto alte del terreno, fenomeno che risulta particolarmente evidente in inverno, quando il manto nevoso su questa area si scioglie molto più rapidamente che altrove (Gasperi e Pellegrini, 1981). In effetti, quest'area era già stata segnalata in tempi passati, come documentato dal quotidiano *Il Panaro* (Gazzetta di Modena) nel 1893, ed è caratterizzata dalla presenza di chiazze sub-circolari che incidono gravemente sulla crescita della coltivazione stagionale (Fig. 5.1)



FIGURA 5.1 – Alcune foto che illustrano cosa accade alle coltivazioni in corrispondenza delle chiazze sub-circolari caratterizzate da elevate temperature. La coltivazione cresce più velocemente, ma poi viene bruciata dal calore presente nei livelli più superficiali del suolo.

La prima campagna geochimica nell'area delle Terre Calde di Medolla è stata effettuata nel 2008, eseguendo un campionamento a maglia piuttosto regolare ed andando a misurare tutte le emissioni gassose laddove si notava assenza di vegetazione. Sono state effettuate 35 stazioni di misura dei flussi e delle concentrazioni dei gas del suolo (Fig 5.2), e in corrispondenza di quelle con valori di flusso più elevati sono state effettuate anche le analisi isotopiche sulla CO_2 e sul CH_4 .



FIGURA 5.2 – Ubicazione dei punti di campionamento dei gas nel suolo nei vari anni di campagna (dal 2008 al 2015).

Immediatamente dopo il terremoto del 20 maggio 2012, nel corso dei mesi successivi, e negli anni a seguire (2013, 2014 e 2015), sono state effettuate una serie di prospezioni geochimiche dei gas nel suolo negli stessi punti di misura del 2008, al fine di monitorare gli eventuali cambiamenti legati alle variazioni del campo di stress in atto nella zona. Inoltre, nel settore SW dell'area indagata in cui sono stati misurati elevati flussi e concentrazioni nel suolo è stato perforato un piezometro profondo 2,5 m. Durante la perforazione sono stati determinati la temperatura del suolo, i valori di flusso di CO_2 e CH_4 , e sono stati collezionati dei campioni di gas per le analisi chimiche e isotopiche. Le misurazioni sono avvenute ad intervalli di 10 cm fino a 80 cm di profondità, e ad intervalli di 50 cm a maggiore profondità.

Infine, come ultima analisi della zona sono stati effettuati 4 profili di tomografia elettrica, congiuntamente a misure di flusso di esalazione dal suolo, centrando uno dei punti di massima anomalia termica e geochimica riscontrata nel corso dei vari anni di monitoraggio.

5.2 Risultati

5.2.1 Analisi statistiche dei gas nei suoli e dei flussi di esalazione

I principali parametri statistici dei dati analizzati nel corso dei vari anni di prospezioni geochimiche alle Terre Calde di Medolla, suddivisi in base al periodo di campionamento, sono mostrati in Tabella 5.1. L'insieme dei dati (2008, maggio 2012, settembre 2012, 2013, 2014 e 2015) è stato trattato dal punto di vista statistico tramite i diagrammi di probabilità cumulata (NPP), per distinguere le diverse popolazioni, sempre secondo il metodo di Sinclair (1974; Fig. 5.3).

	ϕCO_2 (g/m ² day)	ϕCH_4 (g/m ² day)	He (ppmv/v)	Ne (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	CH ₄ (ppmv/v)	CO ₂ (%v/v)	C ₂ H ₆ (ppmv/v)	²²² Rn (Bq/m ³)
<i>Data</i>	<i>Ottobre - 2008</i>								
Media	17,66	4,48	5,61	-	1,63	35,83	0,13	0,02	-
Mediana	5,82	0,00	5,61	-	1,30	1,36	0,13	0,00	-
Minimo	2,27	0,00	5,09	-	0,87	0,34	0,02	0,00	-
Massimo	138,46	51,77	6,02	-	4,29	485,19	0,28	0,21	-
Dev. Std	37,59	12,84	0,21	-	0,83	115,19	0,06	0,05	-
<i>Data</i>	<i>Maggio - 2012</i>								
Media	230,78	231,54	5,48	-	9,36	64588,72	5,43	15,25	6970,39
Mediana	37,03	1,50	4,55	-	0,58	515,03	4,80	0,00	6275,00
Minimo	2,32	0,00	1,78	-	0,02	2,78	0,08	0,00	243,00
Massimo	1257,87	9596,03	18,78	-	89,25	403434,77	13,46	137,73	28500,00
Dev. Std	312,72	1173,64	3,60	-	20,04	101000,64	4,61	29,31	5809,65
<i>Data</i>	<i>Settembre - 2012</i>								
Media	107,85	16,41	6,19	15,93	12,28	55533,55	4,43	17,07	9148,41
Mediana	18,30	1,09	5,80	16,28	0,73	31,24	2,75	0,00	8465,00
Minimo	1,06	-1,65	4,72	9,06	0,22	0,56	0,12	0,00	1130,00
Massimo	548,52	553,15	13,90	18,31	147,59	397751,48	12,25	137,36	21100,00
Dev. Std	163,94	74,90	1,28	1,78	30,12	106569,08	3,98	34,20	5211,07

	ϕCO_2 (g/m ² day)	ϕCH_4 (g/m ² day)	He (ppmv/v)	Ne (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	CH ₄ (ppmv/v)	CO ₂ (%v/v)	C ₂ H ₆ (ppmv/v)	²²² Rn (Bq/m ³)
<i>Data</i>	<i>Giugno - 2013</i>								
Media	103,77	42,60	7,17	14,24	6,49	73711,95	3,22	23,27	2014,16
Mediana	33,46	1,05	6,38	13,00	1,41	501,09	1,73	0,00	1690,00
Minimo	3,11	0,00	5,15	2,38	0,38	0,00	0,16	0,00	0,00
Massimo	1183,81	1070,13	14,27	21,16	50,48	552321,24	12,75	202,92	8110,00
Dev. Std	190,10	170,32	2,06	4,46	11,71	167030,13	3,45	54,28	1680,81
<i>Data</i>	<i>Giugno - 2014</i>								
Media	96,16	14,75	5,95	17,42	3,64	75288,89	2,72	4,52	4784,66
Mediana	22,87	0,00	5,51	18,48	0,95	75,06	1,79	0,00	2695,00
Minimo	0,00	-0,94	3,78	0,20	0,00	2,00	0,00	0,00	156,00
Massimo	480,57	167,69	10,53	22,60	37,24	842210,43	11,01	70,80	45600,00
Dev. Std	152,94	40,11	1,25	4,19	7,85	184716,63	2,42	13,03	7070,80
<i>Data</i>	<i>Maggio - 2015</i>								
Media	70,43	39,60	5,38	12,91	4,61	7170,37	2,03	0,14	4145,60
Mediana	22,21	0,01	5,29	12,83	0,95	10,08	1,06	0,10	3380,00
Minimo	4,12	0,00	5,07	11,59	0,31	4,40	0,04	0,10	297,50
Massimo	451,36	1207,41	6,16	16,49	54,52	89745,35	6,32	1,68	10900,00
Dev. Std	98,60	193,42	0,26	0,79	10,81	21707,52	2,06	0,25	3048,10
<i>Data</i>	<i>Marzo - 2016</i>								
Media	8,32	1,82	-	-	-	-	-	-	-
Mediana	6,60	0,02	-	-	-	-	-	-	-
Minimo	4,61	0,00	-	-	-	-	-	-	-
Massimo	22,10	71,45	-	-	-	-	-	-	-
Dev. Std	3,76	11,29	-	-	-	-	-	-	-

TABELLA 5.1 - Principali parametri statistici, suddivisi per anno di campionamento, relativi ai flussi di CO₂ e di CH₄ espressi in g/m²day, alle concentrazioni espressi per He, Ne, H₂, CH₄ e C₂H₆ in ppm, per la CO₂ in % e per il Rn in Bq/m³.

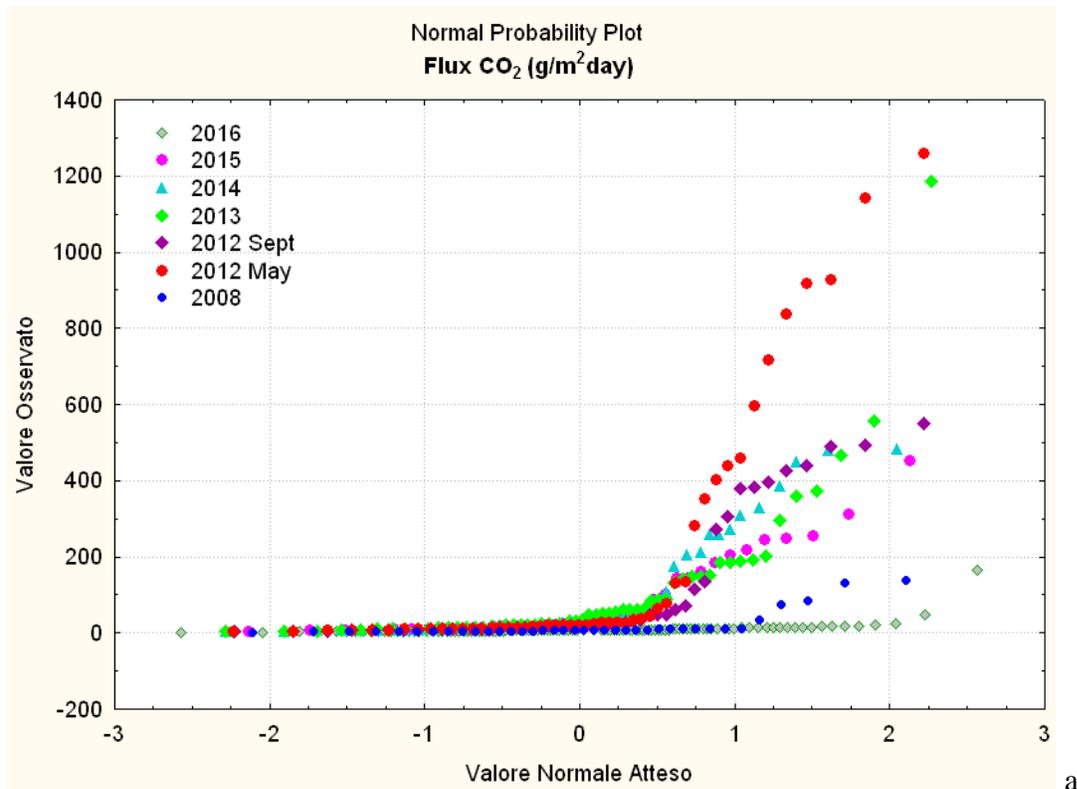
L'analisi statistica eseguita dal NPP del ϕCO_2 (Fig. 53a) evidenzia la presenza di varie classi di popolazione in base all'anno in cui sono state effettuate le misure. La distribuzione normale relativa al 2008 ha evidenziato dei valori mediamente molto più bassi di quelli riscontrati negli anni successivi. Nel 2008 è stato possibile riconoscere la prima classe di popolazione compresa tra 0 e 20 $\text{g/m}^2\text{day}$ (threshold), la seconda compresa tra 20 e 100 $\text{g/m}^2\text{day}$ (anomalie locali), la terza comprendeva i valori superiori ai 100 $\text{g/m}^2\text{day}$ (deboli anomalie). Nella campagna geochimica del maggio 2012, sono stati misurati i valori più elevati di tutte le campagne, e sono state riconosciute altre classi; una quarta compresa tra 100 e 220 $\text{g/m}^2\text{day}$ (valori anomali), una quinta tra 220 e 580 $\text{g/m}^2\text{day}$ (valori fortemente anomali) e una sesta con valori superiori ai 580 $\text{g/m}^2\text{day}$ (outliers). Questi ultimi, che arrivano a valori superiori ai 1200 $\text{g/m}^2\text{day}$, sono presenti soltanto nella campagna di maggio 2012 e di giugno 2013. Nel diagramma è inoltre presente la distribuzione normale dei dati di flusso misurati lungo i profili effettuati nel marzo 2016, congiuntamente ai profili di prospezione geoelettrica. Questi ultimi dati evidenziano i valori minimi di flusso di CO_2 relativi all'intero dataset.

Gli NPP relativi alle misure di temperatura al suolo (Fig. 5.3b) sono relativi al periodo 2012-2016, in quanto nella campagna del 2008 non era stato previsto di effettuare tale tipo di misurazione. Il diagramma evidenzia il minimo in temperatura nell'ultima campagna (2016), ed una variabilità nei restanti anni. Le classi di popolazione riconosciute variano da un background per valori fino ai 22°C, una classe di valori compresa tra i 22 e i 30 °C (anomalie locali), una compresa tra 30 e 40 °C (valori anomali), e i valori fortemente anomali maggiori di 40°C. questi ultimi sono stati misurati nelle campagne 2012 e 2014 in vari siti, mentre nel 2013 e 2015 soltanto nei due siti caratterizzati dalle emissioni di gas maggiormente rilevanti.

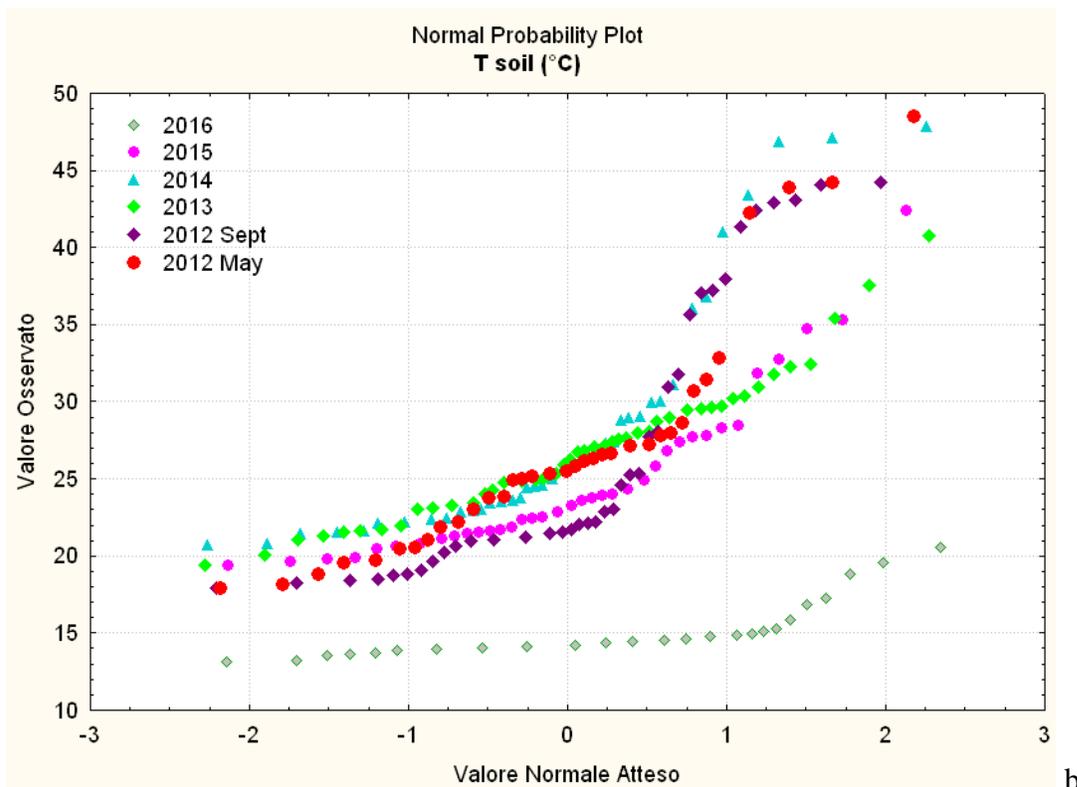
Per quanto riguarda l'interpretazione dei flussi di CH_4 , effettuata tramite il diagramma di probabilità cumulata la Fig. 5.3c mostra come le misure del maggio 2012 schiacciano totalmente verso il basso tutte le altre, arrivando a valori di quasi 10000 $\text{g/m}^2\text{day}$. Al fine di apprezzare i salti e le variazioni di pendenza nelle altre campagne di misure, il grafico è stato tagliato a 1200 $\text{g/m}^2\text{day}$ (Fig. 5.3d). Anche in questo caso si può notare come la campagna del 2016 sia caratterizzata dalla presenza di valori mediamente più bassi.

In generale, si possono distinguere 6 classi di popolazione: la prima compresa tra i valori negativi e 18 $\text{g/m}^2\text{day}$ (*background*), la seconda compresa tra 10 e 18 $\text{g/m}^2\text{day}$ (anomalie locali), la terza tra 18 e 44 $\text{g/m}^2\text{day}$ (deboli anomalie), la quarta tra 44 e 100 $\text{g/m}^2\text{day}$ (valori anomali), la quinta con valori compresi tra 100 e 400 $\text{g/m}^2\text{day}$ (forti anomalie), la sesta con

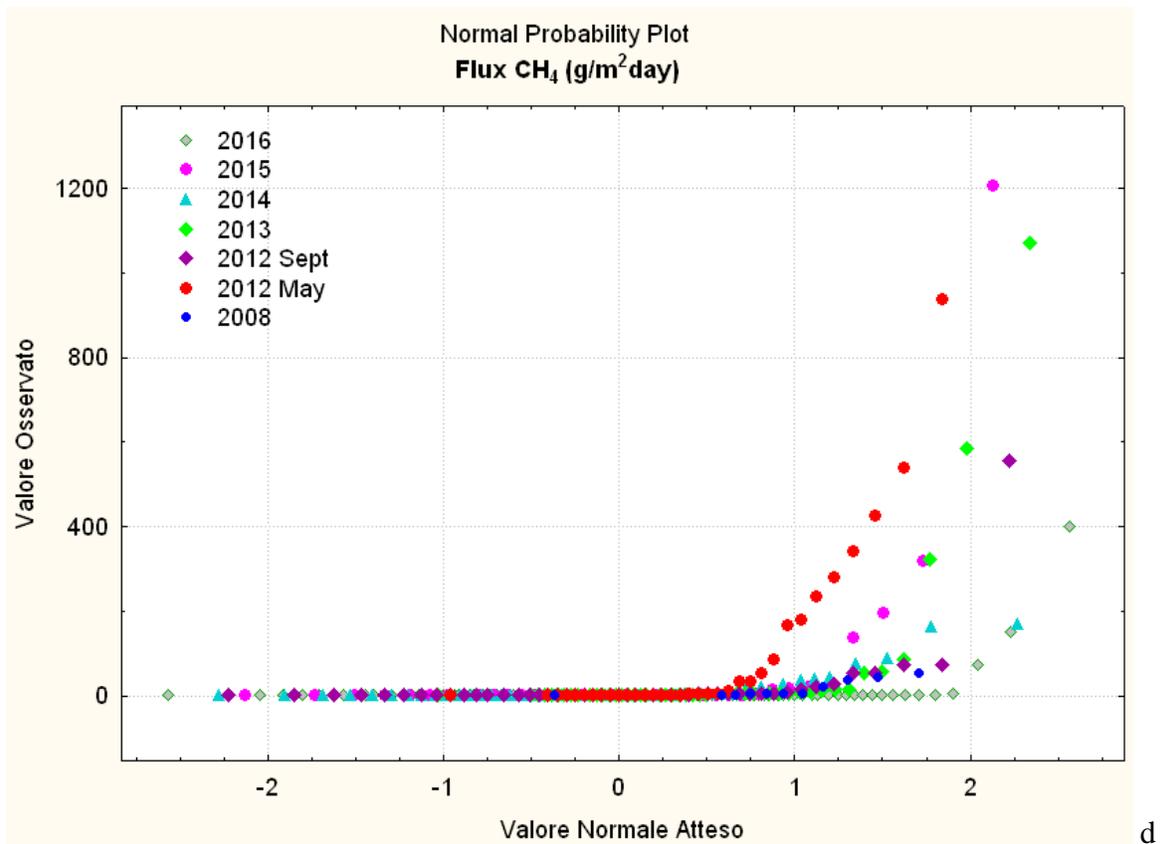
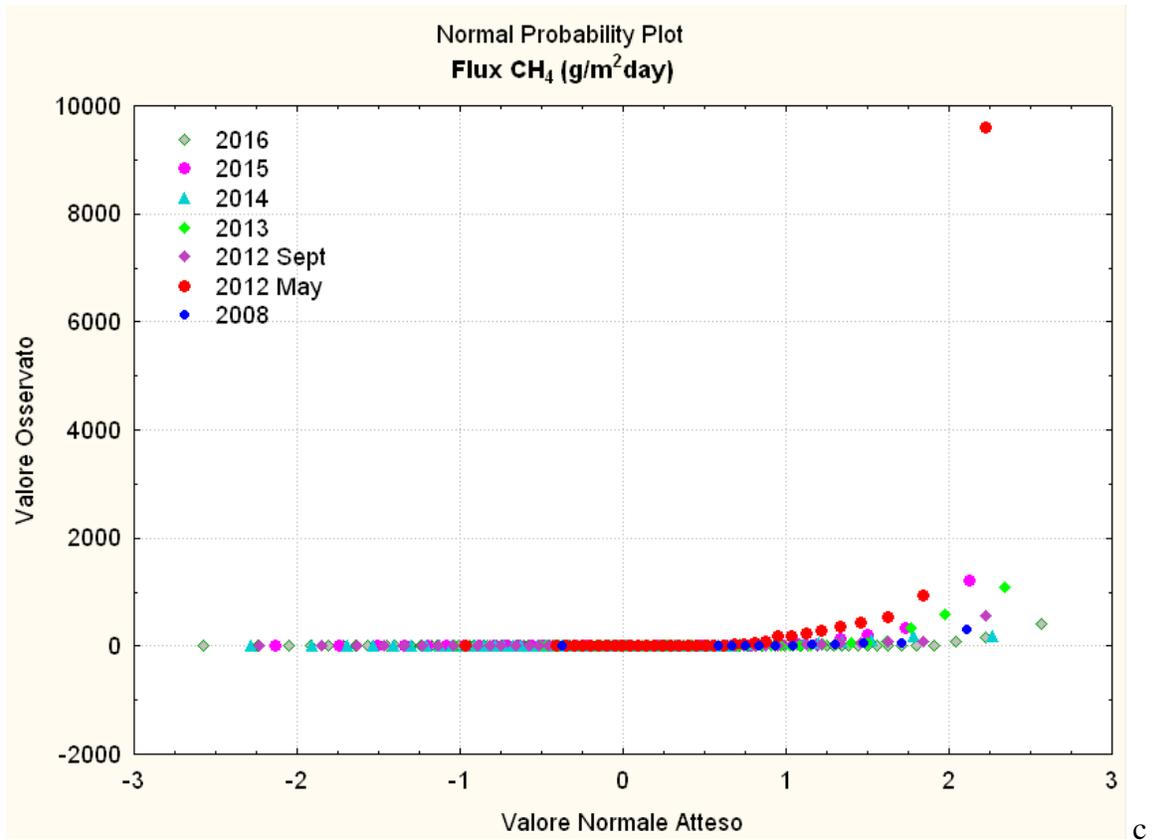
valori > di 400 mg/m²day caratterizzate da *outliers*. Questi ultimi sono presenti in tutte le campagne tranne in quelle del 2008 e del 2014.

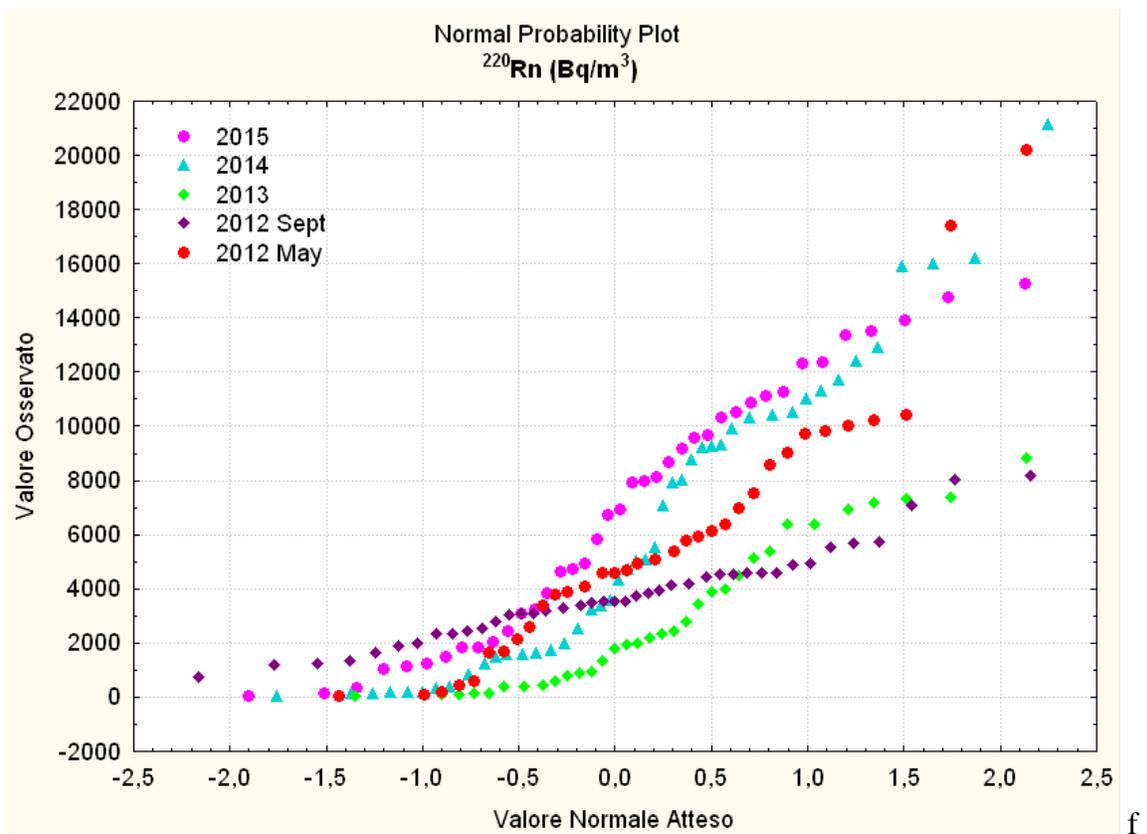
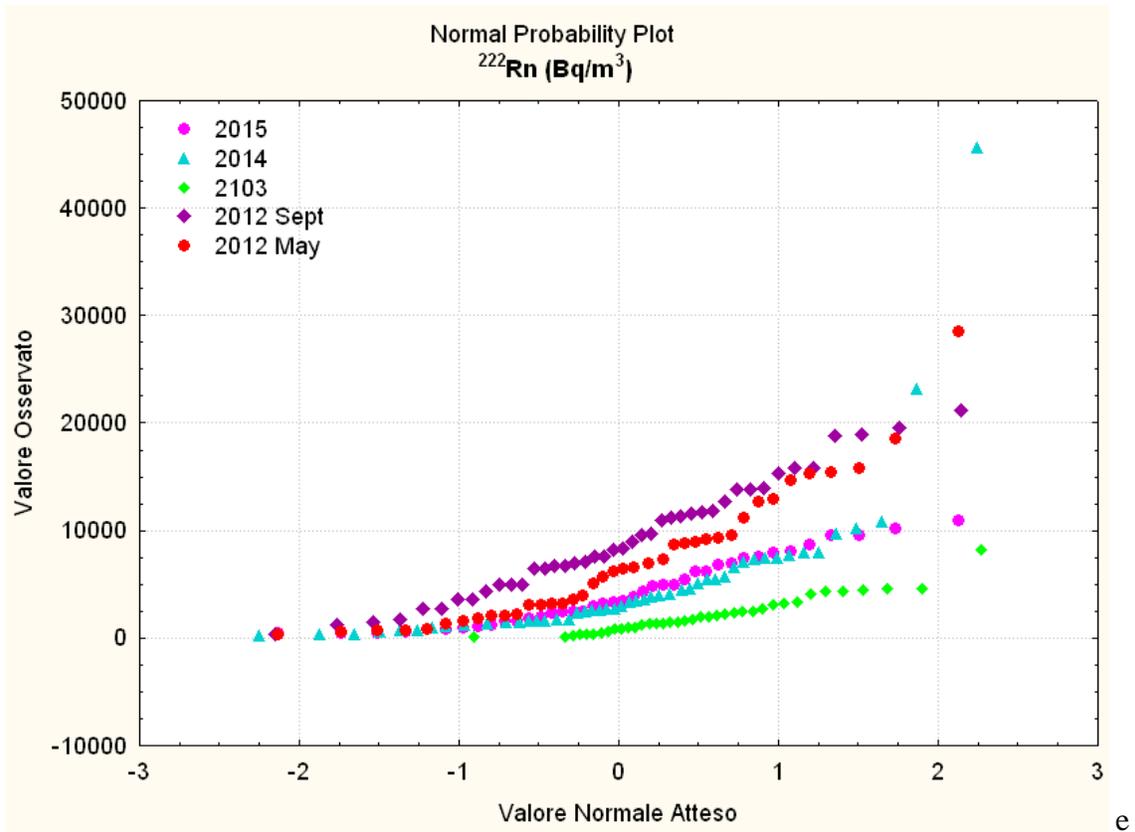


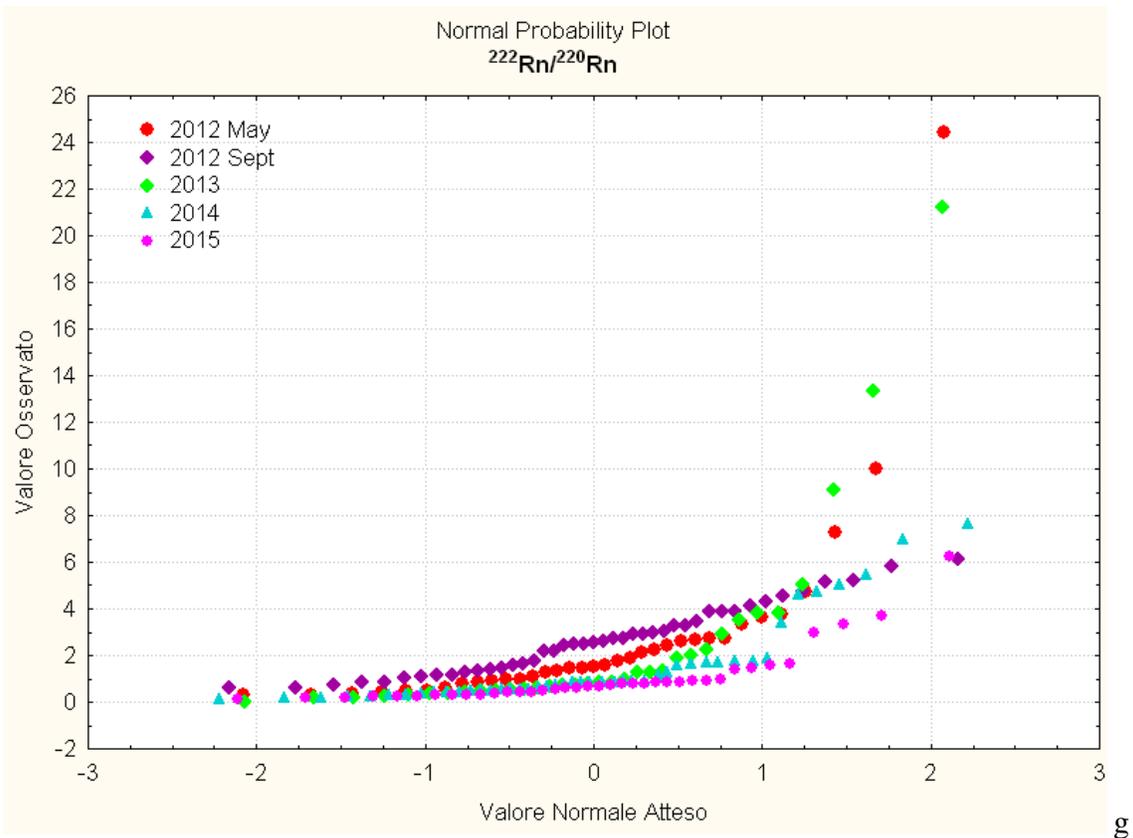
a



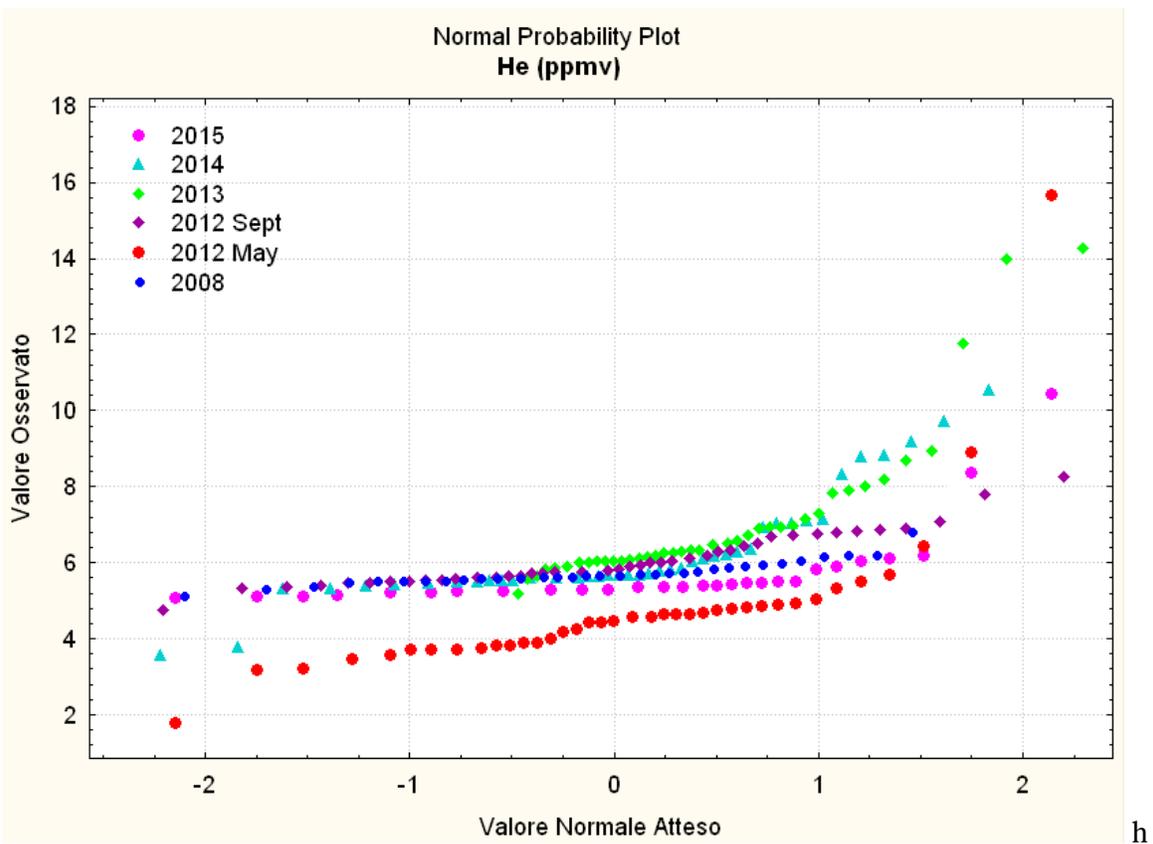
b



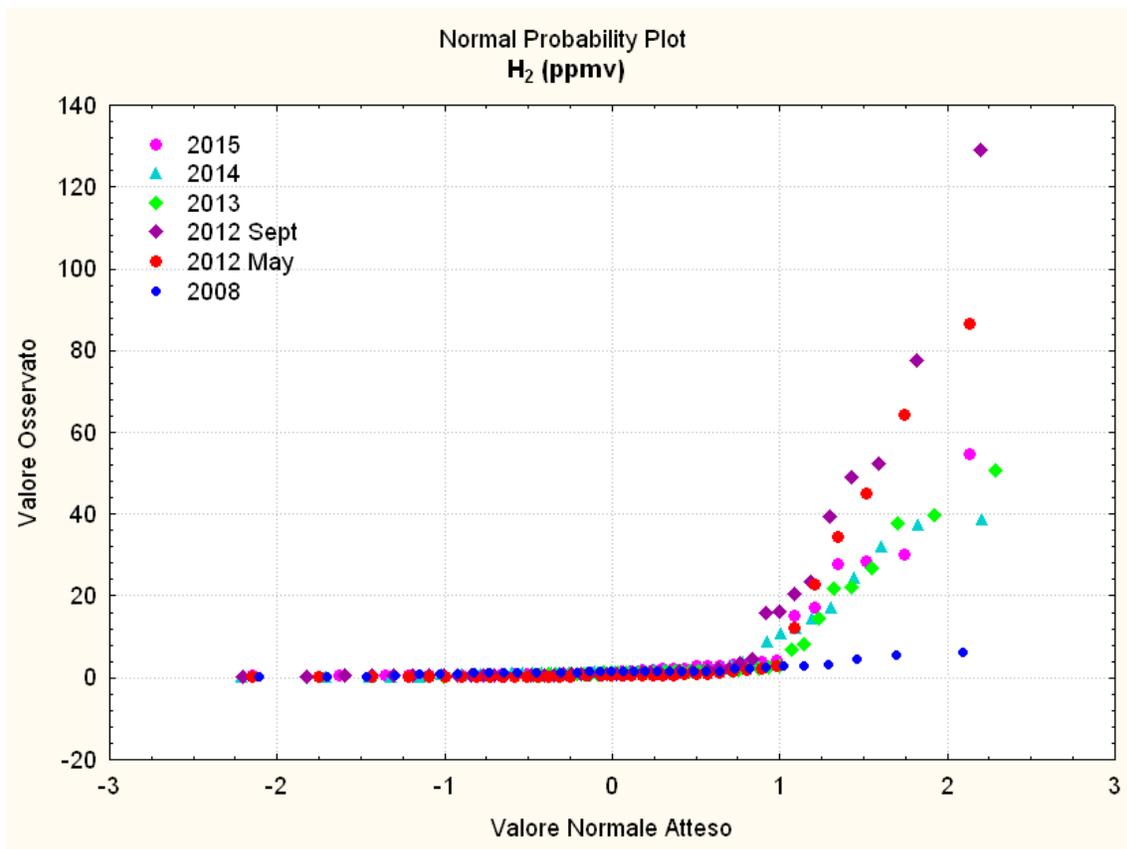




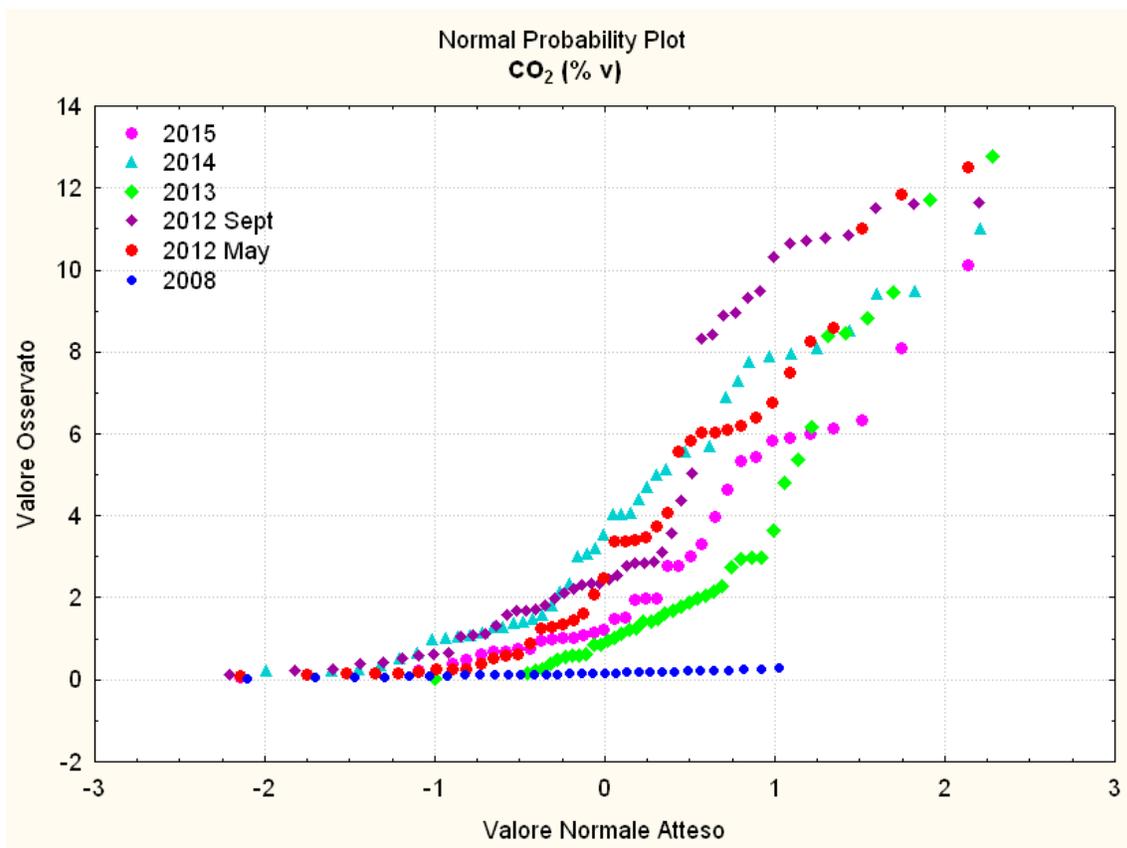
g



h



i



l

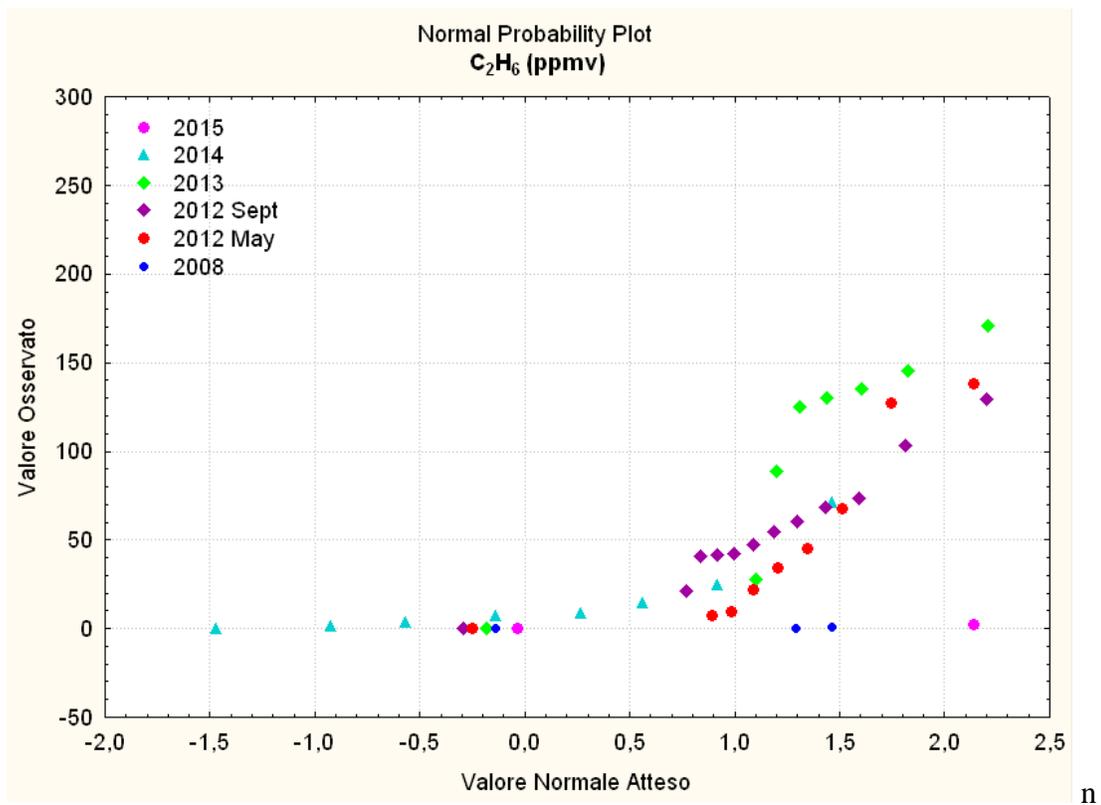
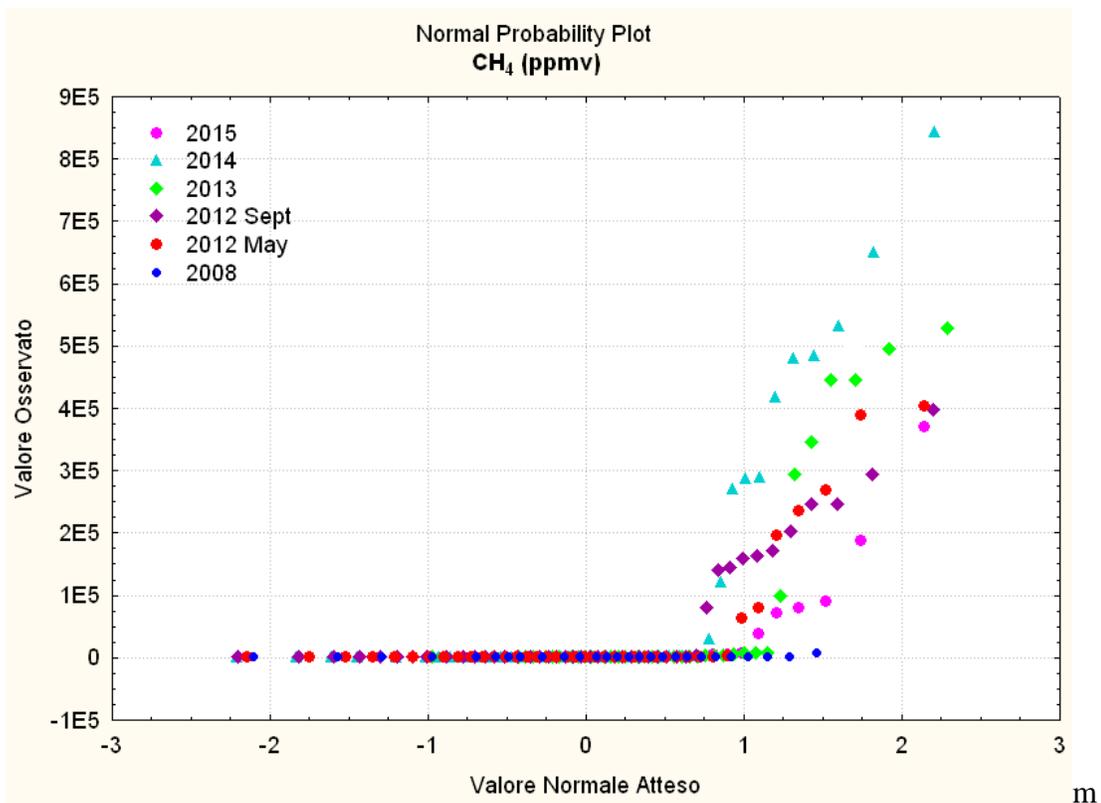


FIGURA 5.3 - Diagrammi di probabilità cumulata relativi ai valori di: ϕCO_2 (a) e ϕCH_4 (c-d), espressi in $\text{g/m}^2\text{day}$; T °C al suolo (b); ^{222}Rn (e) e ^{220}Rn (f), espressi in Bq/m^3 , ^{222}Rn vs ^{220}Rn (g); He (h) e H_2 (i), espressi in ppm; CO_2 (l), espressi in % vol., CH_4 (m) e C_2H_6 (n), espressi entrambi in ppm.

Il grafico di probabilità cumulata del radon (Fig. 5.3e) è relativo al periodo 2012-2015, in quanto la campagna del 2008 era stata effettuata solo per verificare la presenza di metano nelle chiazze senza vegetazione, e quindi non si era ritenuto necessario verificare anche le attività degli elementi radioattivi dal suolo, mentre nel 2016 sono state fatte soltanto misure di flusso lungo i profili geoelettrici. La distribuzione del ^{222}Rn evidenzia un incremento dei valori nella campagne del maggio e del settembre 2012, seguite da un netto decremento nella campagna del 2013, per poi aumentare lentamente nel 2014 e ancora nel 2015. Nel complesso sono state determinate 5 classi di popolazioni: la prima caratterizzata dai valori di background tipici della zona compresi tra 0 e 5000 Bq/m^3 , la seconda compresa tra 5000 e 11000 Bq/m^3 (anomalie locali), la terza compresa tra 11000 e 18000 Bq/m^3 (deboli anomalie), la quarta compresa tra 18000 e 22000 Bq/m^3 (valori anomali), e la quinta con valori superiori ai 22000, considerati molto anomali per la zona, e presenti soltanto nelle campagne di maggio e settembre 2012 e 2014.

Il grafico relativo al thoron (Fig. 5.3f) mostra un andamento opposto a quello del radon, infatti, il trend di distribuzione dei dati mostra che le campagne del 2012 hanno valori inferiori a quelle del 2014 e 2015. I dati del 2013 sono tendenzialmente più bassi anche nella distribuzione del thoron. Per quanto riguarda la determinazione delle classi di popolazione, nel complesso si è potuta riscontrare la presenza di 5 classi di popolazione, la prima compresa tra 0 e 5000 Bq/m^3 (soglia di anomalia), la seconda tra 5000 e 9000 Bq/m^3 (anomalie locali), la terza tra 9000 e 12000 Bq/m^3 (deboli anomalie) e la quarta tra 12000 e 16000 Bq/m^3 (valori anomali) e la quinta caratterizzata da valori superiori a 16000 Bq/m^3 (valori molto anomali). Questa ultima classe di valori anomali è rappresentata soltanto nelle campagne di maggio 2012 e in minima parte in quella del 2014.

Per meglio evidenziare se il sistema di migrazione di queste specie gassose risenta o meno dei fenomeni di circolazione superficiale è stato elaborato anche un grafico di probabilità cumulata basato sul rapporto tra radon e thoron (Fig. 5.3g). I valori più alti del rapporto indicano un apporto dalle zone più profonde del radon nelle campagne di maggio 2012 e giugno 2013.

Il grafico relativo all'elio (Fig. 5.3h) evidenzia una netta diminuzione dei valori di concentrazione nel corso della campagna del maggio 2012 rispetto alla distribuzione dei dati del 2008. L'andamento nella distribuzione dei dati aumenta nel settembre 2012, e lentamente ancora nel 2013 e 2014, per poi ritornare ai valori del 2008 nel 2015. Le classi di popolazione riconosciute sono 4, e il valore di elio naturalmente presente nell'atmosfera pari a 5.2 ppm è

stato preso come riferimento per calcolare il valore di fondo con la soglia di anomalia posta a 5.5 ppm. La seconda una classe di popolazione è compresa tra 5.5 e 7 ppm e contempla i valori di anomalia locali, la terza classe quei valori compresi tra 7 e 11 ppm, caratteristici dei valori debolmente anomali, e la quarta costituita da valori maggiori di 11 ppm, rappresenta la classe di valori anomali.

Il grafico di probabilità cumulata dell'idrogeno (Fig. 5.3i) evidenzia invece una distribuzione dei dati abbastanza omogenea per valori bassi (fino a 10 ppm), passando poi a delineare un trend con valori maggiormente elevati nelle campagne del 2012 e andamenti abbastanza confrontabili nelle campagne del 2013, 2014 e 2015. I valori di background sono compresi tra 0 e 1.8 ppm, le anomalie locali tra 1.8 e 4 ppm, le deboli anomalie tra 4 e 10 ppm, i valori anomali tra 10 e 36 ppm, valori molto anomali tra 36 e 60 ppm, e gli outliers per valori maggiori di 60 ppm.

Il grafico di probabilità cumulata della CO₂ (Fig. 5.3l), mostra una curva di distribuzione dei dati caratterizzata da una prima classe di valori che variano da 0 a 1% (*background*), una seconda classe di popolazione compresa tra 1 e 2% (soglia di anomalia), una terza classe tra 2 e 3% (anomalie locali), una quarta classe con un andamento pressoché lineare fino al 6% (valori anomali), una quinta classe di popolazione caratterizzata da valori compresi tra 6 e 10% (valori fortemente anomali), e l'ultima classe con valori maggiori del 10% in volume (outliers). L'andamento dei dati evidenzia che la campagna del 2008 presenta un range di valori molto inferiori rispetto alle campagne geochimiche effettuate durante e dopo la sequenza sismica.

Per quanto riguarda il grafico del metano (Fig. 5.3m) è possibile notare la presenza di 6 classi di popolazione, con la prima classe di popolazione compresa tra i valori minimi e i 1000 ppm (soglia di anomalia), le altre classi comprese tra i valori di 1000 ppm e 4% in vol. (anomalie locali), tra 4% e 10% (deboli anomalie), tra 10 e 18% (valori anomali), tra 18 e 30% ppm (forti anomalie) e valori > di 30% in volume (*outliers*).

Il NPP dell'etano (C₂H₆; Fig. 5.3n) evidenzia la presenza di 7 classi di popolazione, con la prima classe di popolazione in valori minimi equamente distribuiti in tutte le campagne. Questa classe di popolazione di background dovrebbe essere la più numerosa statisticamente, perché solitamente l'etano non è presente nei suoli se non in presenza di reservoir ad idrocarburi. Le altre classi di popolazione che si possono distinguere sono comprese tra 10 e 30 ppm (anomalie locali), tra 30 e 80 ppm (deboli anomalie), tra 80 e 135 ppm (valori anomali), tra 135 e 300 ppm (forti anomalie).

5.2.2 Mappe di distribuzione dei gas nei suoli e dei flussi di esalazione

Le mappe ad isoconcentrazione, elaborate per le singole specie gassose, sono state costruite sulla base delle differenti classi di popolazione identificate tramite gli NPP. Al fine di rendere confrontabili i dati relativi ai differenti anni di prospezione geochimica, ed apprezzare meglio le eventuali variazioni, le mappe sono state elaborate utilizzando la stessa scala.

Dall'analisi della distribuzione del flusso di metano misurato nel corso delle varie campagne (Fig. 5.4) si può facilmente osservare che le aree con il maggiore tasso di emissione di gas naturale sono localizzate grossomodo sempre nel terreno di fronte al toponimo Corte Wegmann, e coincidono con le chiazze senza vegetazione riscontrate sia da foto aeree che sul campo (vedi §2.3.2). In particolare, il punto di misura Med20 è sempre contraddistinto dai valori maggiormente anomali di tutte le campagne di misura, mentre il punto di misura Med3 mostra un netto decremento dei valori di flusso nel 2014 (Fig. 5.4e). Il punto Med14, localizzato ad est dei due precedenti punti, presenta valori molto anomali soltanto nel corso della sequenza sismica del 2012 (Fig. 5.4 b-c); a partire dalla campagna del 2013 (Fig. 5.4d), ed ancora più evidente nel corso di quelle del 2014 e 2015 (Fig. 5.4d-e, rispettivamente), denota una diminuzione del flusso con un trend costante di avvicinamento ai valori pre-sisma. L'area d'indagine circostante alle chiazze senza vegetazione, presenta dei valori di flusso che rientrano nel background tipico dell'area, in tutte le campagne di misura. Nel complesso, si può affermare che nel corso delle varie campagne è stato riscontrato un cambiamento nella quantità di metano che esala naturalmente dal suolo, il quale è aumentato di un ordine di grandezza tra il 2008 ed il 2012. Inoltre, è possibile vedere un trend di valori debolmente anomali in direzione est-ovest (a partire dalla campagna del 2013) che non era presente nelle campagne precedenti.

Le mappe ad isconcentrazione relative al flusso di CO₂ (Fig. 5.5), evidenziano le stesse variazioni che sono già state riscontrate per il flusso di CH₄, con distribuzione delle zone maggiormente anomale confrontabili (soprattutto nel 2008; Fig. 5.5a). Va comunque detto che oltre alla fascia anomala orientata in direzione est-ovest, le mappe di distribuzione spaziale del flusso di CO₂ del 2013 e 2015 mostrano altre zone anomale nel settore nord e sud dell'area di studio (Fig. 5.5d – f, rispettivamente).

La prospezione dei gas nel suolo (concentrazioni) effettuata nella stessa area delle misure di flusso, ha rilevato valori veramente elevati della concentrazione di metano (Fig. 5.6), che arrivano fino a 84% v/v nel punto MED 20 nella campagna del 2014, il medesimo punto con il valore massimo di flusso di metano ed anidride carbonica (9596,03 e 1183,81 g/m²giorno, nel

maggio 2012 e 2013, rispettivamente). Anche le altre specie gassose correlate al metano (C_2H_6 e H_2) analizzate nei suoli mostrano valori anomali esclusivamente in corrispondenza delle chiazze senza vegetazione presenti nel terreno (Fig. 5.7 e 5.8, rispettivamente).

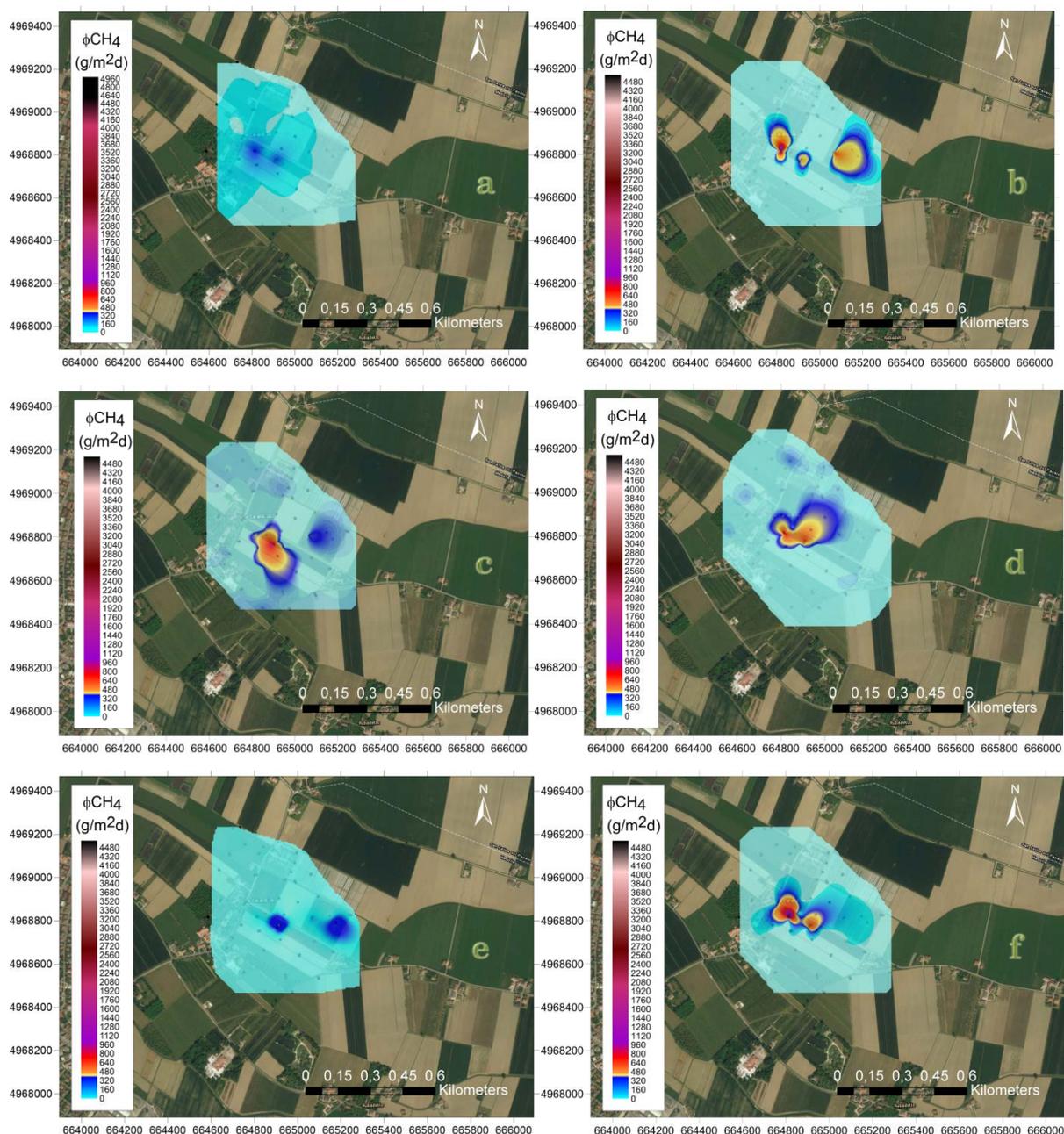


FIGURA 5.4 – Mappa di distribuzione del ϕ_{CH_4} (espresso in g/m^2d) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

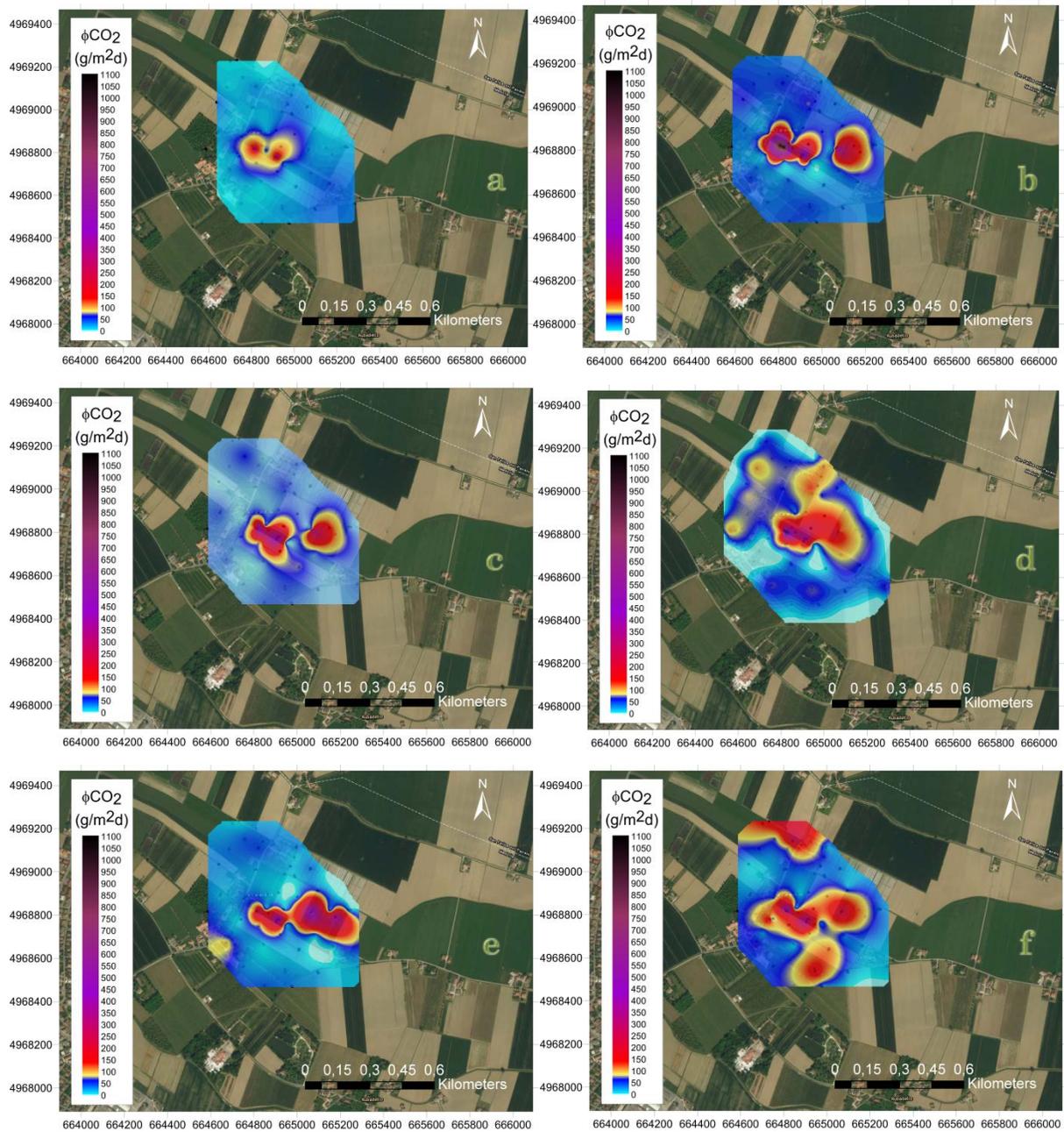


FIGURA 5.5 – Mappa di distribuzione del ϕ_{CO_2} (espresso in g/m^2d) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

In particolare, le mappe ad isoconcentrazione dell'etano (Fig. 5.7) mostrano una distribuzione molto simile a quella del metano in quasi tutte le campagne di misura. L'unica sostanziale differenza si ha nella campagna del 2014 (Fig. 5.7e), dove l'etano è presente in alte

concentrazioni solamente nel punto Med20. Il valore massimo di etano (170 ppm nel suolo) è stato misurato nel corso della campagna del 2013 (Fig. 5.7d).

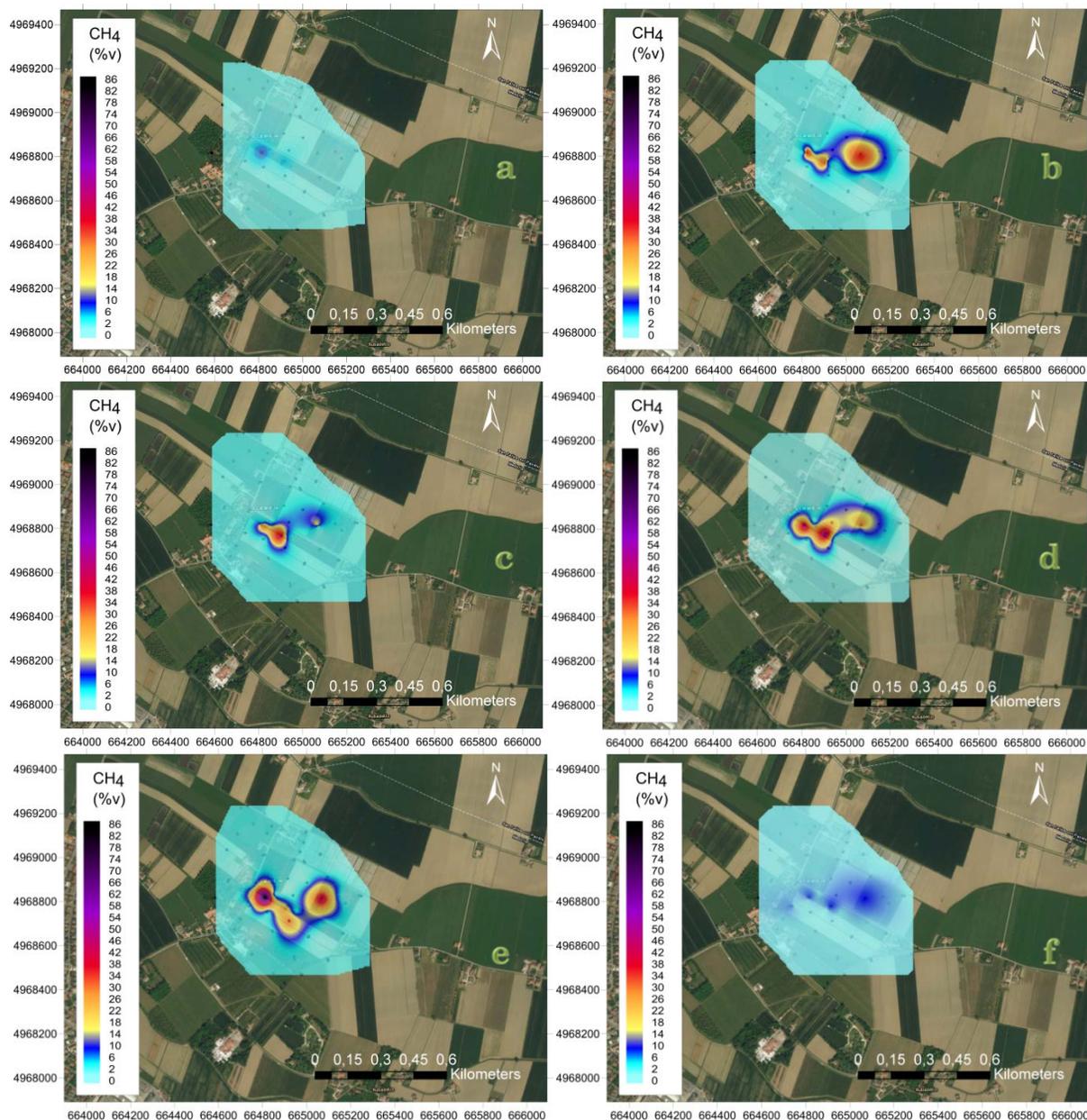


FIGURA 5.6 – Mappa di distribuzione dei valori di concentrazione del CH₄ (espresso in % vol.) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

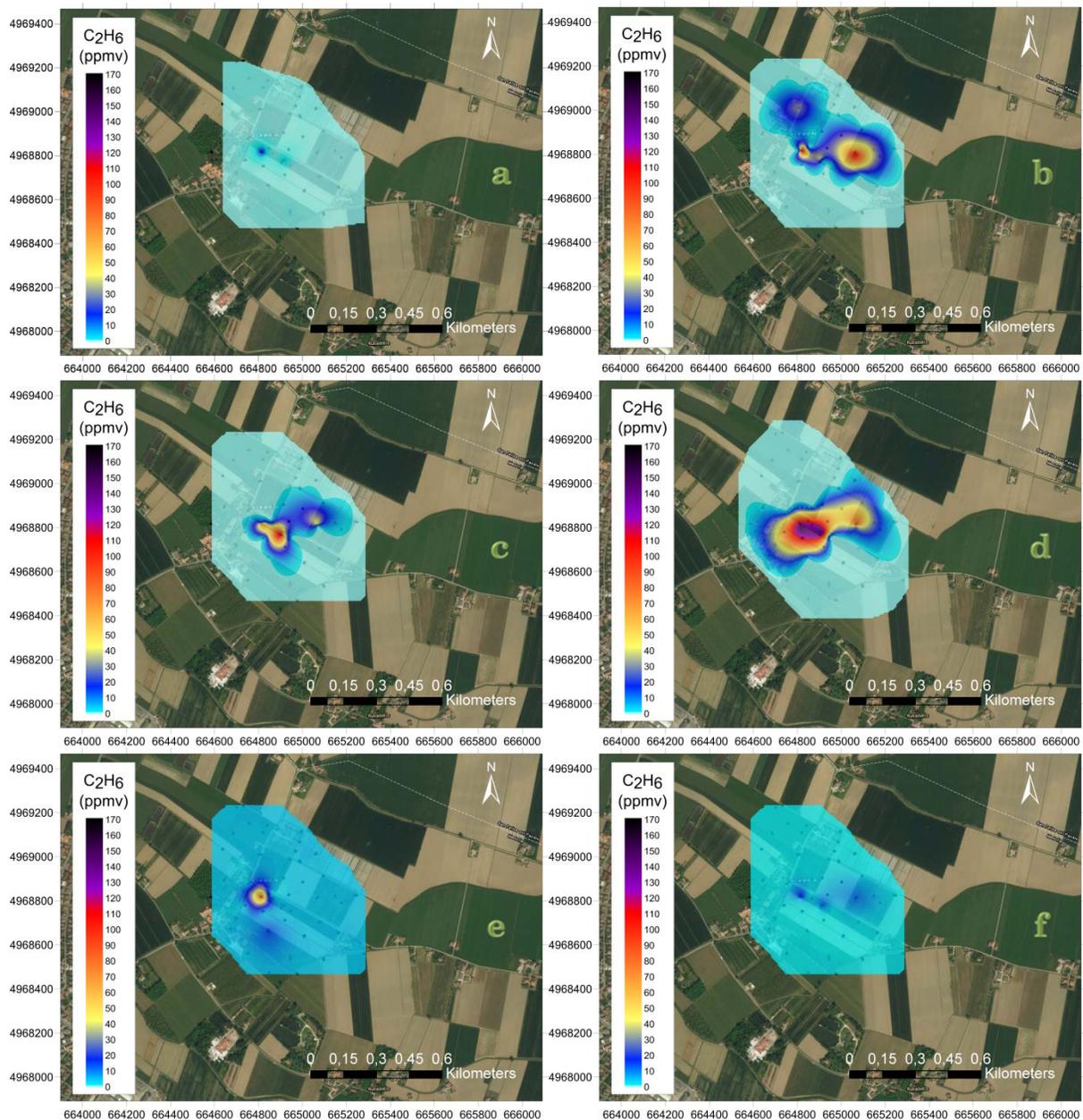


FIGURA 5.7 – Mappa di distribuzione dei valori di concentrazione di C₂H₆ (espresso in ppm vol.) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

L'idrogeno (Fig. 5.8) evidenzia la presenza di un solo punto di misura caratterizzato da valori superiori al background nella campagna del 2008, e un andamento nella distribuzione dei valori anomali all'interno dell'area campionata molto simile al CH₄ e C₂H₆ fino al 2014, per poi mostrare un netto allineamento anomalo di valori in direzione SW-NE. Il valore massimo dell'intero dataset è stato misurato nella campagna del settembre 2013, nel punto Med3.

Questi valori di idrogeno sono molto importanti, in quanto non vi sono altri esempi in letteratura di misure di idrogeno effettuate durante una sequenza sismica sul territorio italiano, quindi rivestono una notevole rilevanza.

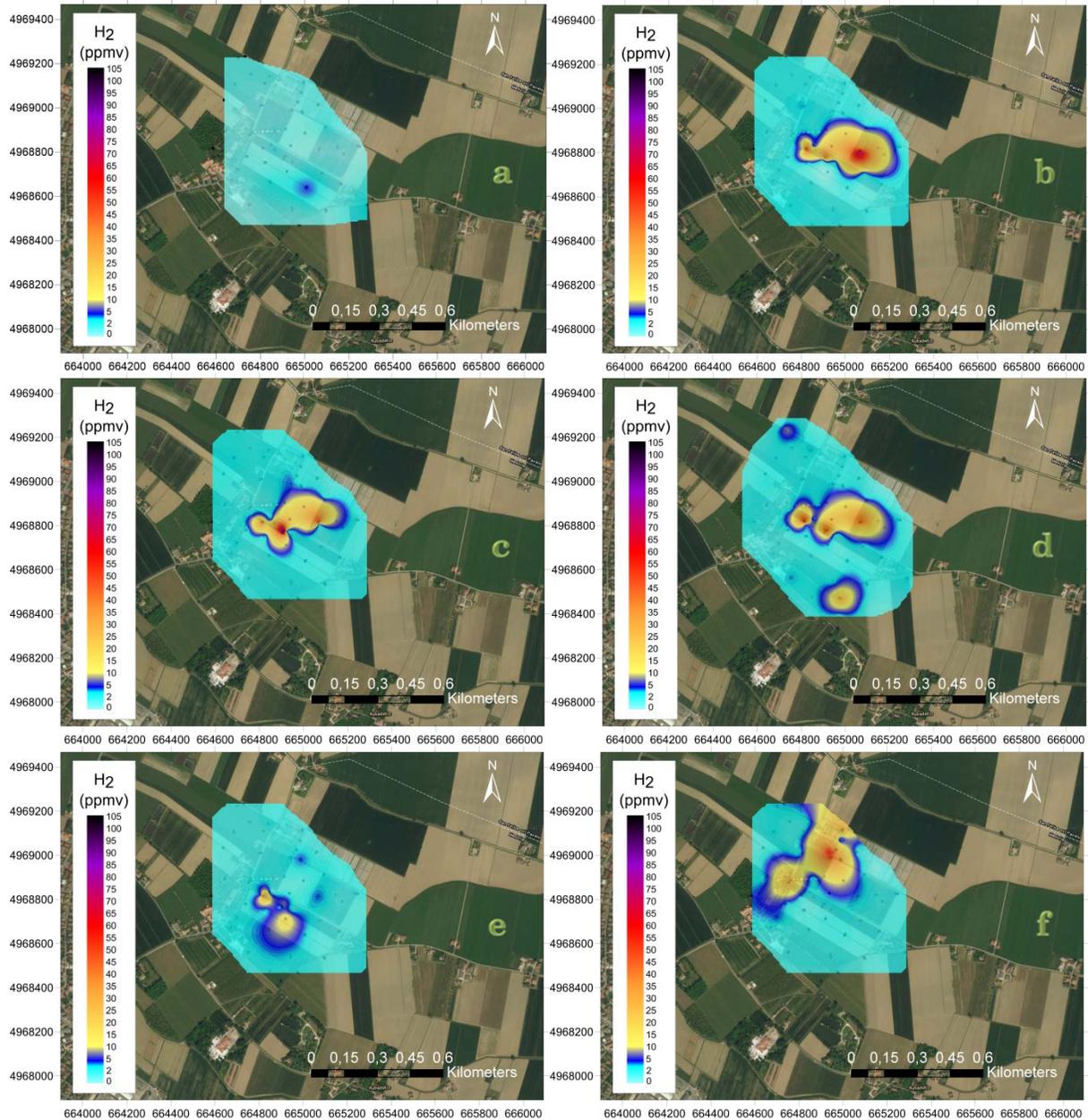


FIGURA 5.8 – Mappa di distribuzione dei valori di concentrazione di H₂ (espresso in ppm vol.) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

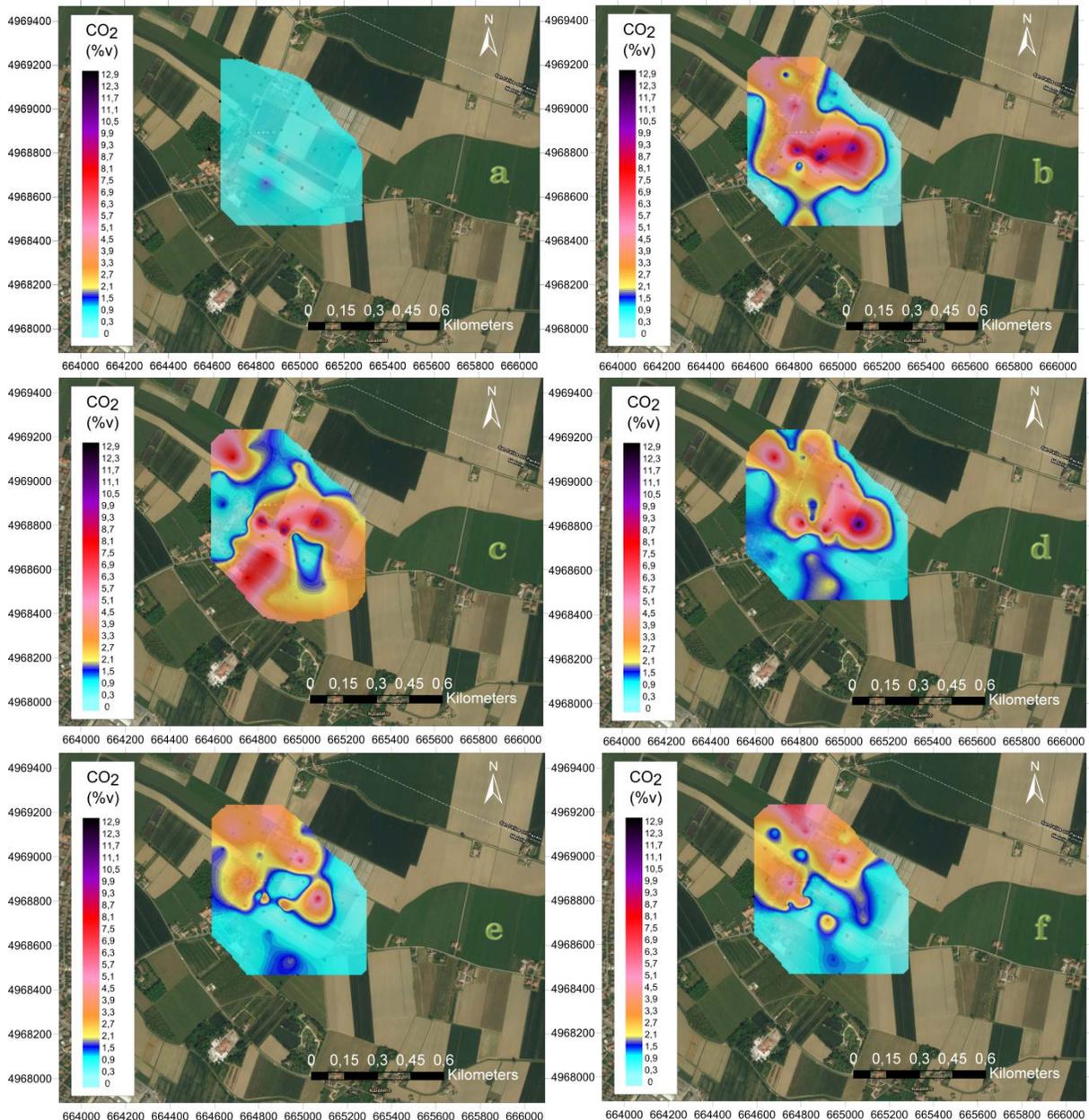


FIGURA 5.9 – Mappa di distribuzione dei valori di concentrazione di CO₂ (espressi in % vol.) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

Per quanto riguarda i valori di concentrazione dell’anidride carbonica (Fig. 5.9) si può notare come questa specie gassosa abbia avuto un comportamento geochimico differente rispetto alle specie trattate finora. Infatti, nel 2008 la CO₂ aveva un punto di misura caratterizzato da valori leggermente elevati, il Med23, con tutto il resto dell’area campionata che ricadeva nei valori di background, inferiori al 1% (Fig. 5.9a). Nel corso delle due campagne eseguite nel 2012, si

può notare un aumento generalizzato dei valori di CO₂, che arrivano fino ad un massimo di 11% nel punto Med3 (maggio 2012) (Figs. 5.9b-c), e rimangono intorno al 10% in volume per tutto il 2013 anche nei punti Med20 e Med14 (Fig. 5.9d), per poi diminuire lentamente nel 2014 (Fig. 5.8e) e 2015 (Fig. 5.9f).

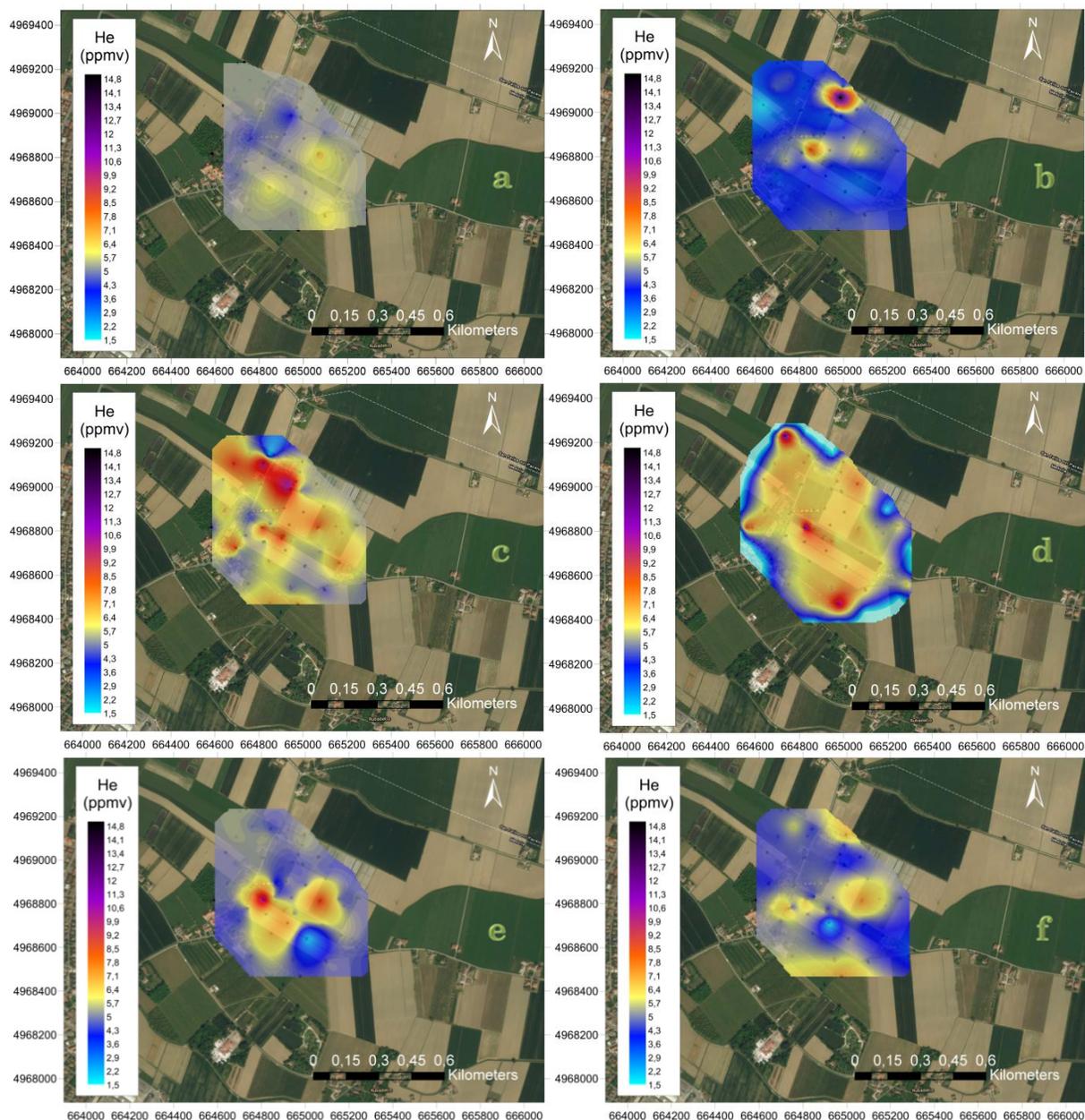


FIGURA 5.10 – Mappa di distribuzione dei valori di concentrazione di He (espresso in ppm vol.) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: 2008 (a), maggio 2012 (b), settembre 2012 (c), 2013 (d), 2014 (e), 2015 (f).

Dall'elaborazione delle mappe ad isoconcentrazione, si può notare anche come ci sia stata una migrazione delle anomalie di CO₂ dalla parte centrale dell'area studiata (centrata sui punti Med20 e Med3), verso il settore sud nel settembre 2012 (Fig. 5.9c), per poi aumentare ed allinearsi verso nord, seguendo un trend circa N-S (Figs. 5.9d-e-f).

Per quanto riguarda i valori di elio (Fig. 5.10) possiamo notare come questa specie gassosa, che è la più volatile e fugace tra tutte, abbia avuto un comportamento molto particolare. Infatti, rispetto ai valori normali tipici dell'aria (5.2 ppm) o rispetto alla media nazionale (5.48 ppm; Tabella 4.2, §4.2.2) che vengono presi come riferimento, c'è stata una netta diminuzione dei valori di concentrazione nella campagna del maggio 2012 (Fig. 5.10b) per poi aumentare nel settembre 2012 (Fig. 5.10c), formando un allineamento anomalo in direzione SE-NW. Nel 2013 (Fig. 5.10d) si può notare un aumento diffuso della quantità di elio in tutta l'area, per poi attestarsi soltanto con pochi valori elevati al centro dell'area di studio, formando un allineamento leggermente anomalo nelle campagne del 2014 e 2015 (Figs. 5.10e-f).

Va comunque sottolineato che a differenza del trend totale e dei dati misurati, il valore massimo di elio è stato misurato nella campagna del maggio 2012, con un valore pari a 15.65 ppm.

Infine, il radon non mostra particolari trend anomali in nessuna campagna di misura, ma solamente degli spot di valori più elevati. In particolare, l'attività del radon nel suolo mostra valori mediamente più bassi rispetto a quelli medi nazionali (19100 Bq/m³; Tabella 4.2, §4.2.2), con intere campagne di misura caratterizzate da valori inferiori ai 11000 Bq/m³ (Figs. 5.11c-e). Nelle misure effettuate nel maggio 2012 è stato riscontrato il valore massimo pari a 28000 Bq/m³ nel punto Med 22 (Fig. 5.11b), mentre nel 2014 il massimo valore misurato è stato di 44000 Bq/m³ (Med 44; Fig. 5.11d). Per avere un'idea del tipo di circolazione in questi punti anomali, i valori del radon sono stati messi in relazione a quelli del thoron. Il primo punto è caratterizzato da un rapporto Rn/Th pari a 0,51, quindi ascrivibile ad un tipo di circolazione superficiale di queste specie gassose, mentre il punto anomalo misurato nel 2014 presenta un rapporto Rn/Th pari a 5,48, quindi relazionata ad una circolazione più profonda. Il fatto che nel 2015 (Fig. 5.11e) non sia più presente questo punto anomalo, né altri limitrofi, fa desumere che i valori elevati riscontrati nella campagna del 2014 potrebbero essere correlati ad una fase finale del rilascio di stress post-sismico.

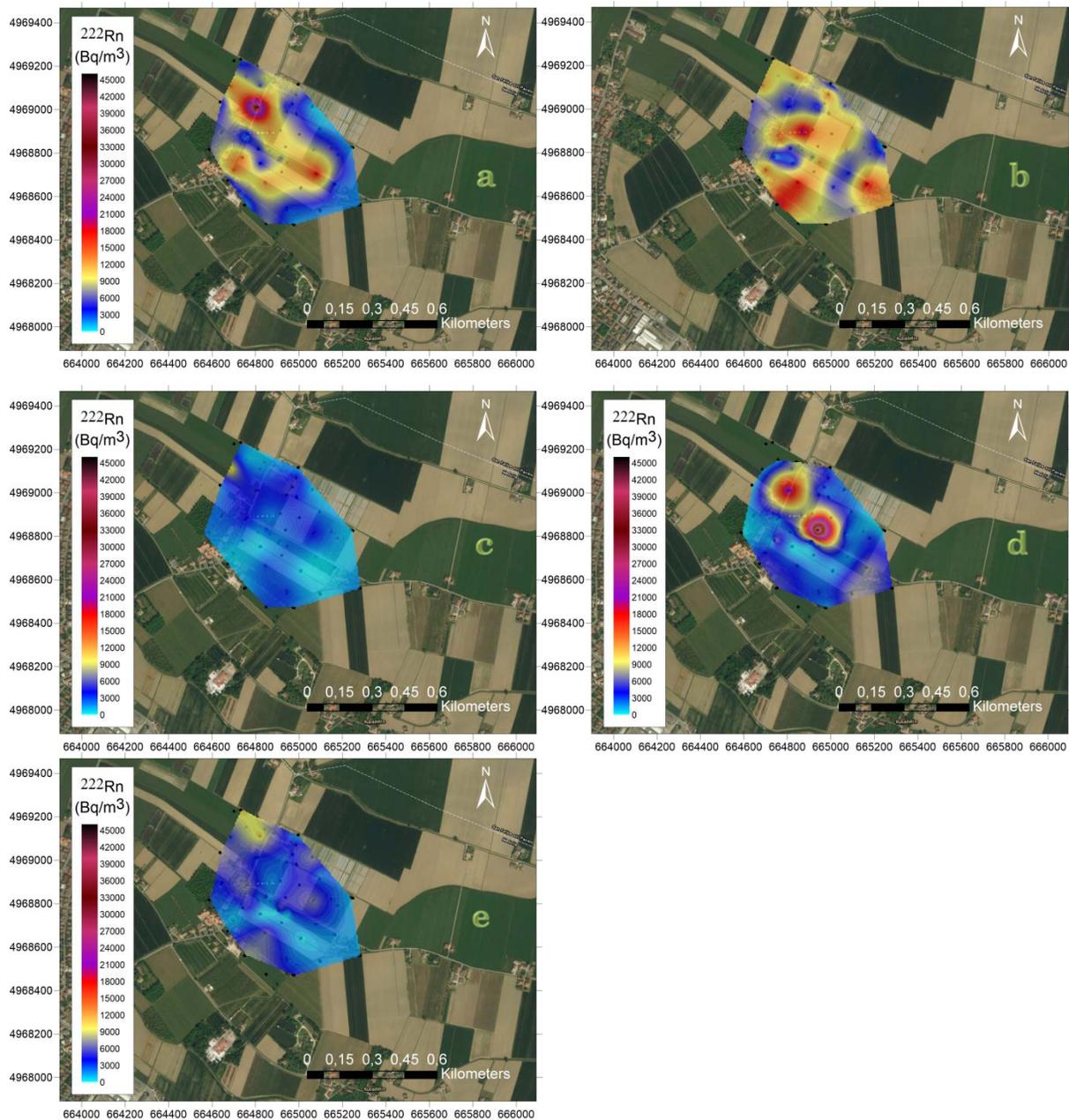


FIGURA 5.11 – Mappa di distribuzione dei valori di attività del ^{222}Rn (espresso in Bq/m³) misurato nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: maggio 2012 (a), settembre 2012 (b), 2013 (c), 2014 (d), 2015 (e).

5.3.2 Stima del tasso di emissione nei vari anni

Sulla base dei grafici di probabilità cumulata (Fig. 5.3a,c), delle mappe ad iso-concentrazione (Fig. 5.4 e Fig. 5.5), e in accordo con l'equazione proposta da Chiodini & Frondini nel 2001, i risultati delle misure di flusso di esalazione di anidride carbonica e metano sono stati usati per

valutare la quantità totale di gas che è stata rilasciata dal suolo in atmosfera, nei differenti anni di misurazione (Tabella 5.2). Considerando l'area effettivamente campionata $A_{tot} = 0.537 \text{ km}^2$, il budget totale emesso è pari a sommatoria del prodotto delle singole classi di popolazione per la relativa area di competenza. Tale valore, calcolato inizialmente in t/d può essere riportato sia in t/yr che in t/yr km^2 .

È necessario ricordare che nel calcolo del bilancio totale del flusso di CO_2 non viene considerata l'aliquota dovuta alla componente organica/legata alla respirazione (Popolazione 1 = background). Tale classe di popolazione, calcolata tramite i digrammi di probabilità cumulata, risulta comparabile con i valori riportati da Lewicki et al. (2000) lungo la faglia di San Andreas ($\text{CO}_2 \text{ flux} > 18 \text{ g/m}^2\text{d}$). Stesso discorso vale anche per il flusso di CH_4 , in cui nella stima del tasso di emissione in atmosfera non viene considerata la parte connessa ai valori di background.

Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)	Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
ϕCO_2 2008					ϕCH_4 2008				
Background	0-20	5.74	374193	2147494	Background	0-10	0.48	180246	85797
2	20-100	62.59	40462	2532557	2	10-18	0.00	12378	0.00
3	100-220	133.46	1119	149344	3	18-44	31.73	14572	462340
					4	44-100	51.77	234	12114
2.68 t/day = 978.9 t/yr					0.47 t/day = 173.2 t/yr				
2002.2 t/yr km²					354.21 t/yr km²				
<hr/>									
Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)	Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
ϕCO_2 2012 Maggio					ϕCH_4 2012 Maggio				
Background	0-20	11.04	240834	2658807	Background	0-10	1.14	156517	178429
2	20-100	36.78	137552	5059163	2	10-18	15.94	14665	233760
3	100-220	123.98	23509	2914646	3	18-44	30.89	25091	775061
4	220-580	388.98	13491	5247729	4	44-100	75.96	21430	1627823
5	>580	846.45	2800	2370060	5	100-400	202.75	20292	4114203
					6	>400	2069.9	2330	4822902
15.59 t/day = 5690.93 t/yr					11.57 t/day = 4224.42 t/yr				
10600.96 t/yr km²					7869.16 t/yr km²				

Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)	Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
φCO₂ 2012 Settembre					φCH₄ 2012 Settembre				
Background	0-20	10,41	302342	3147380	Background	0-10	0.74	246932	182236
2	20-100	38,79	117387	4553442	2	10-18	13.03	8672	112970
3	100-220	158,71	20795	3300374	3	18-44	23.32	10395	242401
4	220-580	416,151	8870	3691259	4	44-100	61.79	8451	522170
					5	100-400	0.00	9276	0.00
					6	>400	553.15	445	246152
11.55 t/day = 4213.95 t/yr					1.12 t/day = 410.15 t/yr				
7849.67 t/yr km²					764.02 t/yr km²				
Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)	Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
φCO₂ 2013					φCH₄ 2013				
Background	0-20	11.28	272970	3078474	Background	0-10	1.45	294933	432667
2	20-100	47.35	170742	8083951	2	10-18	12.92	10762	139023
3	100-220	163.04	23306	3799834	3	18-44	0.0	15168	0.0
4	200-580	420.98	7031	2959882	4	44-100	63.61	10377	660035
5	>580	1183.81	102	120749	5	100-400	322.16	6672	2149436
					6	>400	827.57	64	52965
14.96 t/day = 5462.01 t/yr					3.0 t/day = 1095.53 t/yr				
7849.66.62 t/yr km²					1574.43 t/yr km²				
Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)	Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
φCO₂ 2014					φCH₄ 2014				
Background	0-20	10.31	177753	1832633	Background	0-10	0.47	481002	227387
2	20-100	35.22	204887	7215315	2	10-18	18.72	20808	389615
3	100-220	209.04	33975	7102273	3	18-44	30.51	26035	794254
4	220-580	389.55	16985	6616439	4	44-100	86.49	8322	719745
					5	100-400	163.81	665	108937
20.93 t/day = 7640.92 t/yr					2.01 t/day = 734.58 t/yr				
14233.35 t/yr km²					1368.36 t/yr km²				

Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)	Classi di popolazione	Range	Media (g/m ² d)	Area (m ²)	Ouput (g/day)
φCO₂ 2015					φCH₄ 2015				
Background	0-20	11.43	126207	1442546	Background	0-10	0.16	111836	17446
2	20-100	38.81	260673	10116719	2	10-18	14.47	12547	181555
3	100-220	156.84	56331	8834898	3	18-44	21.27	16239	245403
	220-558	301.02	3454	1039723	4	44-100	0.0	12198	0.0
					5	100-400	216.26	11677	2525268
					6	>400	1207.41	2276	2748061
19.99 t/day = 7296.84 t/yr					5.80 t/day = 2117.10 t/yr				
13592.41 t/yr km²					3943.70 t/yr km²				

TABELLA 5.2 - Parametri stimati sulla base della ripartizione in classi di popolazione per il flusso di CO₂ e CH₄ (espressi in g/m²d), suddivisi per anno di misura.

In particolare, si può notare come nel corso della campagna effettuata nel 2008, il flusso di CO₂ variava da 1.18 a 139 g/m²d con un valore medio di 16.95 g/m²d, mentre quello del CH₄ era compreso tra 0 e 291 g/m²d, con un valore medio di 11.94 g/m²d. I flussi anomali ad elevata quantità di CO₂ e CH₄ (>20 e >10 g/m²d, rispettivamente) sono stati misurati in due piccole zone (<41,600 m² e <28,000m², per CO₂ e CH₄, rispettivamente) situate nella parte centrale dell'area di studio (figure 5.5a e 5.4a). Nel maggio 2012, a cavallo delle due scosse principali, sono stati misurati valori di φCO₂ compresi tra 2.32 e 1258 g/m²d, con valore medio di 230.8 g/m²d, e valori di φCH₄ compresi tra 0 e 9596 g/m²d, con valori medi pari a 231.5 g/m²d. Anche le aree interessate da valori elevati sono aumentate, fino a 177,000 m² per i flussi di CO₂ e 83,800 m² per i flussi di CH₄. Nel settembre 2012, dopo circa 3 mesi dalle scosse principali, sono stati misurati flussi di CO₂ compresi tra 1 e 550 g/m²d, con una media di 108 g/m²d, e flussi di CH₄ compresi tra 0 e 553 g/m²d, con una media soltanto del 16.4 g/m²d, e sono state evidenziate delle diminuzioni dell'estensione areale delle zone anomale (147,000 m² e 37,000 m², rispettivamente). Nel 2013, circa 1 anno dopo la sequenza sismica del maggio-giugno 2012, i flussi di CO₂ variavano da 3 a 1184 g/m²d con un valore medio di 103.8 g/m²d ed un'area di estensione di circa 200,000 m². Questo dato dimostra che ad un anno dalla sequenza sismica, il 50% dei flussi misurati è costituito da valori superiori rispetto a quelli tipicamente misurati in un terreno maturo (15 g/m²d; Capaccioni et al., 2011). I flussi di CH₄ misurati sono risultati largamente superiori rispetto a quelli del settembre 2012, infatti

sono stati misurati valori medi di $42.6 \text{ g/m}^2\text{d}$ (valore massimo pari a $1070 \text{ g/m}^2\text{d}$), su un'area caratterizzata da valori anomali pari a $43,000 \text{ m}^2$. Questo trend positivo, non è assolutamente evidente nella campagna effettuata nel 2014, in cui i flussi di metano raggiungono valori massimi soltanto pari a $168 \text{ g/m}^2\text{d}$, con valori medi di 14.75 g/m^2 , coprendo un'area di $55,830 \text{ m}^2$, mentre quelli di CO_2 coprono un'area molto estesa di quasi $256,000 \text{ m}^2$, ma con valori massimi pari a circa $480 \text{ g/m}^2\text{d}$ e valori medi attorno ai $103 \text{ g/m}^2\text{d}$. Infine, nella campagna del 2015 si può notare come i flussi di CO_2 , caratterizzati da valori compresi tra 4 e $451 \text{ g/m}^2\text{d}$ e valore medio pari a $70.4 \text{ g/m}^2\text{d}$, vadano a coprire un'area caratterizzata da valori elevati ancora maggiore ($320,500 \text{ m}^2$), mentre i valori di flusso di metano variano tra 0 e $1200 \text{ g/m}^2\text{d}$ con valore medio pari a $40 \text{ g/m}^2\text{d}$, su di un'area di $55,000\text{m}^2$.

Queste variazioni si ripercuotono anche sulle quantità di gas emesso in atmosfera nel corso delle differenti campagne di misura, infatti la CO_2 e il CH_4 totale emessi dall'intera zona sono aumentati di più di 1 ordine di grandezza fra il 2008 e il maggio 2012, passando da 2.68 a 15.5 e da 0,47 a 11.57 t/d, rispettivamente (Tabella 5.2). Dal 2013 si è assistito ad una differente risposta delle due specie gassose analizzate tramite i flussi dal suolo, infatti, è stata notata una diminuzione della quantità di metano emessa in atmosfera (tra 2 e 6 t/d) nel tempo, mentre tra la campagna del 2014 e del 2015 le emissioni stimate di CO_2 sono circa 20 t/d. Tale valore è superiore anche rispetto a quello stimato delle campagne del 2012.

Confrontando il valore di output per il flusso di CO_2 con quello dell'area compresa tra San Felice sul Panaro e Massa Finalese in provincia di Modena (pari a $3,010 \text{ t/yrkm}^2$; Sciarra et al., 2013), possiamo notare come i valori relativi ai dati del 2008 siano di poco inferiori (2002 t/yrkm^2), quelli relativi alla campagna del maggio 2012 siano triplicati ($10,600 \text{ t/yrkm}^2$), fino ad arrivare ad ottenere i valori maggiori a $13,600 \text{ t/yrkm}^2$ nel corso delle misure effettuate tra il 2014 e il 2015. Vale la pena, inoltre, evidenziare come i valori del flusso di CO_2 misurati nel 2008 alle Terre Calde di Medolla, quindi in una situazione pre-stress sismico, siano confrontabili con quelli stimati in prossimità delle liquefazioni durante la sequenza sismica del 2012 in Emilia (in un range tra 2.3-77.3 e valore medio di $16.8 \text{ g/m}^2\text{d}$; Sciarra et al. 2012). Mentre il metano risultava già più alto, avendo un valore medio pari a $4.48 \text{ g/m}^2\text{d}$, ed un range tra 0 e $51.77 \text{ g/m}^2\text{d}$, a fronte di valori compresi tra 0 e $4.57 \text{ g/m}^2\text{d}$, e valore medio sulle liquefazioni pari a $1.82 \text{ g/m}^2\text{d}$ (Sciarra et al., 2012). Tale trend è confermato dalla comparazione anche con il valore di output del flusso di CH_4 sempre con l'area compresa tra San Felice sul Panaro e Massa Finalese, dove possiamo notare come i valori stimati alle Terre Calde di Medolla siano maggiori già nel corso della campagna del 2008. Infatti, il flusso nel

modenese è risultato pari a 86.75 t/yrkm^2 (Sciarra et al., 2013), mentre nel 2008 a Medolla è risultato pari a 354.21 t/yrkm^2 . Il valore stimato dell'output nel maggio 2012 è risultato quasi 22 volte maggiore ($7,869 \text{ t/yrkm}^2$), mentre negli anni successivi sembrerebbe scendere lentamente (Tabella 5.2).

Discorso a parte invece merita il flusso di CO_2 in quanto nella campagna del 2014 è stata riscontrata una quantità di gas maggiore anche agli anni immediatamente precedenti, arrivando a misurare $14,233 \text{ t/yrkm}^2$.

Queste variazioni dimostrano che la quantità di gas emessa in seguito all'attività sismica avvenuta nella zona di studio, ha subito un progressivo incremento che è proseguito ben oltre il termine della sequenza sismica, mostrando i valori massimi a due anni di distanza, nella campagna del 2014.

Gli elevati valori di flusso misurati e la coincidenza con i picchi di altre specie gassose, suggeriscono un processo di degassamento legato alla presenza di un sistema di fratturazione superficiale che può aver influenzato la quantità di gas fuoriuscita dal sottosuolo durante la sequenza sismica del 2012, e nei periodi successivi.

5.3.3 Anomalie termiche

Per comprendere il meccanismo connesso alla generazione delle anomalie termiche riscontrate nelle Terre Calde di Medolla, e misurate ad una profondità di soli 20cm (Fig. 5.12), sono state eseguite alcune elaborazioni statistiche ed è stato condotto un approfondimento tramite la perforazione di un sondaggio.

Mettendo a confronto il flusso di CO_2 rispetto a quello di CH_4 (Fig. 5.13), possiamo notare una chiara correlazione lineare positiva tra le due misure di flusso. Questi tipi di diagrammi a dispersione sono molto utile anche quando vogliamo vedere quanto corrispondono due set di dati comparabili; in questo caso, viene spesso disegnata come riferimento una linea d'identità (identity line) come una linea $x=y$ oppure una linea 1:1. più i data set corrispondono, più i punti tendono a concentrarsi esattamente sulla linea d'identità. L'andamento è pressoché lineare al crescere dei valori di flusso, tranne che per il valore di metano più elevato a cui non corrisponde il valore più elevato di anidride carbonica.

Inoltre, sono stati messi in relazione con la temperatura misurata al suolo sia i flussi di CH_4 che di CO_2 , costruendo un diagramma ternario (Fig. 5.14) e dei grafici singoli (Fig. 5.15). Anche in questi casi, si può notare la relazione che lega i valori di flusso tra loro, rispetto alle

variazioni di temperatura (Fig.5.14), e con il trend di correlazione dei singoli gas con la temperatura (Fig. 5.15).

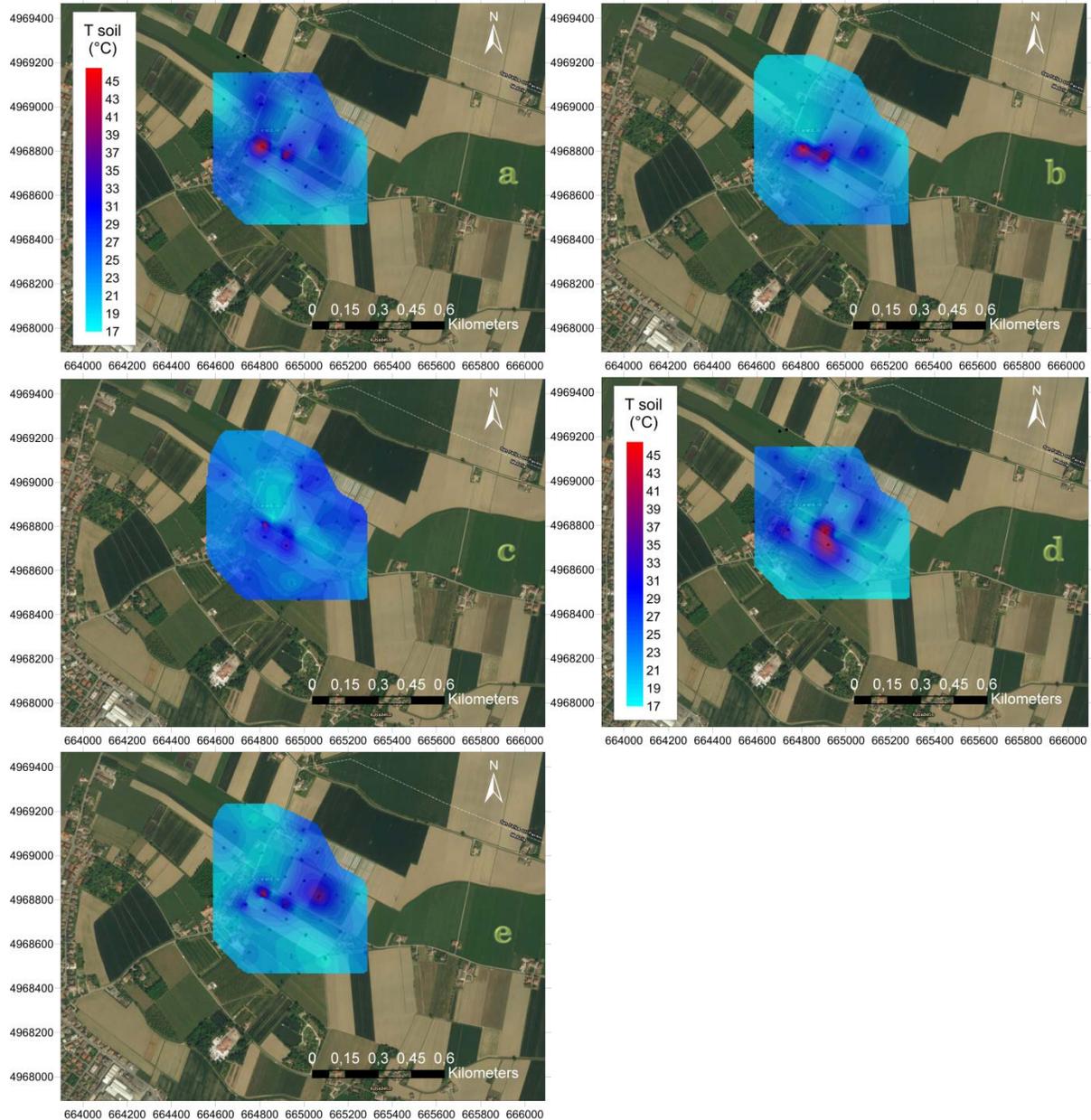


FIGURA 5.12 – Mappa di distribuzione della temperatura al suolo, ad una profondità di 20cm, misurata nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto: maggio 2012 (a), settembre 2012 (b), 2013 (c), 2014 (d), 2015 (e).

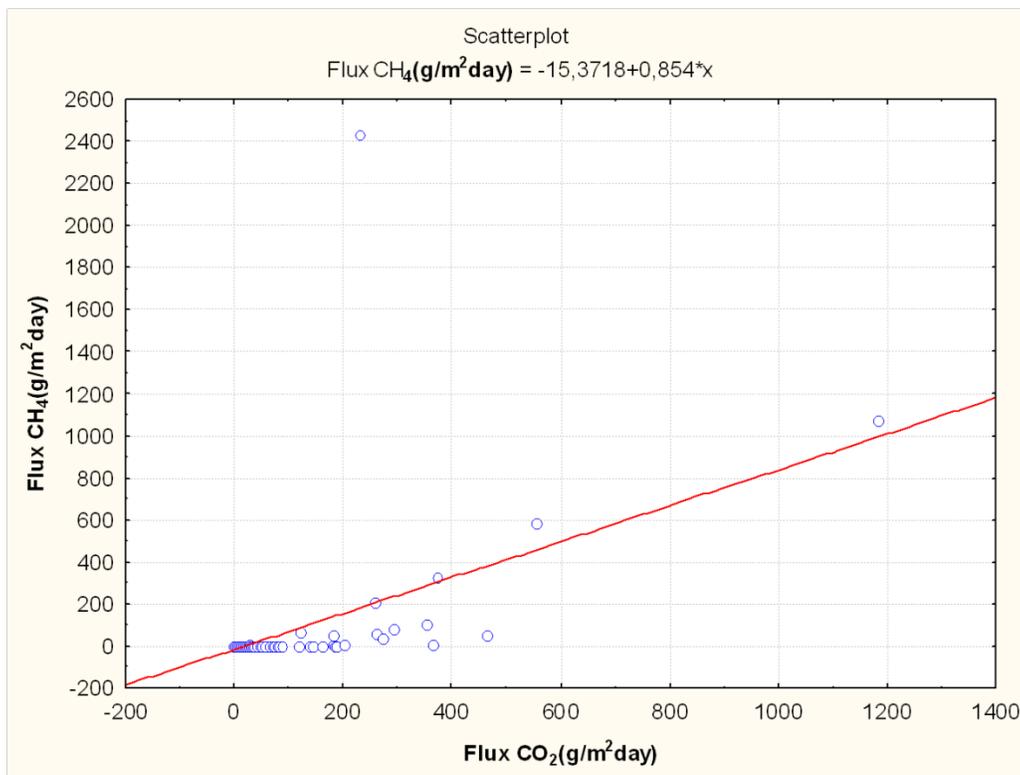


FIGURA 5.13 – Scatter plot ϕCO_2 vs ϕCH_4 alle Terre Calde di Medolla.

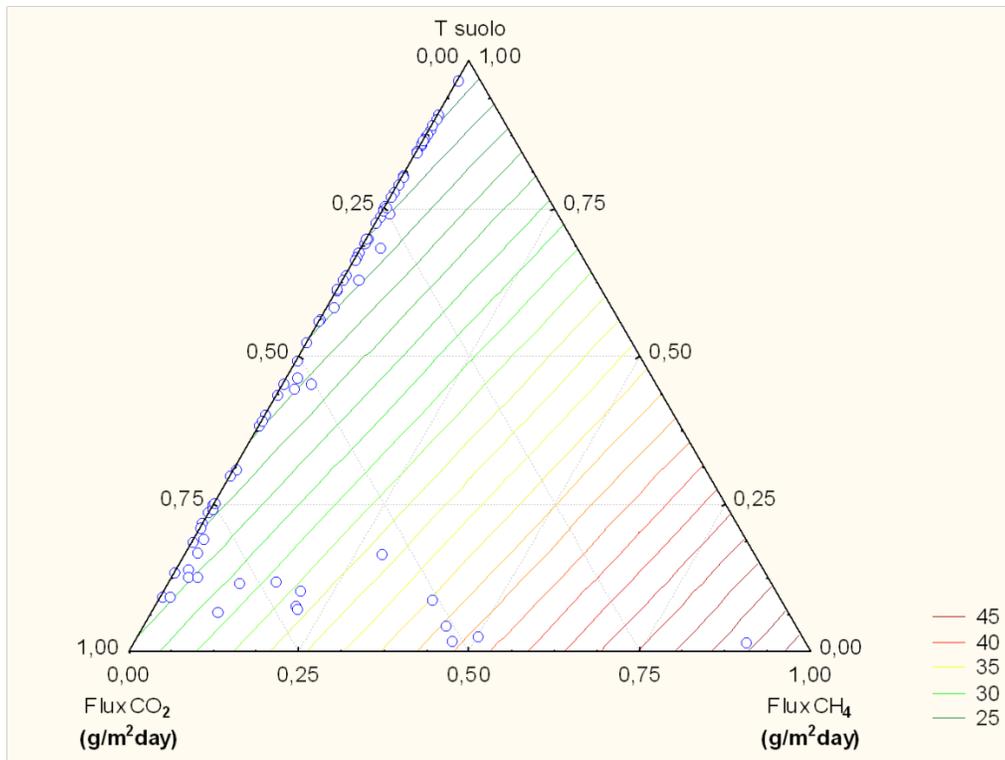


FIGURA 5.14 – Diagramma ternario che pone in relazione ϕCO_2 , ϕCH_4 e T al suolo, alle Terre Calde di Medolla.

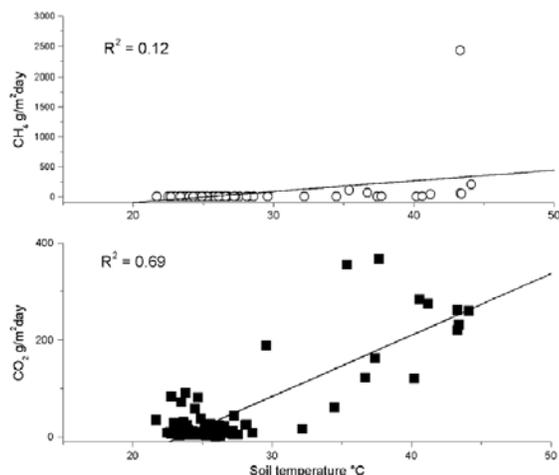


FIGURA 5.15 - Grafico di correlazione tra le misure al suolo collezionate ad una profondità di 30 cm e le misure di flusso di CH₄ e CO₂ nell'area investigata, con il trend di correlazione e il relativo coefficiente R².

Per quanto riguarda l'esecuzione del sondaggio, il principio su cui si basa questo tipo di approfondimenti consiste nello scendere il più possibile in profondità per valutare le eventuali variazioni di temperature associate alla profondità crescente.

Questa parte del lavoro è stato svolto insieme ad un team di ricercatori dell'Università di Bologna, dell'Università di Firenze e del CNR-IGG di Firenze, e pubblicato su *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* nel 2015.

Nel corso dell'esecuzione dei profili verticali di temperatura (Fig. 5.16a) sono stati anche raccolti dei campioni di gas ogni 10 cm di profondità fino a 80 cm, e ogni 50 cm per profondità maggiori (Fig. 5.16b, c). Come risulta facilmente visibile dalla Fig. 5.16, alla profondità di 50 cm si nota un brusco cambio nel rapporto tra CO₂ e CH₄, e una netta diminuzione di tutti i parametri dopo i 60cm di profondità.

In pratica, al di sotto del metro di profondità si nota un abbattimento delle temperature del suolo, e un allineamento verso valori minimi del rapporto O₂ vs. N₂, un netto incremento del rapporto CO₂/CH₄. Questi risultati implicano che al di sotto del primo metro di profondità il fenomeno del riscaldamento del suolo diventa praticamente nullo. È stato anche grazie allo studio microbico (Cappelletti et al., 2016) e allo studio di un modello concettuale di riscaldamento (Nespoli et al., 2015) che si è potuto arrivare a dare una spiegazione a questo particolare fenomeno. Infatti, tali studi hanno permesso di comprendere il funzionamento del fenomeno naturale che porta il suolo ad avere temperature anomale in determinate aree.

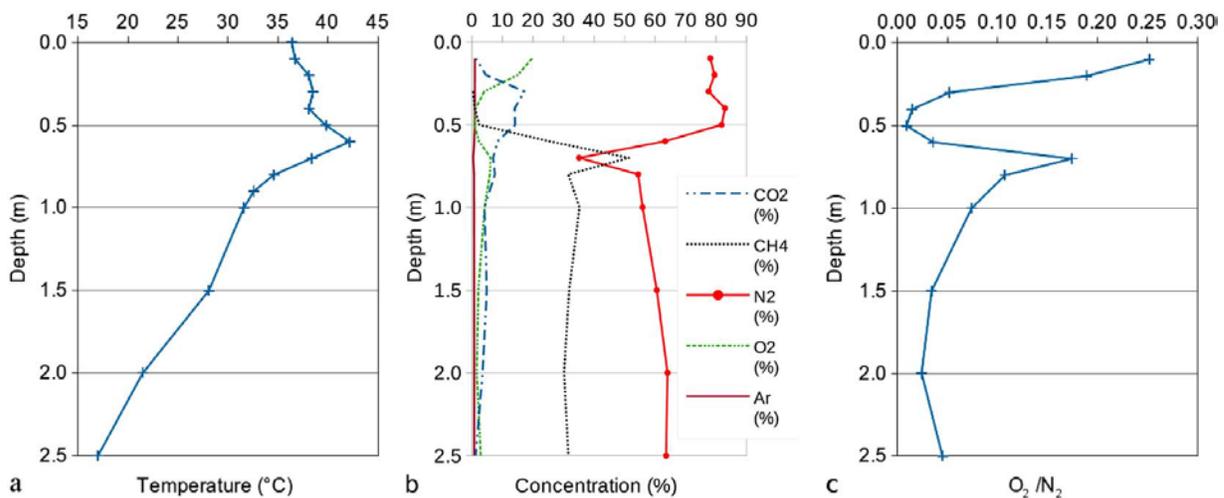


FIGURA 5.16 – Profili verticali di temperatura (a) parametri chimici (b, c) relativi ai campioni di gas raccolti ogni 10 cm di profondità fino a 80 cm, e ogni 50 cm per profondità maggiori. Il forte incremento del rapporto CO₂/CH₄ alla profondità di 50 cm appare molto evidente.

Il sottosuolo della Pianura Padana è ricco di metano, il quale viene generato attraverso due meccanismi principali, per azione batterica (metano biogenico) e per maturazione termica (metano termogenico) (Mattavelli et al., 1983) a partire dalla materia organica contenuta nei sedimenti. In vari studi infatti, partendo dalle stratigrafie, sono stati individuati letti e livelli di torba a varie profondità (fino ai 180 metri), così come presenza di torbe e materiale organico vegetale, sia entro gli acquiferi sabbiosi, sia più o meno diffusi in piccole lenti, entro le lenti limose e argillose al contorno degli strati acquiferi. In particolare, in Pianura Padana sono presenti a basse profondità (circa 50 m) dei livelli significativi di torba (Bonori et al., 2000), che si pensa possano costituire la sorgente della produzione di metano delle Terre Calde di Medolla (Fig. 5.17).

Nei siti in cui esiste un gradiente di pressione tale da far risalire i gas verso la superficie, il metano raggiunge velocemente gli strati più superficiali del terreno, che risultano essere anche quelli più areati, dove l'ossidazione può avvenire più facilmente. Infatti, il processo di ossidazione avviene preferibilmente in ambiente aerobico nel momento in cui il metano entra in contatto con i batteri metanotrofi (ossia che si nutrono di metano) che lo trasformano in anidride carbonica, producendo calore (processo fortemente esotermico). La quantità di batteri metanotrofici dipende dalla disponibilità di metano e ossigeno presenti nel sistema e controlla la quantità di gas che viene ossidato (Sundh et al., 1995; Hanson e Hanson, 1996). Tale teoria è confermata anche dal lavoro di Cappelletti et al. (2016) in cui è stata confermata la presenza di batteri microbici metano ossidanti ad una profondità di 0.6m alle Terre Calde di Medolla.

Sulla base delle osservazioni geochimiche svolte alle Terre Calde di Medolla, inoltre, Nespoli et al. (2015) hanno costruito un modello concettuale ed eseguito una modellizzazione numerica sulla produzione superficiale di calore attraverso un processo di ossidazione del metano. Secondo questo modello concettuale, lo strato insaturo superficiale dove avviene l'ossidazione rappresenta la fonte del riscaldamento osservato.

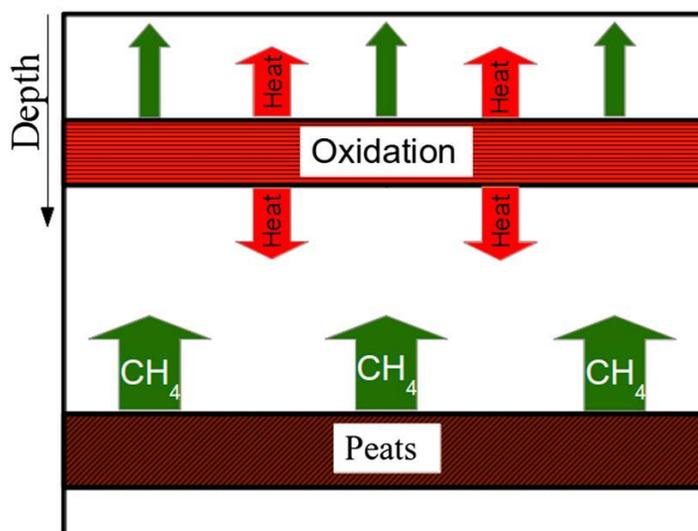


FIGURA 5.17 - Schema del modello concettuale che illustra la produzione e l'ossidazione del metano (CH_4) le frecce verdi rappresentano il metano prodotto dai livelli di torba che risale verso la superficie, le frecce rosse indicano la dispersione del calore dal livello superficiale ricco di batteri metanotrofi (da Nespoli et al., 2015).

Quindi, le anomalie termiche superficiali osservate non sono collegate a risalite locali di fluidi caldi dagli strati profondi, ma possono essere il risultato della produzione di calore nei livelli più superficiali del terreno, attraverso l'ossidazione esotermica del metano. In realtà, la perdita di metano all'interno del terreno a causa di processi di ossidazione è un fenomeno ben noto (Romanak et al. 2012), ma non era chiaro se il calore generato in questo modo fosse sufficiente per produrre le anomalie di temperatura osservate. A tal fine, Nespoli et al. (2015) hanno modellizzato un superficiale ciclo di ossidazione del metano ed hanno dimostrato che i profili di temperatura simulati sono coerenti con le osservazioni effettuate sul terreno e che il processo di ossidazione superficiale del metano è un meccanismo in grado di spiegare l'origine delle terre calde vicino Medolla.

5.2.4 Profili di tomografia elettrica e geochimica

Avendo trovato molte peculiarità nel territorio limitrofo alle Terre Calde di Medolla, ed avendo riscontrato delle importanti variazioni nel periodo pre-sin e post- sequenza sismica, si è pensato di effettuare anche dei profili multidisciplinari, accoppiando geoelettrica e geochimica, al fine di indagare in maniera più approfondita la parte del suolo un pochino meno superficiale. Il primo motivo di tale approfondimento è legato al voler discriminare la reale presenza di livelli di torba nei primi 50m di profondità, tali da rilasciare le notevoli quantità di metano dal suolo. La seconda motivazione è legata alla possibilità di evidenziare la presenza di un sistema di fratturazione più superficiale, che in qualche modo possa aver influenzato la quantità di gas emesso durante la sequenza sismica del 2012.

Sono stati eseguiti 4 profili di tomografia elettrica disposti a raggera (Fig. 5.18), di cui i primi due con passo di 5 m, il terzo con passo di 10m e il quarto con passo di 2m. Tutti i profili sono stati centrati nel punto di misura Med3. In tutti gli stendimenti l'acquisizione è avvenuta utilizzando come configurazioni elettrodeiche sia la Wenner-Schlumberger che la dipolo-dipolo.

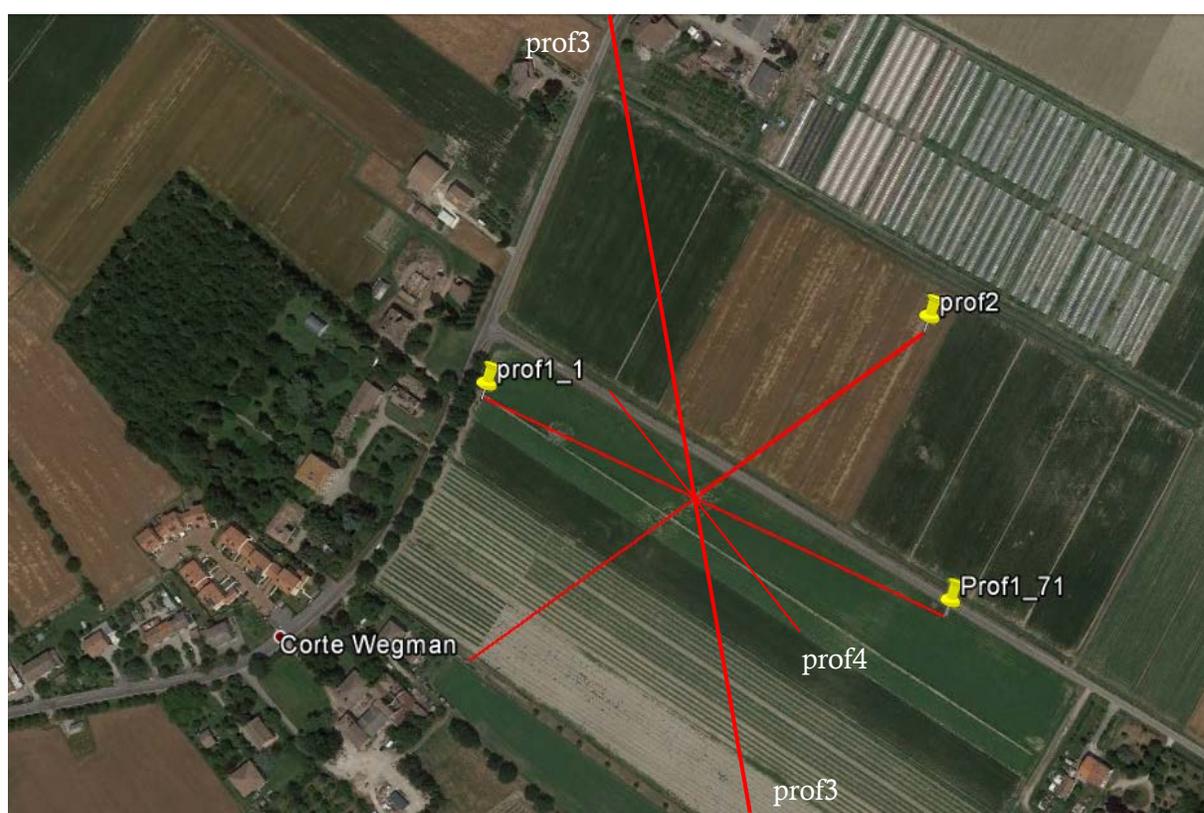
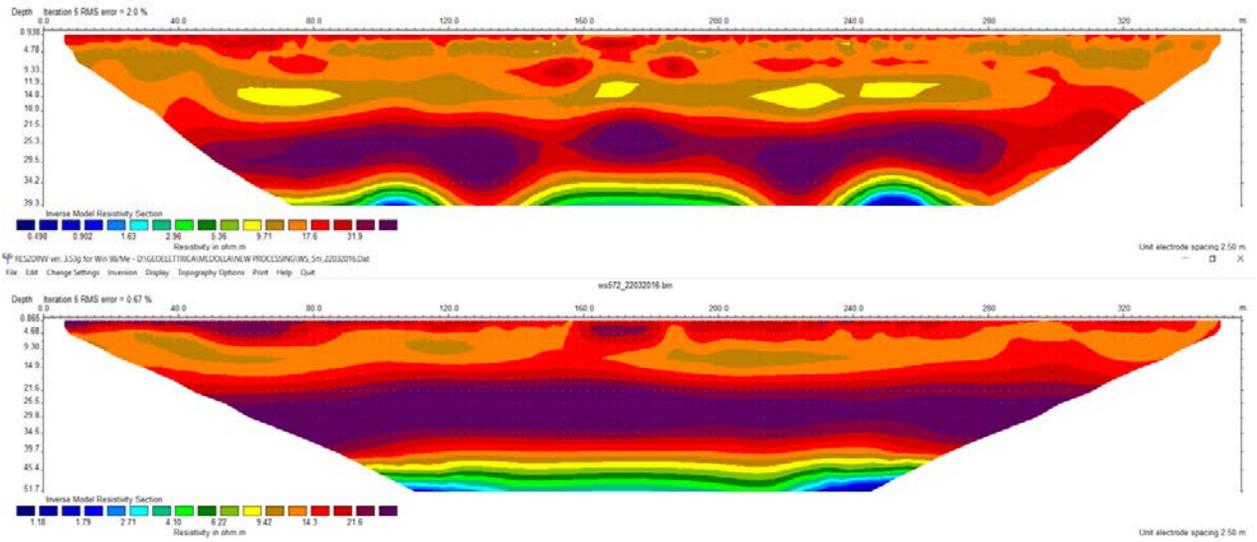


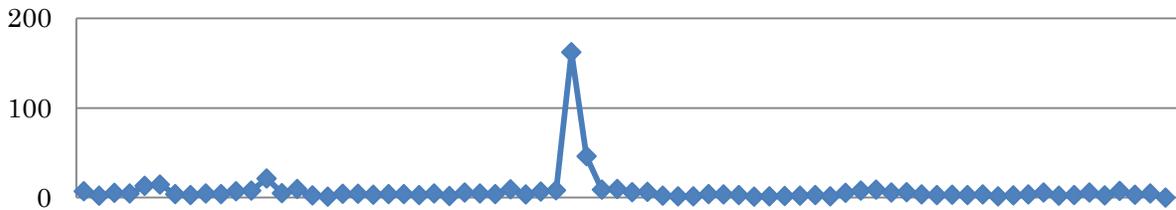
FIGURA 5.18 – Ubicazione degli stendimenti di geoelettrica eseguiti nelle Terre Calde di Medolla.

Nel presente lavoro sono state effettuate delle acquisizioni di profili di tomografia di resistività elettrica (ERT) sia superficiali (~ 20-30 m) che profondi (~100-150 m), per la ricostruzione dell'andamento stratigrafico e l'identificazione di elementi di discontinuità tettonica nel sottosuolo.

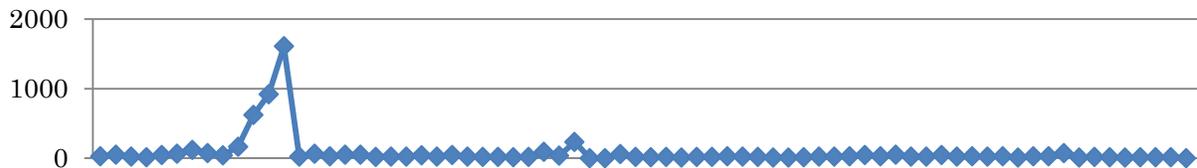
Con questo tipo di approccio geofisico è possibile sia investigare una struttura tettonica (faglia) in profondità, che verificare se la stessa struttura tettonica interessi la porzione di sottosuolo più superficiale e pertanto essere classificata come potenzialmente attiva. Mentre la profondità di indagine raggiunta mediante misure di tomografia elettrica 2D, dipende molto dalla lunghezza del profilo realizzato, con un rapporto profondità/lunghezza totale stendimento di circa 1/6, (salvo condizioni geologiche particolari quali ad esempio la presenza di terreni superficiali molto conduttivi a causa di intrusione salina, presenza di depositi argillosi importanti, ecc.), la risoluzione spaziale del metodo dipende molto dalla spaziatura elettrodica utilizzata per l'acquisizione dei dati. Di conseguenza, per apprezzare variazioni di resistività nella porzione più superficiale del terreno e verificare o meno la presenza di una dislocazione superficiale dovuta alla presenza di una faglia è necessario utilizzare una spaziatura elettrodica piccola (1/2 m al massimo). Al contrario, per ottenere informazioni più profonde sarebbe più opportuno adottare una spaziatura tra gli elettrodi di almeno 5 m o superiori, in funzione poi della profondità di investigazione che si vuole raggiungere. Come descritto nel § 3.1.4, le configurazioni elettrodiche maggiormente utilizzate per le misure di tomografia elettrica sono Wenner-Schlumberger e dipolo-dipolo. Questo metodo risulta essere particolarmente sensibile alle variazioni di resistività lungo la verticale al di sotto del centro dello stendimento e un po' meno sensibile alle variazioni di resistività laterali qualora i contrasti di resistività dei terreni attraversati non siano molto marcati). Esso, pertanto, risulta essere adeguato nel caso si vogliano individuare sia strutture orizzontali (ad esempio stratificazioni) che strutture verticali (ad esempio una faglia). Nella disposizione dipolo-dipolo, infine, il potenziale elettrico è misurato al di fuori della linea ideale che congiunge gli elettrodi di corrente: lo schema del quadripolo è dunque A B M N. Questo assetto è particolarmente sensibile alle strutture verticali, ma poco adatto all'indagine stratigrafica orizzontale: per questa ragione può essere particolarmente efficace in contesti geologici il cui obiettivo spesso è quello di evidenziare strutture tettoniche (faglie) che provocano forti discontinuità orizzontali di resistività nel sottosuolo.



Flux CO₂ (g/m²day)



Flux CH₄ (mg/m²day)



Soil Temperature (°C)

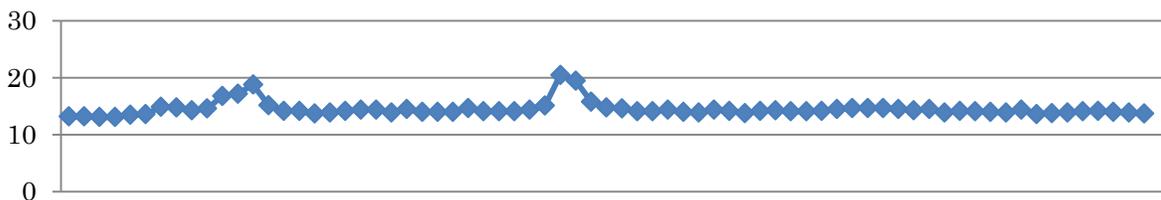
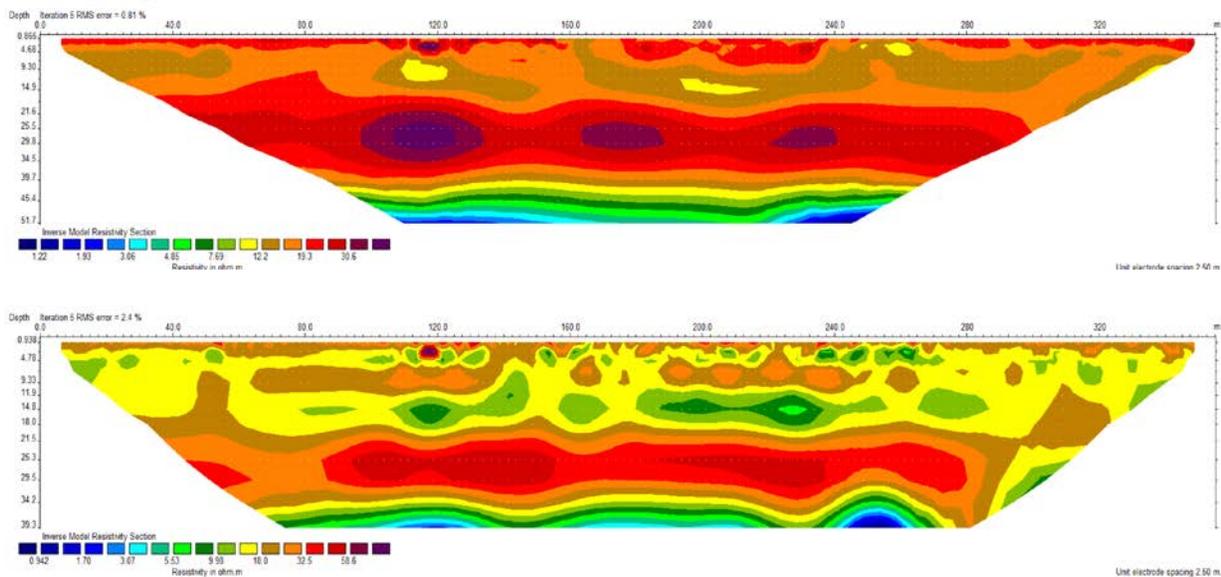
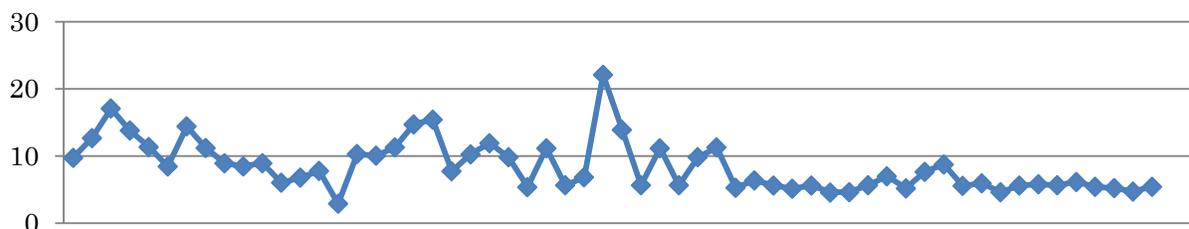


FIGURA 5.19 – Elaborazione dei profili di geoelettrica e geochimica lungo il profilo1, centrato sul punto di misura Med3.



Flux CO₂ (g/m²day)



Flux CH₄ (mg/m²day)

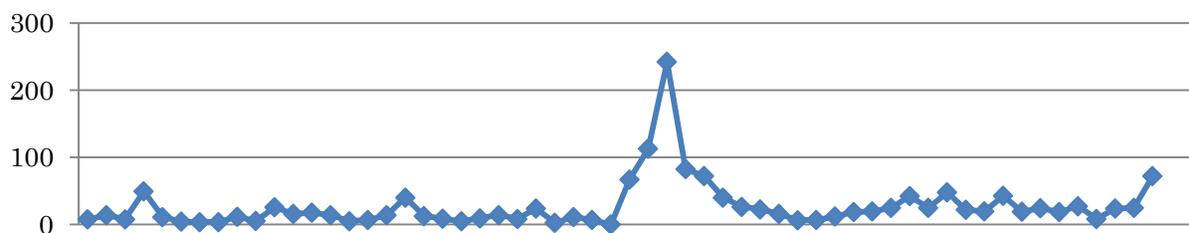


FIGURA 5.20 – Ubicazione degli stendimenti di geoelettrica eseguiti lungo il profilo 2 alle Terre Calde di Medolla.

In Fig. 5.19 sono mostrate le due elaborazione del profilo1 di geoelettrica e dei relativi punti di misura di flusso dal suolo di CO₂ e CH₄, misurati con la stessa spaziatura usata per gli stendimenti degli elettrodi per la tomografia. Come si può notare, in corrispondenza dei due punti caratterizzati di valori di elevati di temperatura (Med 3 e Med20) si trovano i valori elevati dei flussi e una distribuzione irregolare delle resistività nei primi 10 m di profondità,

mentre a circa 25m di profondità si evidenzia un livello unico e compatto. Con questo primo profilo siamo arrivati ad elaborare fino a 50m di profondità.

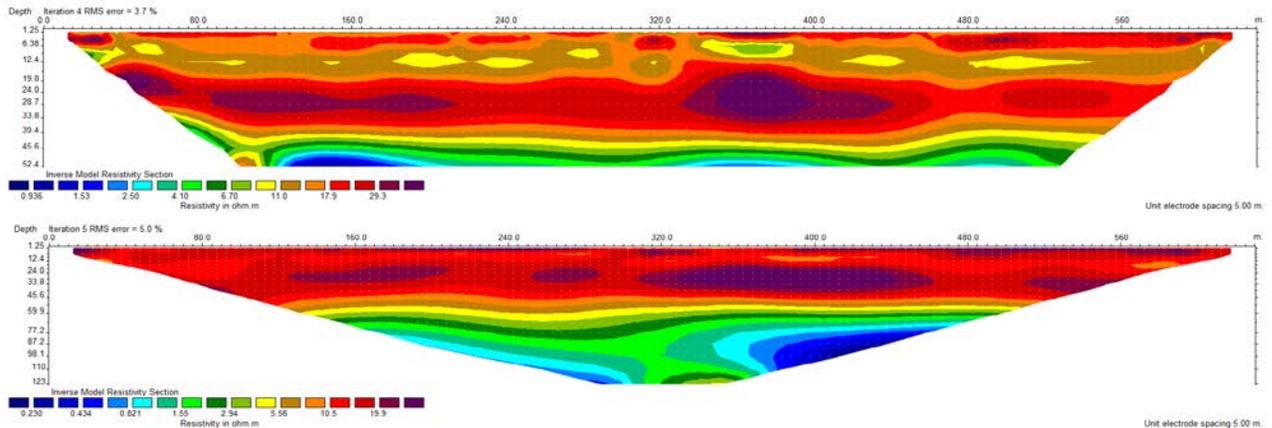


FIGURA 5.21 – Ubicazione degli stendimenti di geoelettrica eseguiti nelle Terre Calde di Medolla lungo il profilo3.

Per quanto riguarda il profilo2 (Fig. 5.20), dalle due elaborazioni con le quali si arriva fino a 50m di profondità. si trovano i valori elevati dei flussi e una distribuzione irregolare delle resistività con nuclei a più alta resistività (maggiori di 30 ohm-m) con intercalate zone più conduttive.

Come si può notare dalla figura 5.21, grazie al profilo3 siamo riusciti ad arrivare ad una profondità di 125m. Proprio in questo profilo, il più lungo e quindi il più profondo, è possibile vedere l’inizio di una presunta faglia posta a circa 80m di profondità.

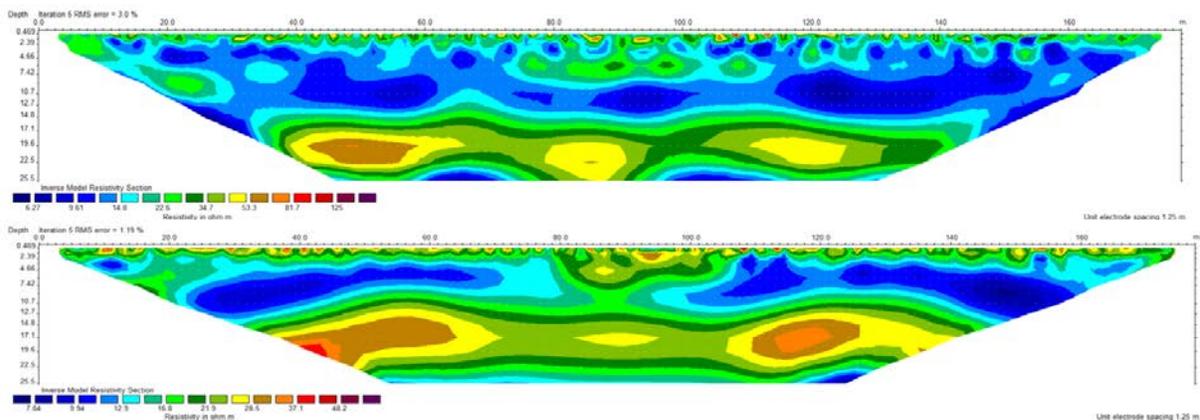


FIGURA 5. 22 – Ubicazione degli stendimenti di geoelettrica eseguiti nelle Terre Calde di Medolla, lungo il profilo4.

L'ultimo profilo, il quattro, è il più corto fra tutti (Fig. 5.22). È stato pensato proprio per andare a vedere nel dettaglio il settore più prossimo al Med3. Anche in questo profilo, è possibile seguire una zona leggermente a più alta resistività (maggiori di 40 ohm-m).

5.3.3 Discussione dei dati isotopici

5.3.3.1 Analisi chimiche ed isotopiche delle emissioni al 2008

Nella Tabella 5.3 sono riportati i valori di concentrazione e le relative analisi isotopiche dei campioni prelevati alle Terre Calde di Medolla.

Sulla base dei dati isotopici si evince la natura termogenica del metano nei campioni prelevati all'interno delle chiazze con assenza di vegetazione (MED 003, 020, 023, 028). Una situazione di mescolamento tra metano termogenico (prevalente) e metano biogenico è presente nella stazione MED017. Metano di origine biogenica è stato rilevato nelle stazioni MED 003 bis e 020 bis (Fig. 5.23), campionato attraverso un suolo ghiacciato.

ID	Month	ϕCO_2 (g/m ² day)	ϕCH_4 (g/m ² day)	He (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	CH ₄ (%v/v)	CO ₂ (%v/v)	C ₂ H ₆ (ppmv/v)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)	δD (CH ₄)
MED 3	Oct-2008	138,46	34,36	5,64	1,32	0,0238	0,024	0,13	-	-29,86	-92,26
MED 20	Oct-2008	128,46	51,77	5,62	1,30	0,0485	0,049	0,21	-	-25,88	-106,44
MED23	Dec-2008	32,79	19,13	5,74	0,25	0,0479	0,17	0,00	-10,96	-25,8	-125,44
MED28	Dec-2008	9,26	0,00	5,33	0,23	0,0029	2,79	0,00	-42,15	-39,12	-126,13
MED3	Dec-2008	72,70	41,69	7,95	6,09	49,19	2,98	157,46	-48,59	-66,89	-182,7
MED17	Dec-2008	4,29	3,18	5,86	1,50	0,70	0,12	0,00	-21,98	-49,9	-137,39
MED20	Dec-2008	82,28	291,00	9,62	5,29	76,43	2,99	274,56	-58,18	-68,07	-187,95

TABELLA 5.3 - Dati chimici ed isotopici relativi al campionamento dei gas nel suolo effettuato in un periodo di relativa quiete sismica, nell'ottobre e nel dicembre 2008.

I valori isotopici evidenziano diversi meccanismi di diffusione del metano a seconda delle condizioni del terreno (non ghiacciato o ghiacciato), in quanto i primi dati misurati nell'ottobre 2008, con valore massimo di flusso di metano (MED020; fig. 5.24a,b) pari a 51,77 g/m²giorno, sono arrivati nel dicembre 2008 a 291,005 g/m²giorno, con valori di concentrazione che sono passati da 485,19 a 764269,32 ppm (MED 20bis; Fig. 5.24b).

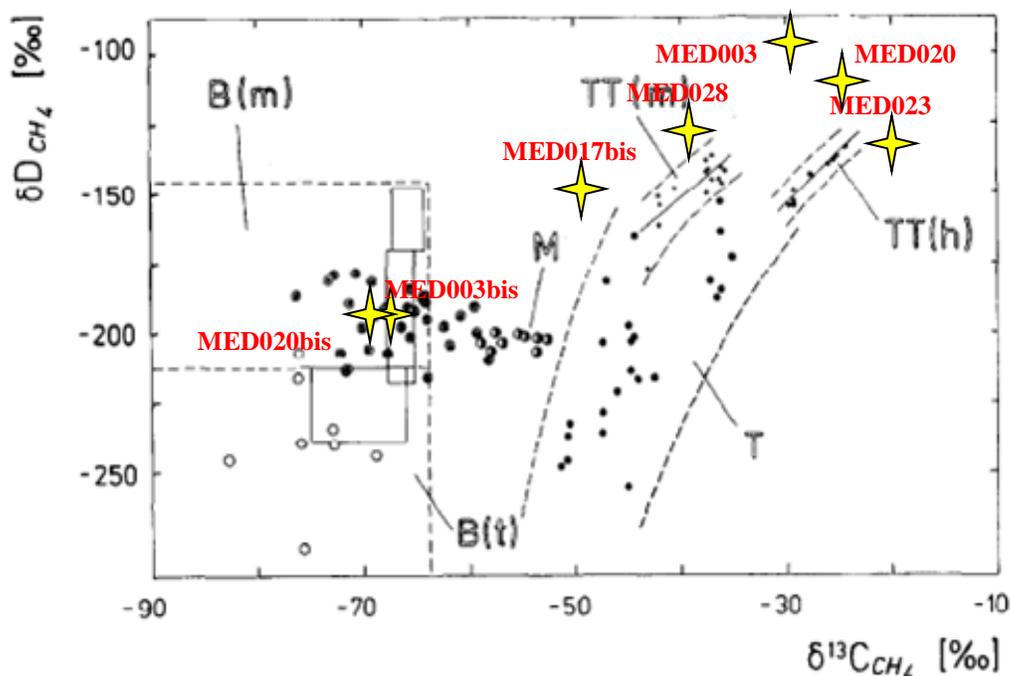


FIGURA 5.23 – Identificazione della natura biogenica, termogenica o mista del metano di Medolla in base alla correlazione tra $\delta^{13}\text{C}$ e δD del CH_4 . Modificato da Shoell, 1980.

Questo incremento sia nei valori dei flussi che delle concentrazioni del metano è associato ad un netto cambiamento dai valori isotopici, che passano da $-25,88 \text{ ‰ PDB}$ (metano termogenico) a $-68,07 \text{ ‰ PDB}$ (metano biogenico).

Tale cambiamento è spiegabile mediante due fattori distinti. Il primo fattore è dato dalla presenza di ghiaccio durante le prospezioni del dicembre 2008 (vedi foto, fig. 5.24b e 5.25b), che provoca un anomalo accumulo dei gas nei primi strati del suolo, impedendo una normale esalazione dal terreno. Il secondo fattore, qui ipotizzato, può essere legato alla scarsità di metano termogenico e all'abbondanza di metano biogenico nel sottosuolo della zona delle "Terre Calde" di Medolla. Se così fosse, infatti, quando non c'è accumulo di gas sotto ad una crosta ghiacciata il metano termogenico riuscirebbe a trovare la sua strada abituale dallo strato petrolifero miocenico inclinato sottostante alla superficie, mentre quando una crosta ghiacciata impedisce la normale esalazione del metano biogenico tutto intorno alla zona delle "Terre Calde" tale metano si accumulerebbe in quantità tali da mascherare completamente la presenza del poco metano termogenico.

La stessa evoluzione è riscontrabile anche nel sito MED003 (fig. 5.25), con valori che passano da $34,365 \text{ g/m}^2\text{giorno}$ (ϕCH_4), $238,52 \text{ ppm}$ (concentrazione di CH_4), $-29,86 \text{ ‰}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) nella

prima campagna (MED003), a valori di $41,691 \text{ g/m}^2\text{giorno}$ (ϕCH_4), $491894,41 \text{ ppm}$ (concentrazione di CH_4), $-66,89 \text{ ppt}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) nella seconda (MED003bis).

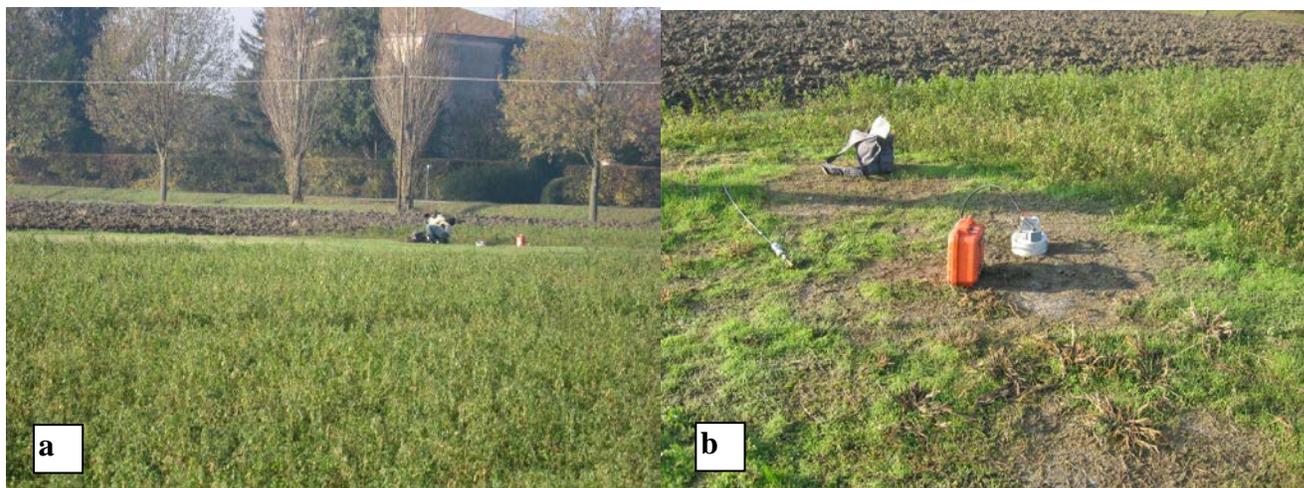


FIGURA 5.24 – Foto relative al sito MED020: a) immagine dell'estensione areale della zona con assenza di vegetazione posta di fonte a C. Wegman; b) foto relativa al ghiaccio presente nei suoli durante il campionamento effettuato nel dicembre 2008.

Il punto di stazione MED023 è caratterizzato da valori di flusso ($19,130 \text{ g/m}^2\text{giorno}$), delle concentrazioni ($478,81 \text{ ppm}$), e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ ($-25,8 \text{ ‰}$) che dimostrano anche in questo punto la natura termogenica del metano presente nelle aree con assenza di vegetazione. Per questa punto di misura non è disponibile una misura ripetuta durante il periodo di terreno ghiacciato.

Il punto stazione MED028, campionato solo a dicembre 2008 in un'area senza ghiaccio e con vegetazione più sviluppata in inverno rispetto alle zone circostanti (vedi Fig. 5.26), è caratterizzato da valori di concentrazione di metano pari a $29,32 \text{ ppm}$ ed un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ pari a $-39,12 \text{ ‰}$, ma misure di flusso di CH_4 nulli.

Il sito MED017 mostra nella seconda campagna valori di flusso di CH_4 pari a $3,178 \text{ g/m}^2\text{giorno}$, di concentrazione pari a $7006,61 \text{ ppm}$, e di $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ pari a $-49,9 \text{ ‰}$ (MED017bis), mentre nella prima campagna i valori di flusso erano nulli (MED017), a conferma ancora una volta del ruolo che ha svolto il ghiaccio al suolo durante la campagna del dicembre 2008, che provoca l'accumulo dei gas sotto la crosta ghiacciata, la quale viene bucata con lo strumento per prelevare il campione del gas del suolo per l'analisi della concentrazione delle varie specie gassose (Fig. 5.25b).



FIGURA 5.25 – Foto relative al sito MED003: a) immagine dell'estensione areale della zona con maggiore assenza di vegetazione; b) foto relativa al ghiaccio presente al suolo durante il campionamento effettuato nel dicembre 2008.

Praticamente il cambiamento nei valori isotopici riscontrati nelle due campagne dimostrerebbe la compresenza di metano termogenico e biogenico nella zona di Medolla, e laddove i valori di concentrazione e dei flussi non sono particolarmente elevati si trova con maggiore facilità la componente termogenica, mentre dove i valori di flusso e concentrazione sono molto alti si riscontra un miscelamento delle due componenti e quindi una tendenza dei valori verso valori maggiormente negativi (maggiore componente biogenica).



FIGURA 5.26 – Foto relativa al sito MED028, caratterizzato dalla presenza di un aumento della crescita di vegetazione durante il periodo invernale, campionamento effettuato nel dicembre 2008.

5.3.3.2 Analisi isotopiche post-terremoto

Le analisi delle specie gassose nelle campagne geochimiche sin e post-sisma evidenziano come la variazione che era stata constatata tra l'ottobre 2008 e il dicembre 2008, ha portato all'assenza totale di metano termogenico durante e dopo la sequenza. La tabella 5.4, mostra le analisi chimiche ed isotopiche dei vari punti di misura dei gas del suolo effettuati dal maggio 2012 (campioni prelevati il 22 maggio) all'ottobre 2015.

ID	Data	ϕCO_2 (g/m ² day)	ϕCH_4 (g/m ² day)	He (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	CH ₄ (%v/v)	CO ₂ (%v/v)	C ₂ H ₆ (ppmv/v)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂) ‰	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)‰	δD (CH ₄)‰
MED 3	May-2012	458,73	166,57	5,64	44,99	19,57	11,011	44,81	-61,50	-59,08	-163,07
MED 20	May-2012	280,54	9596,03	5,31	64,31	38,88	6,385	137,73	-58,49	-59,02	-168,70
MED36	May-2012	71,97	6,30	9,61	8,90	54,45	6,83	228,63	-70,01	-61,75	-172,71
MED 3	Sept-2012	303,66	70,37	6,77	128,99	24,53	10,70	67,95	-60,75	-57,30	-155,30
MED 14	Sept-2012	47,18	1,87	6,69	52,17	17,13	10,32	54,17	-66,54	-64,34	-174,15
MED 14_4	Sept-2012	395,81	25,67	6,03	0,30	0,023	9,29	0,00	-65,89	-62,49	-72,83
MED 20	Sept-2012	491,22	52,05	6,66	77,45	29,24	9,47	102,84	-57,77	-59,03	-161,59
MED 22	Sept-2012	6,20	1,13	5,89	0,73	0,014	1,29	0,00	-20,31	-21,51	-100,21
MED35	Sept-2012	437,64	553,15	6,74	48,85	39,77	4,37	129,28	-57,24	-61,45	-167,25
MED37	Sept-2012	7,00	1,00	5,62	0,51	0,02	2,75	0,00	-37,04	-32,58	-96,99
MED 3	June-2013	371,97	322,16	6,97	39,49	49,46	8,82	144,89	-51,47	-60,49	-154,5
MED 14	June-2013	49,77	2,04	6,45	37,75	31,89	11,68	88,33	-58,67	-70,85	-187,8
MED 36	June-2013	52,74	0,00	11,72	13,28	55,23	8,21	202,92	-55,89	-56,80	-167,4
MED 35	June-2013	183,01	52,44	7,81	14,23	44,38	2,27	134,97	-45,38	-66,36	-172,7
MED 20_5	June-2013	1183,81	1070,13	8,18	6,68	52,84	9,44	170,60	-56,46	-63,76	-177,2
MED 14_4	June-2013	201,98	9,11	6,93	22,08	10,55	12,75	27,36	-61,98	-76,01	-155,8
MED 20	June-2013	554,41	585,02	8,00	50,48	44,48	8,44	130,02	-57,38	-53,85	-163,0
MED 20_4	June-2013	463,53	54,13	14,47	26,50	34,47	5,07	124,87	-54,35	-66,48	-174,5
MED 3	July-2014	448,96	167,69	8,83	31,94	65,07	3,54	41,89	-55,47	-58,49	-160,5
MED 14	July-2014	480,57	26,72	8,79	3,75	47,94	7,32	32,98	-56,78	-78,85	-178,8
MED 36	July-2014	202,41	75,09	9,72	10,62	28,86	3,06	24,54	-52,79	-56,80	-167,4
MED 35	July-2014	307,22	42,67	6,91	1,87	27,05	4,05	37,38	-55,38	-61,36	-171,7
MED 20	July-2014	106,34	0,78	8,33	24,24	48,34	1,27	13,02	-53,28	-65,85	-173,0

ID	Data	ϕCO_2 (g/m ² day)	ϕCH_4 (g/m ² day)	He (ppmv/v)	H ₂ (ppmv/v)	CH ₄ (%v/v)	CO ₂ (%v/v)	C ₂ H ₆ (ppmv/v)	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂) ‰	$\delta^{13}\text{C}$ (CH ₄)‰	δD (CH ₄)‰
MED 20_4	July-2014	328,40	19,94	10,53	37,24	84,22	2,99	70,80	-56,35	-68,48	-176,5
MED 3	Jun-2015	246,79	318,09	5,24	1,38	8,015	0,68	1,56	-51,47	-55,49	-170,5
MED 14	Jun-2015	205,07	12,73	6,16	2,94	8,97	1,96	10,89	-57,98	-68,85	-178,8
MED 36	Jun-2015	254,40	194,58	10,41	15,18	36,90	8,08	62,00	-55,89	-56,80	-167,4
MED 35	Jun-2015	158,43	20,39	2,95	1,87	3,71	3,28	0,10	-54,68	-61,36	-171,7
MED 20	Jun-2015	451,36	1207,41	5,38	2,78	7,09	0,21	0,10	-50,24	-55,85	-153,0
MED37	Jun-2015	242,66	136,12	8,34	16,96	18,75	10,10	22,16	-38,45	-35,85	-100,7
MED 20	Oct-2015	246,79	318,09	5,60	0,48	1,89	2,27	0,10	-72,00	-68,20	-116,20
MED 3	Oct-2015	246,79	318,09	6,16	5,58	9,41	3,83	0,10	-73,20	-73,20	-156,30

TABELLA 5.4 - Dati chimici ed isotopici relativi al campionamento dei gas nel suolo effettuato immediatamente in seguito al terremoto del 20 maggio 2012, nel settembre 2012, nel giugno 2013 e 2014, nel maggio 2015 e nell'ottobre 2015.

Dalla figura 5.27 si può notare la grande variabilità nel valore isotopico nei singoli punti ripetuti nel corso dei vari anni di campagna. Infatti, si passa dal metano tipicamente termogenico dell'ottobre 2008 al metano di origine mista e/ per riduzione.

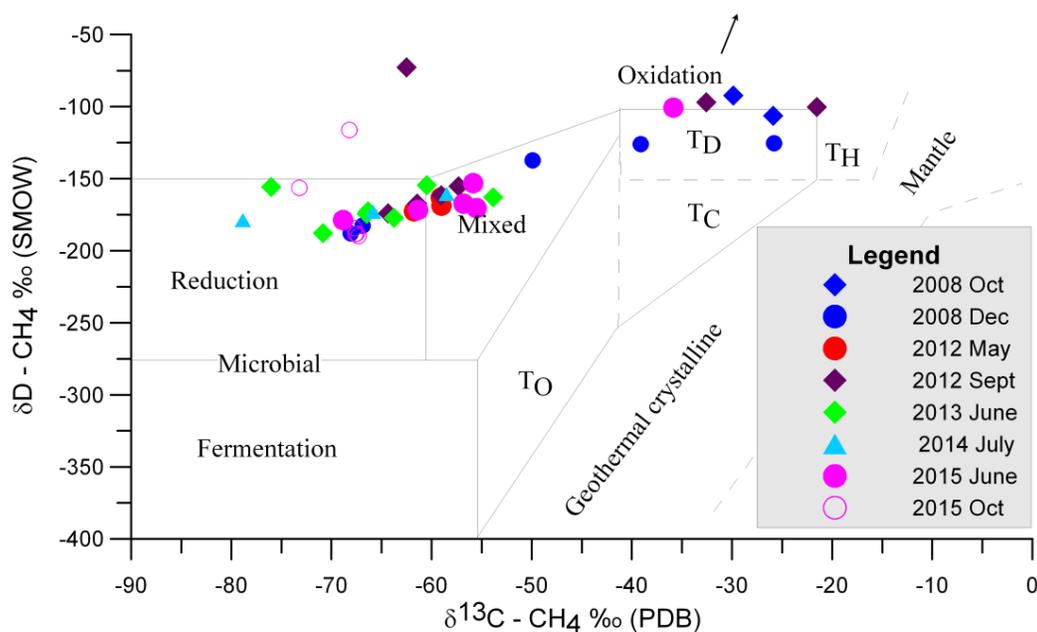


FIGURA 5.27 – Diagramma di Shoell modificato, che mette a confronto il $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ vs $\delta\text{D}\text{-CH}_4$.

Il diagramma di figura 5.28 mostra i valori degli isotopi del CH₄ vs i valori di concentrazione di metano, suddivisi per anno di acquisizione. Se dividiamo i dati per anno, potremmo vedere tante rette di correlazione, ognuna differente, con diverse pendenze. L'informazione principale che abbiamo dal grafico è che i dati relativi al 2015 stanno tornando lentamente ai valori pre-sisma.

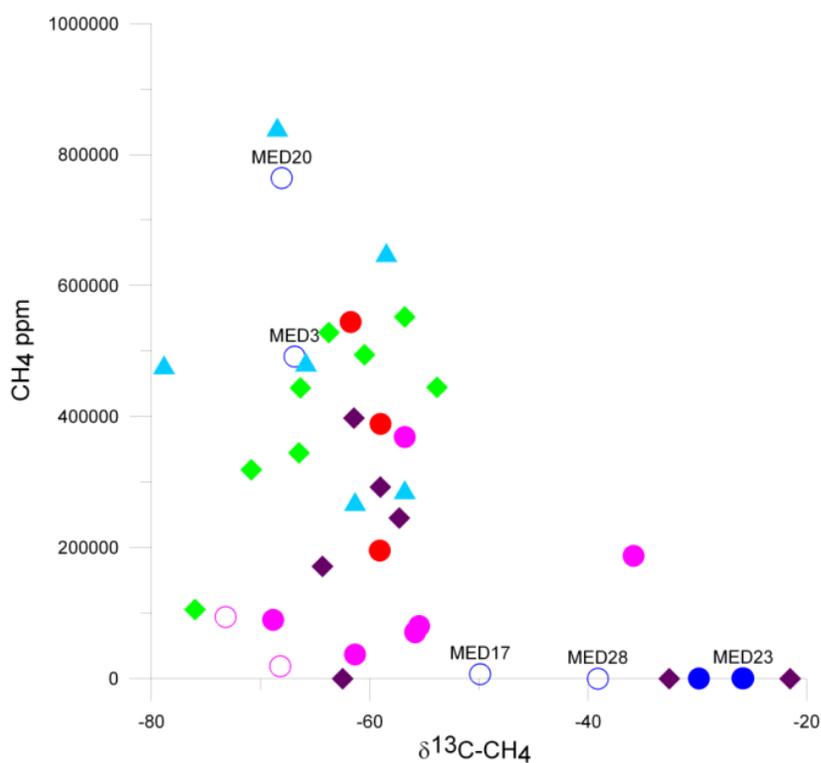


FIGURA 5.28 – Diagramma $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ vs CH_4 . Legenda come in figura 5.27.

Per quanto riguarda il diagramma che confronta il rapporto $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ vs l'isotopo del metano (Fig. 5.29) possiamo distinguere due potenziali famiglie di dati. La prima caratterizzata da basso rapporto CO_2/CH_4 e alti valori di $\delta^{13}\text{C-CH}_4$, famiglia che racchiude i valori del 2008. La seconda famiglia caratterizzata da valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -75 e -55 ‰ che presentano un'ampia varietà di dati relativi al rapporto CO_2/CH_4 .

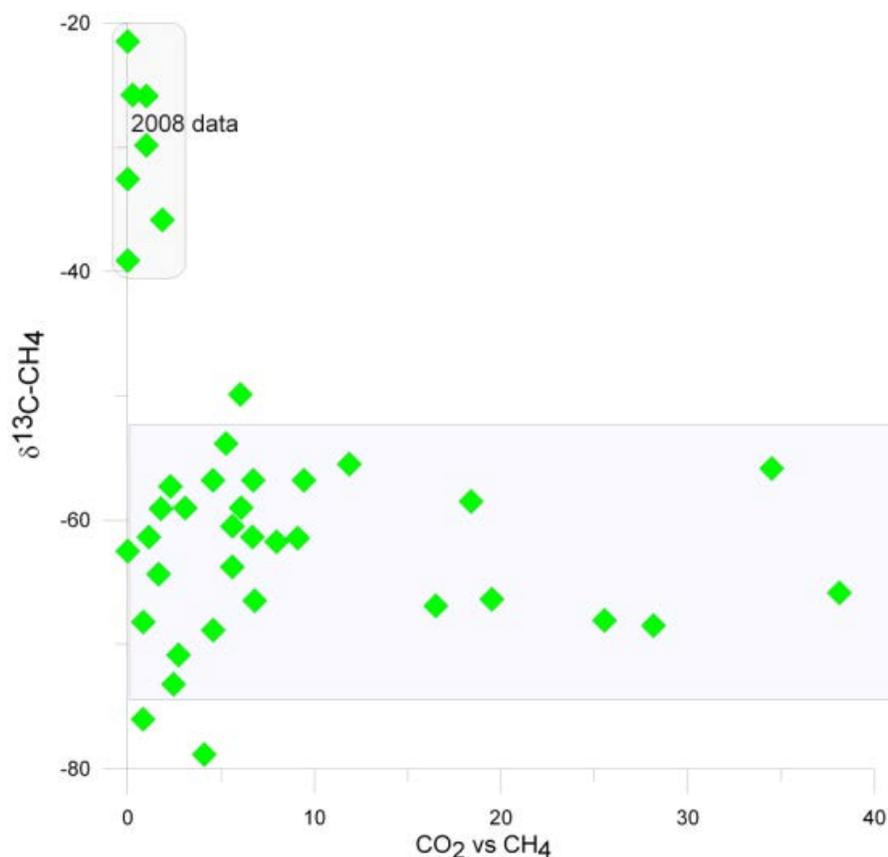


FIGURA 5.29 – Diagramma CH₄/CO₂ vs δ¹³C-CH₄.

In figura 5.30 sono stati messi a confronto i valori isotopici δ¹³C-CH₄ e δD solamente dei campioni Med3 e Med 20 con i dati raccolti da Martinelli et al. (2012) per i pozzi perforati per la ricerca di idrocarburi e dei shallow seeps in Italia (aree ombreggiate). I dati relativi al campionamento dell'ottobre 2008, sono riconducibili ad un'origine termogenica, non superficiale. I dati del dicembre 2008, anche se evidenziano un'origine biogenica, ricadono nel range dei valori tipici dei pozzi ad idrocarburi. Al contrario, tutti i campioni dal 2012 in poi, si posizionano nella parte centrale del grafico, rivelando un'origine intermedia tra i due end-member.

Variazioni nel comportamento delle specie gassose in seguito alla sequenza sismica del maggio-giugno 2012 sono stati riscontrati anche da Italiano et al. (2012). Infatti, i processi di deformazione crostale associati al verificarsi della sequenza sismica, hanno indotto una forte compressione delle acquiferi sotterranei associati alle brine delle strutture geologiche Miocenico-Plioceniche dell'anticlinale sepolta di Ferrara.

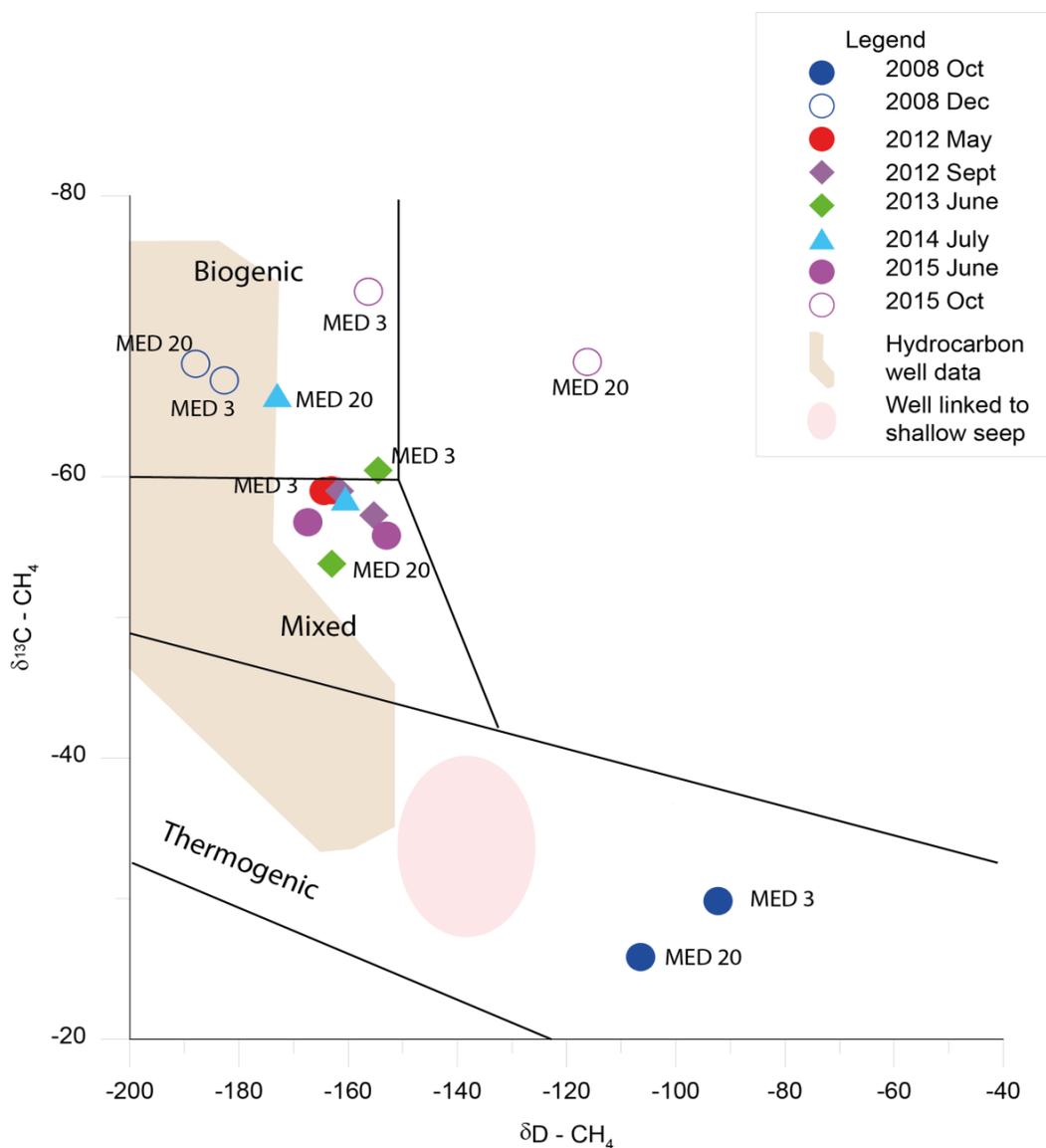


FIGURA 5.30 – Diagramma $\delta\text{D}-\text{CH}_4$ vs $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$, costruito tenendo conto esclusivamente di punti di misura Med3 e Med20.

In accordo con quanto proposto da Italiano et al. (2012), si ritiene che questo settore della Pianura Padana sia caratterizzato da una componente crostale profonda a CH_4 dominante (> 80% in volume in fase gassosa), e con concentrazioni variabili di CO_2 (1% a 5% in volume), con diversi gradi di miscelazione tra i due. L'unica interpretazione plausibile per spiegare la contemporanea generazione di anomalie chimiche nelle acque sotterranee (Italiano et al., 2012), anomalie gassose e variazioni del marker isotopico, è ammettere l'esistenza di sistemi di faglie che attraversano strati profondi Mio-pliocenici e il quaternario.

Capitolo VI

6.1 Monitoraggio temperatura acquiferi

Nei periodi immediatamente successivi alla sequenza sismica iniziata il 20 maggio 2012, sono arrivate una serie di segnalazioni da parte dei cittadini su pozzi caldi ed acque riscaldate. Al fine di chiarire il fenomeno ed essere in grado di rispondere in maniera scientifica alle crescenti domande sull'argomento, si è pensato di controllare la temperatura all'interno di alcuni pozzi segnalati ed altri no, sul fenomeno del loro riscaldamento.

Sono stati monitorati 4 pozzi, di cui 2 profondi meno di 10m, e due profondi oltre i 50 m.

Il primo pozzo che si è deciso di monitorare, è un pozzo a Sant'Agostino, in provincia di Ferrara. Il pozzo in questione è profondo 8 metri, e i proprietari avevano chiamato i vigili del fuoco per comunicare il riscaldamento anomalo della loro acqua nel pozzo nel luglio 2012.

Il monitoraggio, tutt'ora in corso, è iniziato il 20 luglio 2012, e fino al 15 giugno 2015 ha evidenziato una certa stagionalità. Per lo stesso periodo di tempo sono stati presi in considerazione anche i terremoti nella zona (Fig. 6.1).

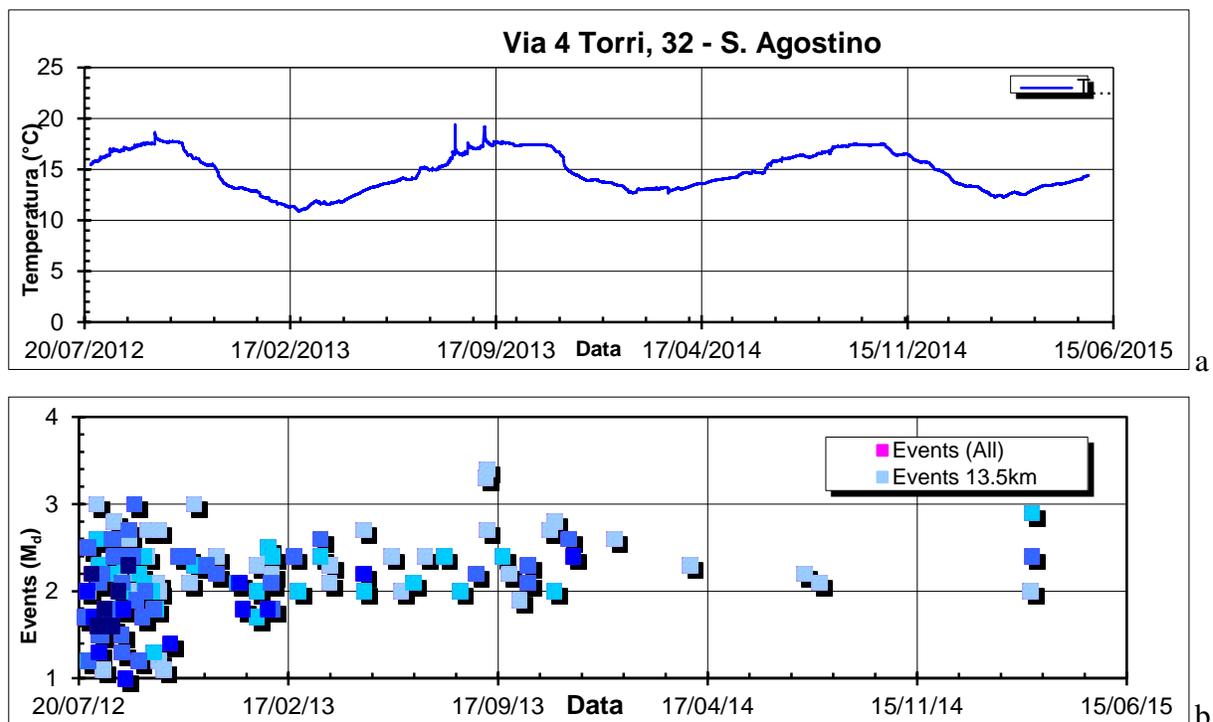


FIGURA 6.1 – Andamento della temperatura nel periodo luglio 2012-giugno 2015 (a) ed eventi sismici avvenuti nello stesso periodo di tempo, a Sant'Agostino.

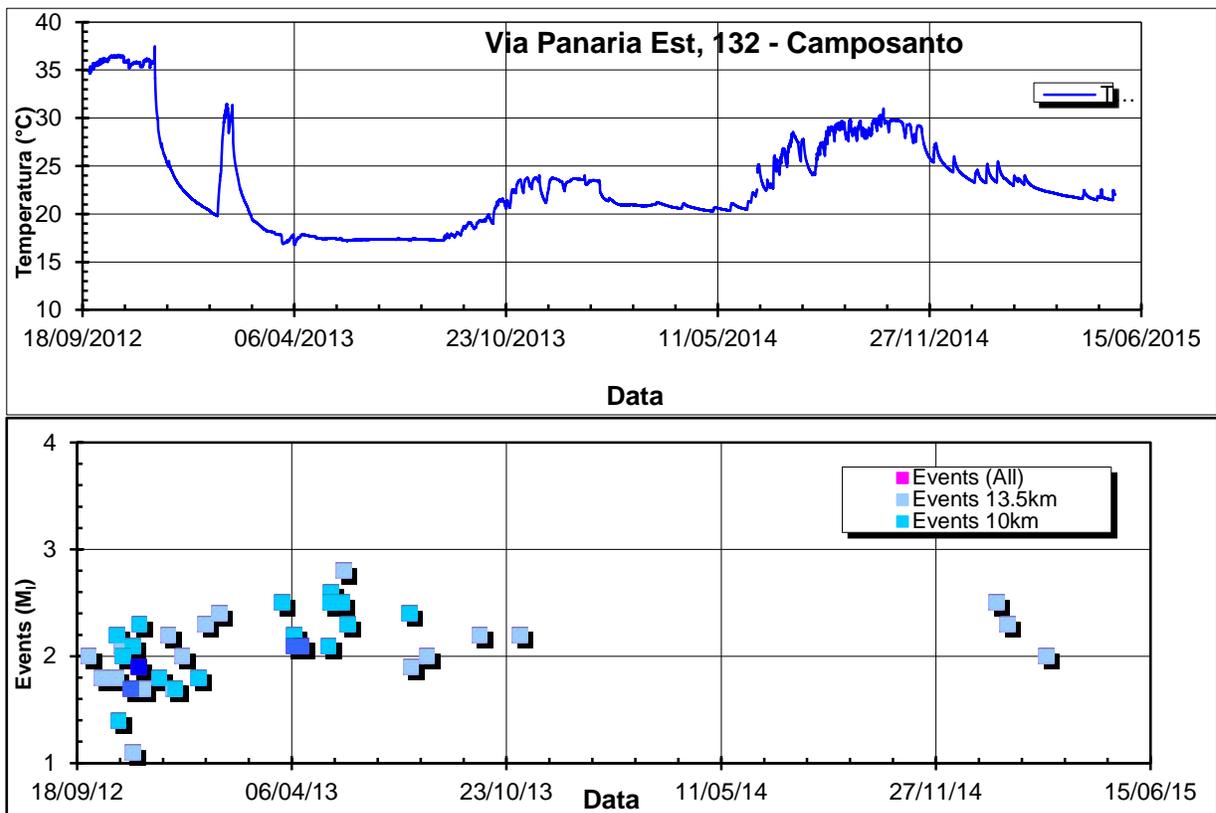


FIGURA 6.2 – Andamento della temperatura nel periodo settembre 2012-giugno 2015 (a) ed eventi sismici avvenuti nello stesso periodo di tempo, a Camposanto.

Il secondo pozzo che si è deciso di monitorare, è un pozzo a Camposanto, in provincia di Modena. Il pozzo in questione è profondo 10 metri, e i proprietari avevano chiamato i vigili del fuoco per comunicare il riscaldamento anomalo della loro acqua nel pozzo 3 giorni prima della scossa del 20 maggio 2012.

Il monitoraggio, tutt'ora in corso, è iniziato il 18 settembre 2012, e fino al 15 giugno 2015 ha evidenziato una certa stagionalità. Per lo stesso periodo di tempo sono stati presi in considerazione anche i terremoti nella zona (Fig. 6.2).

Il terzo pozzo che si è deciso di monitorare, è un pozzo a Medolla, in provincia di Modena. Il pozzo in questione è profondo 50 metri, ed è stato preso in considerazione sia perché ricco di metano disciolto nell'acqua, sia perché è il pozzo più vicino alle Terre Calde stando nel podere di Corte Wegman.

Il monitoraggio, tutt'ora in corso, è iniziato il 10 giugno 2013, e fino al 16 giugno 2015 non ha evidenziato mai un innalzamento e/o una riduzione della temperatura. Per lo stesso periodo di tempo sono stati presi in considerazione anche i terremoti nella zona (Fig. 6.3).

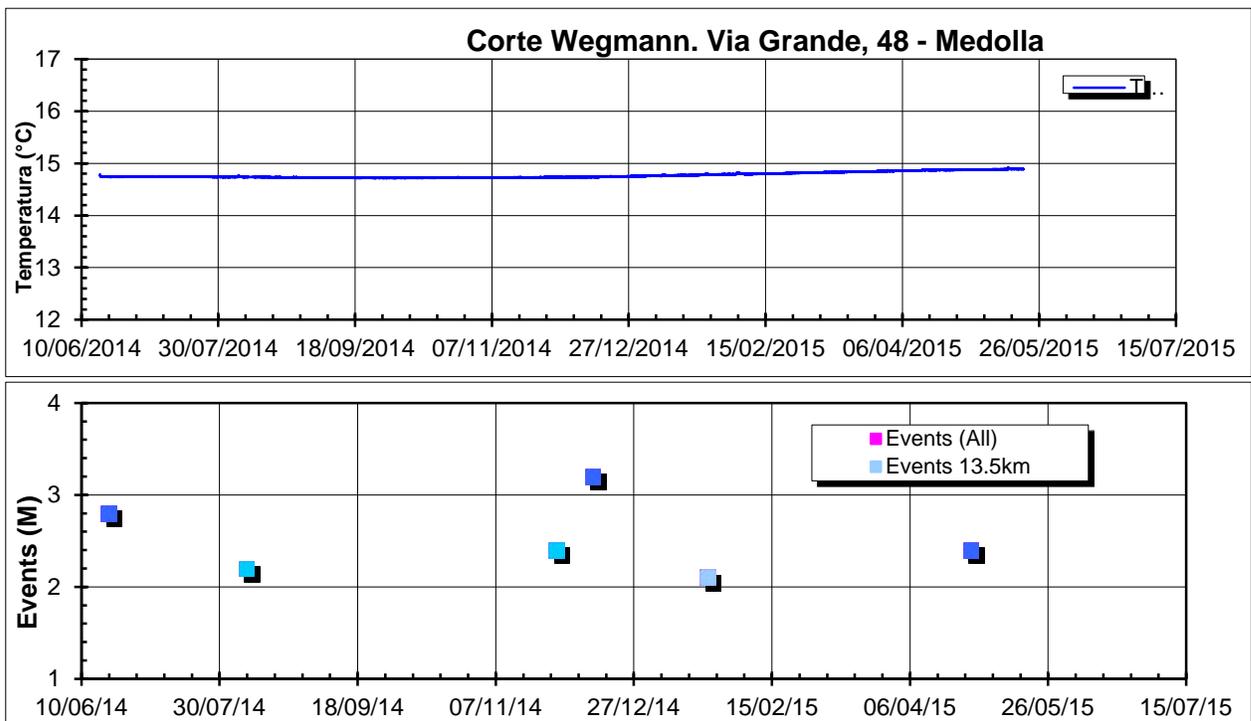


FIGURA 6.3 – Andamento della temperatura nel periodo giugno 2014-giugno 2015 (a) ed eventi sismici avvenuti nello stesso periodo di tempo, a Medolla.

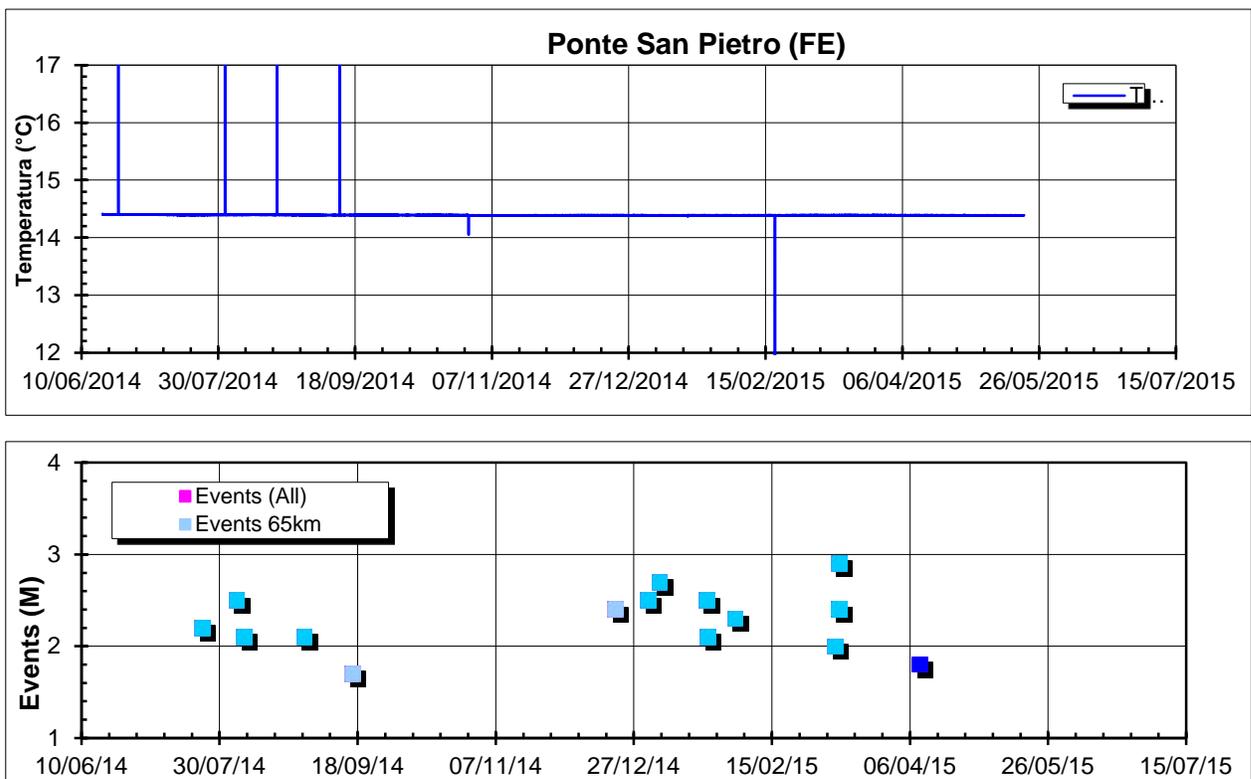


FIGURA 6.4 – Andamento della temperatura nel periodo giugno 2014-giugno 2015 (a) ed eventi sismici avvenuti nello stesso periodo di tempo, a Copparo.

Il quarto pozzo si trova a Copparo, Ponte San Pietro, in provincia di Ferrara. Il pozzo in questione è profondo 50 metri, è stato preso in considerazione perché messo in un punto non molto frequentato e vicino ad uno di quei siti in cui un pozzo ha avuto un'importante fuoriuscita di gas metano.

Il monitoraggio, tutt'ora in corso, è iniziato il 10 giugno 2014, e fino al 15 giugno 2015 non ha evidenziato una stagionalità. Per lo stesso periodo di tempo sono stati presi in considerazione anche i terremoti nella zona (Fig. 6.4).

Nei pochi anni di monitoraggio della temperatura in continuo nei 4 pozzi sparsi sul territorio fra le province di Ferrara e Modena, si è potuto notare che nei pozzi poco profondi (fino a 10m) il livello e la temperatura dell'acquifero varia molto, e le variazioni di temperatura sono legate alla stagionalità. I due pozzi con acquifero al di sotto dei 40-50 m di profondità, non hanno dato alcuna variazione nell'arco temporale di un anno circa.

Quindi, si può asserire che quando esistono condizioni favorevoli, in particolare una concentrazione di gas sufficiente, un ambiente areato e la presenza di batteri metanotrofi, il metano può subire un processo di ossidazione nel corso del quale viene rilasciato molto calore, riscaldando così il sottosuolo a diverse profondità. Dal momento che le condizioni opportune per l'ossidazione del metano non si verificano sempre e dappertutto, il fenomeno si verifica solo in certi luoghi e in certi momenti. Con lo stesso principio di quanto accade nei suoli, negli acquiferi superficiali caratterizzati da un arricchimento di metano generato dalla degradazione anaerobica di materia organica, il metano subisce ossidazione esotermica da parte dei batteri metanotrofici e l'attività batterica riscalda l'acqua circostante. La presenza discontinua (sia lateralmente che verticalmente) di lenti di torba, all'interno degli strati sia limo-argillosi, sia sabbiosi, condiziona, evidentemente, il contenuto di metano disciolto nelle acque delle falde confinate, andando così ad incidere sulla possibilità di avere il processo di ossidazione o meno anche negli acquiferi.

7 Conclusioni

Il lavoro svolto nell'ambito del presente dottorato si è basato sullo studio dettagliato e completo delle caratteristiche geochimiche del sottosuolo nel settore compreso tra la provincia di Modena e Ferrara colpito dalla sequenza sismica del 2012, al fine di definire le relazioni esistenti fra i processi di migrazione dei geo-gas, le variazioni del campo di deformazione stress e l'assetto geologico-strutturale dell'area, associati alle anomalie termiche ed alle fuoriuscite di gas naturale. Principalmente lo studio ha riguardato l'acquisizione di diversi punti di misura dei flussi di esalazione di CO₂ e CH₄, delle misure di concentrazione di metano, radon, anidride carbonica, idrogeno ed elio nel suolo, con relative analisi isotopiche (isotopi del carbonio e dell'idrogeno), e misurazioni in continuo della temperatura in pozzo.

Questa tipologia di studio è stata applicata in due aree particolari del territorio, la Riserva Naturale delle Salse di Nirano e le Terre Calde di Medolla.

In entrambe le aree di studio, la tecnica dei gas nel suolo si è dimostrata una metodologia ideale per effettuare caratterizzazioni geochimiche di settori contraddistinti dalla presenza di sistemi di faglia e/o frattura sepolti sotto una coltre di copertura sedimentaria quaternaria. La sovrapposizione di più specie gassose in una stessa zona supporta la teoria che i gas maggiori, in questo caso CO₂ e CH₄, agiscano da carrier gas per i gas in traccia come Rn, He e H₂.

La presenza di outliers (specialmente CH₄, ma in parte minore anche H₂, Rn e CO₂) indica un via di fuga collegata con gli strati più profondi, probabilmente connessi alla presenza di via preferenziali di risalita dei gas, come un sistema di fatturazione e/o fagliazione.

Salse di Nirano

Le misure di concentrazione dei gas nei suoli hanno evidenziato la presenza di due fasce caratterizzate da valori maggiormente elevati, che potrebbero far presupporre la presenza di aree ad elevata permeabilità. In particolare, nel settore NE si nota l'associazione di più specie gassose, indice che questa zona è quella attualmente interessata dalla maggiore risalita delle specie gassose.

L'output di CH₄ evidenzia la presenza di bassi flussi di esalazione, inferiori anche rispetto ad altre zone del modenese, mentre l'output di CO₂ presenta flussi rappresentativi di un suolo ricco di vegetazione.

L'esecuzione di profili longitudinali alla distribuzione dei vulcani di fango, evidenzia ancora una volta una buona correlazione tra le specie maggiori, come CO₂ e CH₄, e specie gassose minori, o in traccia come Rn, H₂, e i flussi di esalazione.

Le analisi chimiche ed isotopiche dei gas campionati sulle salse evidenziano l'origine termogenica del metano. Tale origine, in Pianura Padana è riconducibile ai depositi pre-pliocenici che sono caratterizzati da valori di $\delta^{13}\text{C}_1$ compresi da -31 a -51‰ e da presenza di idrocarburi superiori. L'origine superficiale, è confermata dai valori isotopici dell'argon e dell'elio, che mostrano valori molto simili a quello atmosferico per l'argon, e di chiara origine crostale per l'elio.

Alla luce dei rilievi effettuati e delle misurazioni sul tasso di esalazione del gas dai coni, le salse di Nirano mostrano un tasso di emissione ridotta/moderata rispetto ad altri vulcani di fango riportati in letteratura. D'altra parte, le misure dei tassi di emissioni dai coni, sono sempre state effettuate in periodi di "quiete".

Terre Calde di Medolla

Le misure di concentrazione dei gas nei suoli e di flusso di esalazione di metano e anidride carbonica hanno mostrato una notevole variabilità nel corso dei vari anni di monitoraggio discreto. Il metano, l'idrogeno e l'etano mostrano una distribuzione dei dati abbastanza confrontabile. L'allineamento E-W presente nelle campagne di misura effettuate dopo la sequenza sismica, potrebbe rappresentare un marker della presenza di un sistema di faglie. Nel settore centrale dell'area si nota l'associazione di più specie gassose con valori anomali, indice che questa zona è quella attualmente interessata dalla maggiore risalita delle specie gassose.

Il fatto che l'elio nel corso delle misure effettuate nel maggio 2012 abbia mostrato i valori più bassi potrebbe essere legato all'elevata capacità di migrazione di questa specie gassosa. Quindi l'elio potrebbe essere stato il primo a sfuggire verso l'atmosfera in concomitanza del primo evento sismico del 20 maggio 2012, per poi aumentare nel 2013 per effetto dell'aumentato sforzo legato alla sequenza sismica.

La stima del tasso di esalazione di metano e anidride carbonica dal suolo verso l'atmosfera ha evidenziato delle variazioni davvero importanti, con degli incrementi nella quantità totale di gas rilasciato anche di due ordini di grandezza in seguito alla sequenza sismica del 2012. Queste variazioni potrebbero essere legate alla presenza di un sistema di fratturazione superficiale che avrebbe portato ad un aumento della permeabilità del suolo, permettendo

appunto ai gas di fuoriuscire con maggiore facilità dagli strati meno profondi verso la superficie.

Le anomalie termiche riscontrate alle Terre Calde di Medolla, sono riconducibili al fenomeno dell'ossidazione esotermica del metano ad opera dei batteri microbici, ad una profondità di 0,7 m dalla superficie. Le analisi chimiche ed isotopiche dei gas nel suolo evidenziano l'origine termogenica del metano nella campagna del 2008, ed un netto cambiamento del marker isotopico nel periodo successivo. Questo particolare fenomeno potrebbe essere spiegato con la chiusura di una via preferenziale di risalita del gas in seguito alla sequenza sismica.

I cambiamenti nei valori isotopici riscontrati nelle varie campagne proverebbero la compresenza di metano termogenico e biogenico nella zona di Medolla, e laddove i valori di concentrazione e dei flussi non sono particolarmente elevati si trova con maggiore facilità la componente termogenica, mentre dove i valori di flusso e concentrazione sono molto alti si riscontra un miscelamento delle due componenti e quindi una tendenza dei valori verso valori maggiormente negativi (maggiore componente biogenica). Ad ogni modo, in seguito alla sequenza sismica del maggio 2012, i valori termogenici del metano sono scomparsi dall'intera zona di misura.

Temperatura degli acquiferi

Il monitoraggio in continuo dell'andamento delle temperature in pozzi selezionati all'interno dell'area di studio ha evidenziato che le variazioni di temperatura misurate nei pozzi superficiali (profondità fino a 10m), sono legate alla stagionalità, mostrando una ciclicità nell'andamento delle temperature. I pozzi il cui acquifero si trova intorno ai 50m di profondità, al contrario, non evidenziano alcun cambiamento nell'arco dell'anno solare.

Il particolare fenomeno delle anomalie termiche, relazionate sia alla presenza di chiazze senza vegetazione nel suolo che alle acque dei pozzi con temperature mediamente più alte, è stato studiato usando un approccio multidisciplinare che ha permesso di rivelare le condizioni ambientali per cui questo fenomeno avviene. Infatti, esistono condizioni favorevoli, in particolare una concentrazione di gas sufficiente, un ambiente areato e la presenza di batteri metanotrofi, nelle quali il metano può subire un processo di ossidazione nel corso del quale viene rilasciato naturalmente il calore, riscaldando così il sottosuolo e/o gli acquiferi a diverse profondità.

Bibliografia

Abrajano T.A., Sturchio N.C., Bohlke J.K., Lyon G.L., Poreda R.J., Stevens C.M., 1988. Methane-hydrogen gas seeps, Zambales Ophiolite, Philippines: deep or shallow origin? *Chem. Geol.* 71, 211-222.

Aerts R., & Toet S., 1997. Nutritional controls of carbon dioxide and methane emission from *Carex* – dominated peat soils. *Soil Biology Biochemistry* 29, 1683-1690.

Al'bov S.V., 1971. The Kerch-Taman hydrogeochemical and mud volcano region. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 197, pp. 175-177.

Alvarez R, Alconada M, Lavado R., 1999. Sewage sludge effects on carbon dioxide – carbon production from a disurfaced soil. *Soil Science* 30 1861-1866.

Angelone M., Gasparini C., Guerra M., Lombardi S., Pizzino L., Quattrocchi F., Sacchi E., Zuppi G.M., 2005. Fluid geochemistry throughout the Sardinian Rift-Campidano Graben: fault segmentation, seismic quiescence of geochemically«active» faults and new constrains for the selection of the CO₂ storage sites. *Appl. Geochem.* 20, 317–340.

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). *J. Geochem. Explor.* 77, 93–108.

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). *J. Geochem. Explor.* 77, 93–108.

Anzidei M., Maramai A., and Montone P., (Eds.) (2012). The Emilia (Northern Italy) Seismic Sequence of May-June, 2012: Preliminary Data and Results. *Ann. Geophys.*, vol. 55, pp. 842, Bologna, Italy.

Baldocchi D.D., & Meyers T.P., 1991. Trace gas exchange above the floor of a deciduous forest, evaporation and CO₂ flux. *J. Geophys. Res.* 96, 7271-7285.

Basili R., Valensise G., Vannoli P., Burrato P., Fracassi U., Mariano S., Tiberti M.M. and Boschi E., 2008. The Database of Individual Seismogenic Sources (DISS), version 3: summarizing 20 years of research on Italy's earthquake geology. *Tectonophysics* 453, 20–43, doi:10.1016/j.tecto.2007.04.014.

Batjes N.H., Bridges E.M., 1994. Potential emissions of radiatively active gases from soil to atmosphere with special reference to methane: development of a global database (WISE). *J Geophys Res* 99(D8), 16,479–16,489.

Beaubien S.E., Ciotoli G., Lombardi S., 2003. Carbon dioxide and radon gas hazard in the Alban Hills area (Central Italy). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 123, 63–80.

- Beaubien, S.E., Ciotoli, G., Cooms, P., Dictor, M.C., Krüger, M., Lombardi, S., Pearce, J.M., West, J.M. (2008). The impact of a naturally occurring CO₂ gas vent on the shallow ecosystem and soil chemistry of a Mediterranean pasture (Latera, Italy). *Intern. J. Greenhouse Gas Control*, 2(3): 373-387.
- Bertrami R., Buonasorte G., Ceccarelli A., Lombardi S., Pieri S., Scandiffio G., 1990. Soil Gases in Geothermal Prospecting: Two Case Histories (Sabatini Volcanoes and Alban Hills, Latium, Central Italy). *J. Geoph. Res.*, 95, 21,475-481.
- Bertrami R., Ceccarelli A., Lombardi S., 1984. L'elio dei gas del suolo nella prospezione geotermica. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 39, 331-342.
- Bigi G., Bonardi G., Catalano R., Cosentino D., Lentini F., Parotto M., Sartori R., Scandone P., and Turco E., (Eds.) 1992. *Structural Model of Italy 1:500,000*. CNR Progetto Finalizzato Geodinamica.
- Bigi S., Lenci F., Doglioni C., Moore J.C., Carminati E., and Scrocca D., 2003. Décollement depth versus accretionary prism dimension in the Apennines and the Barbados. *Tectonics* 22, 2, 1010, doi:10.1029/2002TC001410.
- Boccaletti M., and Martelli L., 2004. *Carta sismo-tettonica della Regione Emilia-Romagna, scala 1:250.000 e note illustrative [in Italian]*, Selca, Firenze.
- Boccaletti M., Corti G., and Martelli L., 2011. Recent and active tectonics of the external zone of the Northern Apennines (Italy). *Int. J. Earth Sci.* 100, 1331–1348, doi:10.1007/s00531-010-0545-y.
- Bonini M., 2009. Mud volcano eruptions and earthquakes in the Northern Apennines and Sicily, Italy. *Tectonophysics* 474, 723-735.
- Bonori O., Ciabatti M., Cremonini S., Di Giovanbattista R., Martinelli G., Matrizzi S., Quadri G., Rabbi E., Righi P.V., Tinti S., Zantedeschi E., 2000. Geochemical and geophysical monitoring in tectonically active areas of the Po valley (northern Italy). Case histories linked to gas emission structures. *Geografia Fisica e Dinamica Quaternaria* vol.23, pp. 3-20.
- Boone R.D., Nadelhoffer K.J., Canary J.D., and Kaye J.P., 1998. Roots exert a strong influence on the temperature sensitivity of soil respiration. *Nature* 396 570–572.
- Borgia G.C., Elmi C., Ricchiuto T., 1988. Correlation by genetic properties of the shallow gas seepages in the Emilian Apennine (Northern Italy). *Organic Geochemistry* 13, 319-324.
- Borken W., & Brumme R., 1997. Liming practise in temperate forest eco system and the effects on CO₂, N₂O and CH₄ fluxes. *Land use manage* 13 251-257.
- Bouma T.J., Nielsen K.L., Eissenstata D.M., and Lynch J.P., 1997. Estimating respiration of roots in soil, interactions with soil CO₂, soil temperature and soil water content. *Plant and Soil* 195, 221-232.

Brombach T., Hunziker J.C., Chiodini G., Cardellini C., Marini L., 2001. Soil diffuse degassing and thermal energy fluxes from the southern Lakki Palin, Nisyros (Greece). *Geophys. Res. Lett.* 28, 69-72.

Burke JR. R.A., Martens C.S., Sackett W.M., 1988. Seasonal variation of D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of biogenic methane in surface sediments of Cape Lookout Bight, U.S.A. *Nature*, (London), 332, 829-831.

Capaccioni B., Tassi F., Maione M., Mangani F., and Vaselli O., 2005. Organics in volcanic gases: A review on their distribution and applications to volcanic surveillance. *Eos Trans. AGU*, 86(52), Fall Meet. Suppl., Abstract B23D-03.

Capaccioni, B., F. Tassi, Cremonini S., Sciarra A., and Vaselli O., 2015. Ground heating and methane oxidation processes at shallow depth in Terre Calde di Medolla (Italy): Observations and conceptual model. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 120, 3048–3064. DOI: 10.1002/2014JB011635

Capozzi R. & Picotti V., 2002. Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy): the role of deeply rooted faults. *Terra Nova* 14, 363-370.

Capozzi R., Picotti V., 2010. Spontaneous fluid emissions in the Northern Apennines: geochemistry, structures and implications for the petroleum system. *Geological Society, London, Special Publication* 348, 115-135.

Cappelletti M., Ghezzi D., Zannoni D., Capaccioni B., and Cremonini S., 2016. Diversity of Methane-Oxidizing Bacteria in Soils from “Hot Lands of Medolla” (Italy) Featured by Anomalous High-Temperatures and Biogenic CO_2 Emission. *Microbes Environ.* doi:10.1264/jsme2.ME16087.

Carapezza et al., 2014;

Cardellini C., Chiodini G., Frondini F., Granieri D., Lewicki J., and Peruzzi L., 2003, Accumulation chamber measurements of methane fluxes: Application to volcanic-geothermal areas and landfills. *Appl. Geochem.*, 18, 45 –54.

Casals P., Romanya J., Cortina J., Bottner P., Couteaux M., Vallejo V., 2000. CO_2 efflux from a Mediterranean semi-arid forest soil. Seasonality and effects of stoniness. *Biogeochemistry* 48(3), 261-281.

Cesca, S., Braun T., Maccaferri F., Passarelli L., Rivalta E., and Dahm T., 2013. Source modelling of the M5–6 Emilia–Romagna, Italy, earthquakes (2012 May 20–29). *Geophys. J. Int.*, 193, 1658–1672, doi:10.1093/gji/ggt069.

Chapman S.J., & Thurlow M., 1998. Peat respiration at low temperatures. *Soil Biochemistry* 30, 1013-1021.

- Chiarabba C., De Gori P., Improta L., Lucente P.L., Moretti M., Govoni A., Di Bona M., Margheriti L., Marchetti A., Nardi A., 2014. Frontal compression along the Apennines thrust system: The Emilia 2012 example from seismicity to crustal structure. *J. Geodyn.* 82, 98-109.
- Chiarabba C., Jovane L., Di Stefano R., 2005. A new view of Italian seismicity using 20 years of instrumental recordings. *Tectonophysics* 395, 251-268.
- Chiodini G., & Frondini F., 2001. Carbon dioxide degassing from the Alban Hills volcanic region, Central Italy. *Chem. Geol.* 177, 67–83.
- Chiodini G., Cardellini C., Amato A., Boschi E., Caliro S., Frondini F., Ventura G., 2004. Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L07615, doi:10.1029/2004GL019480.
- Chiodini G., Cioni R., Guidi M., Raco B., and Marini L., 1998. Soil CO₂ flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Appl. Geochem.* 13, 543–552.
- Chiodini G., D’Alessandro W., Parello F., 1996. Geochemistry of gases and waters discharged by the mud volcanoes at Paternò, Mt Etna (Italy). *Bulletin of Volcanology* 58, 51-58.
- Chiodini G., Frondini F., Kerrick D.M., Rogie J., Parello F., Peruzzi L., Zanzari A.R., 1999. Quantification of deep CO₂ fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chem. Geol.* 159, 205– 222.
- Chiodini G., Frondini F., Ponziani F., 1995. Deep structures and carbon dioxide degassing in Central Italy. *Geothermics* 24, 81–94.
- Chiodini G., Frondini G., Cardellini C., Parello F., Peruzzi L., 2000. Rate of diffuse carbon dioxide earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: the case of central Apennine, Italy. *J. Geophys. Res.* 105, 8423– 8434.
- Cicerone R.J., and Oremland R.S., 1988. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles*, 2, 299–327, doi:10.1029/GB002i004p00299.
- Ciotoli G., Etiope G., Guerra M., Lombardi S., 1999. The detection of concealed faults in the Ofanto Basin using the correlation between soil-gas fracture surveys. *Tectonophysics* 301, 321-332.
- Ciotoli G., Guerra M., Lombardi S., Vittori E., 1998. Soil gas survey for tracing seismogenic faults: A case study in the Fucino Basin, central Italy, *J. Geophys. Res.*, 103, 23,781– 23,794.
- Ciotoli G., Lombardi S., Annunziatellis A., 2007. Geostatistical analysis of soil gas data in a high seismic intermontane basin: Fucino Plain, central Italy. *J. Geophys. Res.* 112, B05407. <http://dx.doi.org/10.1029/2005JB004044>.

- Ciotoli G., Lombardi S., Morandi S., Zarlenga F., 2005. A multidisciplinary statistical approach to study the relationships between helium leakage and neo-tectonic activity in a gas province: The Vasto Basin, Abruzzo-Molise (central Italy). *AAPG Bull.* 88 (3), 355–372.
- Ciotoli G., Lombardi S., Serafini S., Zarlenga F., 1997. The refinement of geomorphological and geochemical statistical techniques in study of clay-basin tectonics- Val d’Era basin (Central Italy). *Il Quaternario (Italian Journal of Quaternary Sciences)*, 10 (2), 231-246.
- Ciotoli G., Sciarra A., Ruggiero L., Annunziatellis A., Bigi S., 2016. Soil gas geochemical behaviour across buried and exposed faults during the 24 August 2016 central Italy earthquake. *Ann- of Geoph.* 59, Fast Track 5, doi:10.4401/ag-7242.
- Coleman D.D., Liu C.L., Riley K.M., 1988. Microbial methane in the shallow Paleozoic sediments and glacial drift deposits of Illinois, U.S.A. *Chemical Geology* 71, 23-40.
- Dimitrov L.I., 2002. Mud volcanoes – the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth Science Rev.* 59, 49-76.
- Diss Working Group, 2010. Database of Individual Seismogenic Sources (DISS), Version 3.1.1: A compilation of potential sources for earthquakes larger than M 5.5 in Italy and surrounding areas, <http://diss.rm.ingv.it/diss/>, © INGV 2010 – Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia – doi: 10.6092/INGV.IT-DISS3.1.1.
- Dong Y., Scharffe D., Lobert J.M., Crutzen P.J., Sanhueza E., 1998. Fluxes of CO₂, CH₄ and N₂O from temperate forest soil: the effect of leaves and humus layers. *Tellus* 50B, 243– 252.
- Doran J.W., 1980. Soil microbial and biochemical changes associated with reduced tillage *Soil Science* 44, 765-771.
- Duddridge G., Gera F., Grainger P., Grindrod P., Lombardi S., 1991. Gas Migration Through Argillaceous Sediments: Soil Gas Analysis as an Investigation Tool. NEA Workshop on Gas Generation and Release from Radioactive Waste Repositories, 23-26 September, Aix-en-Provence.
- Durrance E.M., & Gregory R.G., 1988. Fracture mapping in clays: Soil gas surveys at Down Ampney, Gloucestershire. DOE Report: DOE/RW/88081, Dep. Of Energy, Washington D.C.
- Egginton G.M., & Smith K.A., 1986. Nitrous oxide emission from a grassland soil fertilized with slurry and calcium nitrate. *Soil Science* 37, 59-67.
- Etiopio G., 1999. Subsoil CO₂ and CH₄, and their advective transfer from faulted grassland to the atmosphere. *J. Geoph. Res.* 104 (D14), 16889–16894.
- Etiopio G., 2009. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. *Atmos. Environ.*, 43, 1430–1443.

- Etiopio G., and Klusman R.W., 2002. Geologic emissions of methane to the atmosphere. *Chemosphere* 49, 777–778.
- Etiopio G., and Sherwood Lollar B., 2013. Abiotic methane on Earth. *Reviews of Geophysics* 51(2), 276-299.
- Etiopio G., Feyzullayev A., Baciù C.L., 2009. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin. *Mar. Pet. Geol.* 26, 333– 344.
- Etiopio G., Lombardi S., 1994. Soil gas ^{222}Rn in sedimentary basins in central Italy: its implications in radiation protection zoning. *Radiation Protection Dosimetry*, 56: 231-233, (1994). Nuclear technology Publishing.
- Etiopio G., Martinelli G., Caracausi A., Italiano F., 2007. Methane seeps and mud volcanoes in Italy: gas origin, fractionation and emission to the atmosphere. *Geoph. Res. Lett.* 34, L14303.
- Etiopio G., Milkov A.V., 2004. A new estimate of global methane flux from onshore and shallow submarine mud volcanoes to the atmosphere. *Environ. Geol.* 46, 997–100.
- Fiebig J., Chiodini G., Caliro S., Rizzo A., Spangenberg J., Hunziker J., 2004. Chemical and isotopic equilibrium between CO_2 and CH_4 in fumarolic gas discharges: Generation of CH_4 in arc magmatic-hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2321–34.
- Frepoli A. and Amato A., 1997. Contemporaneous extension and compression in the Northern Apennines from earthquake fault plane solutions. *Geophys. J. Int.* 129, 368-388.
- Gasperi G., and Pellegrini M., 1981. in *Note di Geologia del Comprensorio della Bassa Pianura Modenese (Comuni di: Camposanto, Cavezzo, Concordia, Finale E., Medolla, S. Felice s.P., S. Possidonio, S. Prospero)* [in Italian], edited by M. Calzolari, Banca Popolare di Cavezzo, 107 pp.
- Gold T., 1979. Terrestrial sources of carbon and earthquake outgassing. *J. Petrol. Geol.* 1 (3), 3-19.
- Gold T., Soter S., 1985. Fluid ascent through the solid lithosphere and its relation to earthquakes. *Pageoph.*, 122, 492-530.
- Govoni A., et al. (2014). The 2012 Emilia seismic sequence (northern Italy): Imaging the thrust system by accurate aftershock location, *Tectonophysics*, 622, 44 –65.
- Grahammer K, Jawson M.D, Skopp J., 1991. Day and night soil respiration from a grassland. *Soil Biology biochemistry* 23 77-81.
- Grassa F., Capasso G., Favara R., Inguaggiato S., Faber E., Valenza M., 2004. Molecular and isotopic composition of free hydrocarbon gases from Sicily, Italy. *Geophys. Res. Lett.* 31, L06607, doi:10.1029/2003GL019362.**

Gregory R.G., & Durrance E.M., 1985. Helium, carbon dioxide and oxygen soil gases: small-scale

Hansen J., Sato M., Laciš A., Ruedy R., Tegen I., and Mathews E., 1998. Climate forcing in the industrial era. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 95, 12,753–12,758.

Hanson P.J., 2000. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: A review of methods and observations. *Biogeochemistry* 48, 115-146.

Hanson R.S., and Hanson T.E., 1996. Methanotrophic bacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* vol. 60 no. 2, 439-471.

Haq B.U., 1993. Deep-sea response to eustatic change and significance of gas hydrates for continental-margin stratigraphy. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.* 18, 93– 106.

Hedberg H.D., 1974. Relation of methane generation to undercompacted shales, salt diapirs, and mud volcanoes. *AAPG Bull.* 58 (4), 661-673.

Hermansson H.P., Akerblom G., Chyssler J., Linden A., 1991a. Geogas, a carrier or a tracer? SKN Report 51.

Hermansson H.P., Sjöblom R., Akerblom G., 1991b. Geogas in crystalline bedrock. SKN Report 52.

Higgins G., & Saunders J.B., 1974. Mud volcanoes – their nature and origin. *Verh. Nat.forsch.* (6), *Ges. Basel* 84, 101-152.

Hinkle M., 1994 Environmental conditions affecting concentrations of He, CO₂, O₂ and N₂ in soil gases. *Appl. Geochem.*, 9, 53–63.

Hosgormez, H., Etiöpe, G., and Baciü, M.N., 2008. New evidence for a mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids*, 8, 263-27. Doi:10.1111/j.1468-8123.2008.00266x

Hunt J.M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Co., San Francisco, 617 pp.

Hunt J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*: San Francisco, W. H. Freeman, 743 p.

Irwin W.P. & Barnes I., 1980. Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earthquakes. *J. Geophys. Res.* 85 (B6), 3115– 3121.

Italiano F., Bonfanti P., Ditta M., Petrini R., Sleiko F., 2009. Helium and carbon isotopes in the dissolved gases of Friuli Region (NE Italy): Geochemical evidence of CO₂ production and degassing over a seismically active area. *Chem. Geol.* 266, 76–85.

Italiano F., Liotta M., Martelli M., Martinelli G., Petrini R., Riggio A., Rizzo A.L., Slejko F., Stenni B., 2012. *Ann. Geophys.* 55(4), 815-821; doi: 10.4401/ag-6151.

Jackson M.P., & Vendeville B., 1994. Regional extension as a geologic trigger for diapirism. *Geol. Soc. Am. Bull.* 106, 57-73.

Jenden P.D., & Kaplan I.R., 1986. Comparison of microbial gases from the Middle American Trench and Scripps Submarine Canyon: Implications for the origin of natural gas. *Appl. Geochem.*, 1, 631-646.

Jones D.G., Baubien S., Baubron C., Cinti D., Davis J.R., Emery C., Fascetti A., Lombardi S., Michel K., Morgantini N., Penner L., Quattrocchi F., Strutt M.H., 2005. Continued Soil Gas Monitoring at the Weyburn Unit in 2004. British Geological Survey Commissioned, Report CR/05/03

Jones D.G., Baubien S., Strutt M.H., Baubron C., Cardellini C., Lombardi S., Quattrocchi F., Penner L., 2003. Additional Soil Gas Monitoring at the Weyburn unit 2003: Task 2.8 Report. British Geological Survey Commissioned Report CR/03/326, EC Project Weyburn, Contract N. ENK5-2000-00304, EC (SustainableDev. and Energy) Bruxelles, Belgium.

Katznelson H., & Stevenson I.L., 1956. Observation on the metabolic activity of the soil microflora. *Can. J. Microbiol.* 2, 611-622.

Kessavalou A., Mosier A.R., Doran J.W., Drijber R.A., Lyon D.J., Heinemeyer O., 1998. Atmospheric pollutants and trace gases – fluxes of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in grass sod and winter wheat – fallow tillage management. *Environ. Qual.* 27, 1094-1104.

Kicklighter D.W., Melillo J.M., Peterjohn W.T., Rastetter E.B., McGuire A.D., Steudler P.A., 1994. Aspects of spatial and temporal aggregation in estimating regional carbon dioxide fluxes from temperate forest soils. *J. Geophys. Res.* 99,1303–1315.

King C.Y., King B.S., Evans W.C., Zhang W., 1996. Spatial radon anomalies on active faults in California. *Appl. Geochem.* 11 (4), 497–510.

King C.Y., Luo G., 1990. Variations of electric resistance and H₂ and Rn emissions of concrete blocks under increasing uniaxial compression. *Pure Appl. Geophys.* 134, 45–56.

Kirschke S., et al., 2013. Three decades of global methane sources and sinks. *Nat. Geosci.*, 6, 813–823, doi:10.1038/ngeo1955.

Klusman R.W., 1993. *Soil Gas and Related Methods for Natural Resource Exploration*. 483 pp., John Wiley, New York.

Klusman R.W., Jakel M.E., 1998. Natural microseepage of methane to the atmosphere from the Denver– Julesburg Basin, Colorado, USA. *J. Geophys. Res.* 103 (D21), 28041– 28045.

Kopf A.J., 2002. Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics* 40, 1005. doi: 10.1029/2000RG000093.

- Kowalenko C.G, Ivarson K.C., 1978. Effect of moisture content, temperature and nitrogen fertilization on carbon dioxide evolution from field soils. *Soil Biology Biochemistry* 10, 286-293.
- Kvenvolden K.A., 1988. Methane hydrate: a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chem. Geol.* 71, 41– 51.
- Lelieveld J., Crutzen P.J., Dentener F.J., 1998. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus* 50B, 28–150
- Lesniak P.M., Sakai H., Ishibashi J-I., Wakita H., 1997. Mantle helium signal in the West Carpathians, Poland. *Geochem. J.* 31 (6), 353-394.
- Lewicki J.L., Brantley S.L., 2000. CO₂ degassing along the San Andreas fault, Parkfield, California. *Geoph. Res. Lett.*, 27, 5-8.
- Lewicki J.L., Evans W.C., Hilley G.E., Sorey M.L., Rogie J.D., Brantley S.L., 2003. Shallow soil CO₂ flow along the San Andreas and Calaveras Faults, California, *J. Geophys. Res.*, 108(B4), 2187, doi:10.1029/2002JB002141.
- Lombardi S., and Voltattorni N., 2010. Rn, He and CO₂ soil gas geochemistry for the study of active and inactive faults. *Appl. Geochem.*, 25(8), 1206-1220.
- Lombardi S., Di Filippo M., Zantedeschi L., 1984. Helium in Phlegraean fields soil gases: July 20th -26th - September 19th-25th, 1983. *Bulletin Volcanologique*, 47, 259-265, 1984.
- Lombardi S., Etiope G., Guerra M., Ciotoli G., Grainger P., Duddridge G.A., Gera F., Chiantore V., Pensieri R., Grindrod P., Impey M., 1996: The refinement of soil gas analysis as a geological investigative technique. Commission of the European Communities, Nuclear Science and Technology. Final report. EUR 16929 EN
- Lombardi S., Reimer G.M., 1990. Radon and helium in soil gases in the Phlegraean fields, Central Italy. *Geoph. Res. Lett.* 17, 849-852.
- Luo Y., & Zhou X., 2006. *Soil respiration and the environment*. Academic Press, San Diego New York, 1st Edition, pp. 328. eBook ISBN: 9780080463971.
- Malmqvist L., & Kristiansson K., 1984. Experimental evidence for an ascending microflow of geogas in the ground. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70, 407-416.
- Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N., 1984. *Helium Isotopes in Nature*. Elsevier, Amsterdam.
- Mariucci M.T., Amato A., & Montone P., 1999. Recent tectonic evolution and present stress in the northern Apennines (Italy). *Tectonics* 18(1), 108-118.
- Martinelli G., & Judd A., 2004. Mud volcanoes of Italy. *Geol. J.* 39, 49–61.

- Martinelli G., Cremonini S., Samonati E., 2012. Geological and Geochemical Setting of Natural Hydrocarbon Emissions in Italy. In: *Advances in Natural Gas Technology*", edited by Hamid A. Al-Megren, ISBN 978-953-51-0507-7, DOI: 10.5772/37446
- Mattavelli L., and Novelli L., 1988. Geochemistry and habitat of natural gases in Italy. *Organic Geochemistry* 13, 1-13.
- Mattavelli L., and Novelli L., 1990. Geochemistry and habitat of the oils in Italy. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 1623-1639.
- Mattavelli L., Pieri M., Groppi G., 1993. Petroleum exploration in Italy: a review. *Marine and Petroleum Geology* 10, 410-425.
- Mattavelli L., Ricchiuto T., Grignani D., Schoell L., 1983. Geochemistry and habitat of natural gases in Po basin, Northern Italy. *AAPG Bull.* 67, 2239-2254.
- McCarthy J.H.JR., Reimer G.M., 1986. Advances in soil gas geochemical exploration for natural resources : some current examples and practices. *J. Geophys. Res.*, 91/B12, 12327-12338.
- Malagnini L., Herrmann R.B., Munafò I., Buttinelli M., Anselmi M., Akinci A. and Boschi E., 2012. The 2012 Ferrara seismic sequence: Regional crustal structure, earthquake sources, and seismic hazard. *Geophys. Res. Lett.* 39: doi: 10.1029/2012GL053214. issn: 0094-8276.
- Mellors R., Kild D., Aliyev A., Gasanov A., Yetirmishli G., 2007. Correlations between earthquakes and large mud volcano eruptions. *J. Geophys. Res.* 112, B04304. doi:10.1029/2006JB004489.
- Miller R.L., Tegen I., and Perlwitz J.P., 2004. Surface radiative forcing by soil dust aerosols and the hydrologic cycle. *J. Geophys. Res.* 109, D04203, doi:10.1029/2003JD004085.
- Minissale A., 1991 Thermal springs in Italy: their relation to recent tectonics. *Appl. Geochem.* 6, 201– 212.
- Minissale A., 2004. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy. *Earth Sci. Rev.* 66, 89–141
- Minissale A., Evans W.C., Magro G., Vaselli O., 1997. Multiple source components in gas manifestations from north – central Italy. *Chem. Geol.* 142, 175– 192.
- Minissale A., Magro G., Martinelli G., Vaselli O., Tassi F., 2000. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central– northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics* 319, 199–222.
- Moore T.R., & Dalva M.J., 1993. The influence of temperature and water table position on carbon dioxide and methane production rate from laboratory columns of peatland soils. *Europ. J. of Soil Sc.* 44, 651-664.

Nazaroff W.W., Nero A.V., 1988. Radon and its decay products in indoor air Wiley Interscience Publications, New York, 1988.

Nespoli M., Todesco M., Capaccioni B., and Cremonini S., 2015. Ground heating and methane oxidation processes at shallow depth in Terre Calde di Medolla (Italy): Numerical modeling. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 120, 3065–3076.

Norman J.M., Garcia R., and Verma S.B., 1992. Soil surface CO₂ fluxes and the carbon budget of a grassland. *J. Geophys. Res.*, 97, 18,845–18,853, doi:10.1029/92JD01348.

Norman J.M., Kucharik C.J., Gower S.T., Baldocchi D.D., Crill P.M., Rayment M., Savage K., and Striegl R.G., 1997. A comparison of six methods for measuring soil–surface carbon dioxide fluxes. *J. Geophys. Res.*, 102, 28,771–28,777, doi:10.1029/97JD01440.

Orchard V.A., & Cook F.J., 1983. Relationship between soil respiration and soil moisture. *Soil biology biochemistry* 15, 447-453.

Pallasser R.J., 2000. Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the d13C compositions of gas components. *Organic Geochem.* 31, 1363-1373.

Picotti V., and Pazzaglia F.J., 2008. A new active tectonic model for the construction of the northern Apennines mountain front near Bologna (Italy). *J. Geophys. Res.* 113, B08412, Doi: 10.1029/2007JB005307.

Pogorski L.A., & Quirt G.S., 1981. Helium emanometry in exploring for hydrocarbons. Part I. In: *Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas, II.* Southern Methodist University Press, pp. 124-135.

Pondrelli S., Morelli A., Ekstrom G., Mazza S., Boschi E., and Dziewonski A.M., 2002. European-Mediterranean regional centroid-moment tensors: 1997–2000. *Phys. Earth Planet. In.* 130, 71–101.

Pondrelli S., Salimbeni S., Ekstrom G., Morelli A., Gasperini P., And Vannucci G., 2006. The Italian CMT dataset from 1977 to the present, *Phys. Earth Planet. In.* 159, 3-4, 286-303, doi: 10.1016/j.pepi.2006.07.008.

Pondrelli S., Salimbeni S., Perfetti P., and Danecek P., 2012. Quick regional centroid moment tensor solutions for the Emilia 2012 (northern Italy) seismic sequence. *Ann. Geophys.* 55, 4, 615–621, doi:10.4401/ag-6146.

Quattrocchi F., Cantucci B., Cinti D., Galli G., Pizzino L., Sciarra A., 2009. Continuous/discrete geochemical monitoring of CO₂ natural analogues and of diffuse degassing structures (DDS): hints for CO₂ storage sites geochemical protocol. *Energy Procedia* 1, 2135–214.

Quattrocchi F., Galli G., Gasparini A., Magno L., Pizzino L., Sciarra A., Voltattorni N., 2011. Very slightly anomalous leakage of CO₂, CH₄ and radon along the main activated faults of the

strong L'Aquila earthquake (Magnitude 6.3, Italy). Implications for risk assessment monitoring tools and public acceptance of CO₂ and CH₄ underground storage. *Energia Procedia* 4, 4067–4075

Quattrocchi F., Pizzi A., Gori S., Boncio P., Voltattorni N., Sciarra A., 2012. The contribution of fluid geochemistry to define the structural pattern of the 2009 L'Aquila seismic source. *Int. J. Geosci.* 131, 448-458- <http://dx.doi.org/10.3301/IJG.2012.31>

Raich J.W., & Schlesinger W.H., 1992. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus* 44B, 81– 99.

Rao D.L., Pathak H., 1996. *Arid Soil Research and Rehabilitation* 10, 311-319.

Rastogi M., Shalini S., Pathak H., 2002. Emission of carbon dioxide from soil. *Current Science* 82-5, 510-516.

Reed D.L., Silver E.A, Tagudin J.E., Shipley T.H., Vrolijk P., 1990. Relations between mud volcanoes, thrust deformation, slope sedimentation, and gas hydrate, offshore north Panama. *Mar. Pet. Geol.* 7, 44-54.

Reimer G.M., 1980. Use of soil-gas helium concentrations for earthquake prediction: limitations imposed by diurnal variation. *J. Geophys. Res.* 85, 3107-3114.

Reimer G.M., 1990. Reconnaissance techniques for determining soil-gas radon concentrations: an example from Prince George County, Maryland. *Geophys. Res. Lett.* 17(6), 809-812.

Richon P., Perrier F., Koirala B.P., Girault F., Bhattarai M., Sapkota S.N., 2011. Temporal signatures of advective versus diffusive radon transport at a geothermal zone in Central Nepal. *J. Environm. Radioact.* 102, 88-102.

Roberts A.A., Friedman I., Donovan T.J., Denton E.H., 1975. Helium survey, a possible technique for locating geothermal reservoirs. *Geophys. Res. Lett.* 2, 209-210

Rochette P., & Angers D.A., 1999. Soil surface carbon dioxide fluxes induced by spring, summer and fall moldboard plowing in a sandy loam. *Soil Science* 63, 621-628.

Rogie J., Kerrick D., Chiodini G., Frondini F., 1996. Contemporary non-volcanic CO₂ degassing in Central Italy. *EOS Trans. AGU* 77 (46) Fall Meeting Suppl., F806.

Rogie J.D., Kerrick D.M., Chiodini G., Frondini F., 2000. Flux measurements of non volcanic CO₂ emission from some vents in central Italy. *J. Geophys. Res.* 105 (B4), 8435– 8445.

Russel E.W., 1973. *Soil Conditions and plant growth* Longmans London 10th edn. 403-405.

Salvi S., Quattrocchi F., Angelone M., Brunori C.A., Billi A., Buongiorno F., Doumaz F., Funicello R., Guerra M., Lombardi S., Mele G., Pizzino L., Salvini F., 2000. A multidisciplinary approach to earthquake research: implementation of a geochemical geographic information system for the Gargano site, Southern Italy. *Nat. Hazard* 20, 255–278

Schlesinger W., & Jeffrey A., 2000. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biochemistry* 48 7-20.

Schoell M., 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 649–661.

Schoell M., 1988. Multiple origins of methane in the Earth. *Chem. Geol.* 71, 1 –10.

Scholl D.W., & Hart P.E., 1993. Velocity of amplitude structures on seismic-reflection profiles; possible massive gas-hydrate deposits and underlying gas accumulations in the Bering Sea. *Prof. Pap.-U.S. Geol. Surv.* 1970, 331– 351.

Sciarra A., Cantucci B., Buttinelli M., Galli G., Nazzari M., Pizzino L., Quattrocchi F., 2012. Soil-gas survey of liquefaction and collapsed caves during the Emilia seismic sequence. *Ann. Geophys.*, 55(4), 803-809; doi: 10.4401/ag-6122.

Sciarra A., Cinti D., Pizzino L., Procesi M., Voltattorni N., Mecozzi S., Quattrocchi F., 2013. Geochemistry of shallow aquifers and soil gas surveys in a feasibility study at the Rivara natural gas storage site (Po Plain, Northern Italy). *Appl. Geochem.* 34, 3–22.

Sciarra A., Fascetti A., Moretti A., Cantucci B., Pizzino L., Lombardi S., Guerra I., 2015a. Geochemical and radiometric profiles through an active fault in the Sila Massif (Calabria, Italy). *J. Geoch. Explor.* 148, 128-137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.08.015>.

Sciarra A., Cantucci B., Abu Zeid N., Vaccaro C., and Quattrocchi F., 2015b. Geochemical and Geomorphological Analyses on Liquefaction Occurred During the 2012 Emilia Seismic Sequence. In G. Lollino et al. (eds.), *Engineering Geology for Society and Territory – Volume 5*, 945-950. DOI: 10.1007/978-3-319-09048-1_183.

Sciarra A., Cantucci B., Castaldini D., Procesi M., Conventi M., 2015c. Between history, work and passion: medieval castle, mud volcanoes and Ferrari. *Geol. F. Trips* 7(1.1), pp. 42, 16 figs. 3 tabs. DOI: 10.3301/GFT.2015.01.

Scognamiglio L., Margheriti L., Mele F.M., Tinti E., Bono A., De Gori P., Lauciani V., Lucente F.P., Mandiello A.G., Marcocci C., Mazza S., Pintore S., and Quintiliani M., 2012. The 2012 Pianura Padana Emiliana seismic sequence: locations, moment tensors and magnitudes. *Ann. Geophys.* 55, 4, doi:10.4401/ag-6159.

Scrocca D., Carminati E., Doglioni C., and Marcantoni D., 2007. Slab retreat and active shortening along the central-northern Apennines, in *Thrust Belts and Foreland Basins: From Fold Kinematics To Hydrocarbon Systems*, *Frontier in Earth Sciences*, edited by O. Lacombe et al., pp. 471–487, Springer, London.

Segovia N., Seidel J.L., Monnin M., 1987. Variations of radon in soils induced by external factors. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 119, 199–209.

Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Slater G.F., Ward J., Moser D.P., Gihring T.M., Lin L.-H., Onstott T.C., 2006. Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface. *Chemical Geology* 226, 328-339.

Sinclair A.J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. Geochem. Explor.* 3, 129-149.

Sinclair A.J., 1991. A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: Probability plots revisited. *J. Geochem. Explor.* 41, 1-22.

Spinelli A.G., 1893. Una salsa e terre calde in Medolla. *Il Panaro–La Gazzetta di Modena*, 87.
Spinelli A.G., and Cuoghi Costantini A., 1893. Una salsa e terre calde in Medolla. *Il Panaro–La Gazzetta di Modena*, 117 pp.

Sugisaki R., & Mimura K., 1994. Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic? *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (11), 2527–2542.

Sugisaki R., Ido M., Takeda H., Isobe Y., Hayashi Y., Nakamura N., Satake H., Andmizutani Y., 1983. Origin of hydrogen and carbon dioxide in fault gases and its relation to fault activity. *J. Geol.* 91, 239–258.

Sundh I., Mikkela C., Nilsson M., and Svensson B.H., 1995. Potential aerobic methane oxidation in a Sphagnum-dominated peatland controlling factors and relation to methane emission. *Soil Biol. Biochem.* 27, 829–837.

Taran Y.A., and Giggenbach W.F., 2003. Geochemistry of light hydrocarbons in subduction-related volcanic and hydrothermal fluids, in *Volcanic, Geothermal, and Ore-Forming Fluids: Rulers and Witnesses of Processes Within the Earth. Spec. Publ., 10*, edited by S. F. Simmons, and I. J. Graham, pp. 61–74, Soc. of Econ. Geol., Littleton, Colo.

Tassi F., Bonini M., Montegrossi G., Capecchiacci F., Capaccioni B., and Vaselli O., 2012. Origin of light hydrocarbons in gases from mud volcanoes and CH₄-rich emissions. *Chem. Geol.* 294–295, 113–126.

Toutain J.-P., Baubron J.C., 1999. Gas geochemistry and seismotectonics: a review. *Tectonophysics* 304, pp. 1–27.

Turpin H.W., 1920. The carbon dioxide of the soil air. *Cornell University Agricultural Experiment Station Memoir* 32, 319–362.

Valensise G., and Pantosti D. (Eds.) 2001. Database of potential sources for earthquakes larger than M 5.5 in Italy. *Ann. Geofis.* 44, 4, 180 pp., with CD-ROM, <http://diss.rm.ingv.it/diss/Downloads.html>, doi:10.4401/ag-3562.

Vannoli P., Burrato P., Valensise G., 2014. The seismotectonic of the Po Plain (northern Italy): tectonic diversity in a blind faulting domain. *Pure and Applied Geophysics* 172, 1105-1142. Doi: 10.1007/s00024-014-0873-0.

variations over fractured ground. *J. Geochem. Explor.* 24, 29-49.

Voltattorni N., Cinti D., Pizzino L., Sciarra A., 2014. Statistical approach for the geochemical signature of two active normal faults in the western Corinth Gulf Rift (Greece). *Appl. Geochem.* 51, 86-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.011>.

Voltattorni N., Quattrocchi F., Gasparini A., Sciarra A., 2012. Soil gas degassing during the 2009 L'Aquila earthquake: Study of the seismotectonic and fluid geochemistry relation. *It. J. Geosci.* 131(3), 440-447. Doi: 10.3301/IJG.2012.19

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. *Appl. Geochem.* 24(7), DOI: 10.1016/j.apgeochem.2009.04.026

Wakita H., Nakamura Y., Notsu K., Noguchi M., Asada T., 1980. Radon anomaly: a possible precursor to the 1978 Izu-Oshima-kinkai earthquake. *Science* 207, 882-883.

Ware R.H., Roecken C., Wyss M., 1984. The Detection and Interpretation of Hydrogen in Fault Gases, *Pure and Applied Geophysics* 122, 2-4, pp. 392-402.

Weinlich F.H., Brauer K., Kampf H., Strauch G., Tesar J., Weise S.M., 1999. An active subcontinental mantle volatile system in the western Eger rift, Central Europe: gas flux, isotopic (He, C, N) and compositional fingerprints. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3653-71.

Welhan J.A., 1988. Origins of methane in hydrothermal systems. *Chem. Geol.* 71, 183-198.

Whiticar M.J., Faber E., Schoell M., 1986. Biogenic methane formation in marine freshwater sediments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-isotope evidence. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 50, 693-709.

Whiticar M.J., and Suess E., 1990. Hydrothermal hydrocarbon gases in the sediments of the King-George Basin, Bransfield Strait, Antarctica. *Appl. Geochem.* 5, 135-147.

Wiant H.V.Jr., 1967. Influence of temperature on the rate of soil respiration. *J. For.* 65.

Woltemate I., Whiticar M.J., Schoell M., 1984. Carbon and hydrogen isotopic composition of bacterial methane in a shallow freshwater lake. *Limnol. Oceanogr.*, 29: 985-992.

Zhiguan S., 1991. A study on the origin of fault gases in western Yunnan. *Earthquake Res. China* 5(1), 45- 52.

