



Università di Bologna

Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA
XXIV CICLO**

Coordinatore: Prof. Roberto Barbieri

Tesi di Dottorato

**STUDIO DEI VULCANI DI FANGO PER LA DEFINIZIONE
DELLA MIGRAZIONE DEI FLUIDI PROFONDI**

Settore concorsuale: 04/A2

Presentata da:
Davide Oppo

Relatore:
Prof. Rossella Capozzi

Co-Relatore:
Dott. Micol Todesco

Ciclo di studi 2009-2011

A te. Grazie.

"We usually find oil in new places with old ideas.

Sometimes, also, we find oil in an old place with a new idea,

but we seldom find much oil in an old place with an old idea"

P.A. Dickey

Acknowledgments

This Ph.D. thesis has benefited from the kindness and help of many professors and researchers that I had the pleasure to work with.

Among all, I am grateful to Professor Rossella Capozzi who strongly supported me during these years and from whom I learned a lot, and to Dr. Micol Todesco from the INGV for introducing me to the world of mathematical modeling and for to be my co-supervisor.

The research activities were carried out mainly at the Department of Earth Sciences of the University of Bologna, for this reason my thanks to all the people that helped me during my work there. To Prof. Vincenzo Picotti, my appreciation for the helpful comments, discussions and suggestions that gave me. To Dr. Alessio Ponza for the frequent help both in office and in the field. A special thanks also to Dr. Martina Morandi and all my Ph.D. fellows who are sunk with me in the mud during the volcanoes sampling.

I gratefully acknowledge Prof. Luís Menezes Pinheiro for welcome me at the Geoscience Department of the University of Aveiro. I would express many thanks to Dr. Vitor Hugo da Silva Magalhães for his constructive explanations on the Methane Derived Authigenic Carbonates mineralogy and geochemistry, and for supporting my work at UA. Thanks also to Dr. Rana Kamran Mustafa for having lost several hours to explain me how to process the seismic lines. And, of course, a special thanks to all my portuguese friends that made beautiful my time over there.

I am also grateful to the Prof. André Revil, Dr. Marios Karaoulis and Dr. Magnus Skold from the Geophysics Department of the Colorado School of Mines, for the help and friendship during my time in Colorado.

Thanks also to Dr. Angelo Riva and Dr. Paolo Scotti from the ENI in Milan for the kind revision of the hydrocarbon geochemistry and for their constructive suggestions that greatly improved the quality of the present dissertation.

I gratefully thank my parents and sister for their permanent, unconditional support and encouragement.

Ringraziamenti

Questa tesi di dottorato ha beneficiato della gentilezza e dell'aiuto di molti professori e ricercatori con i quali ho avuto il piacere di lavorare.

Tra tutti, sono grato alla Prof. Rossella Capozzi che mi ha ampiamente supportato durante questi anni e dalla quale ho imparato molto; e alla Dr. Micol Todesco dell'INGV per avermi introdotto nel mondo delle simulazioni matematiche e per essere la mia co-relatrice.

Le attività di ricerca sono state svolte prevalentemente presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Bologna; per questo i miei ringraziamenti vanno alle persone che mi hanno aiutato durante il mio lavoro qui. Al Prof. Vincenzo Picotti il mio apprezzamento per avermi dato utili commenti, per le discussioni e i suggerimenti. Al Dott. Alessio Ponza per il frequente aiuto sia in ufficio che sul campo. Un ringraziamento particolare inoltre alla Dott.ssa Martina Morandi e a tutti i miei colleghi dottorandi che sono sprofondati con me nel fango durante il campionamento dei vulcani.

Ringrazio caldamente il Prof. Luis Menezes Pinheiro per avermi accolto al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Aveiro. Vorrei ringraziare tanto il Dott. Vitor Hugo da Silva Magalhães per le sue approfondite spiegazioni sulla mineralogia e geochimica dei carbonati metano derivati, e per aver supportato il mio lavoro alla UA. Grazie anche al Dott. Rana Kamran Mustafa per aver perso diverse ore per spiegarmi come processare le linee sismiche. E, naturalmente, un ringraziamento speciale a tutti i miei amici portoghesi che hanno reso il mio soggiorno lì stupendo.

Sono inoltre grato al Prof. André Revil al Dott. Marios Karaoulis e al Dott. Magnus Skold del Dipartimento di Geofisica della Colorado School of Mines per l'aiuto e l'amicizia durante il tempo trascorso in Colorado.

Grazie inoltre al Dott. Angelo Riva e al Dott. Paolo Scotti dell'ENI di Milano per la gentile revisione della geochimica degli idrocarburi analizzati e per i suggerimenti costruttivi che hanno aumentato notevolmente la qualità della presente dissertazione.

Ringrazio profondamente i miei genitori e mia sorella per il loro sostegno permanente e incondizionato e per l'incoraggiamento.

Abstract

In the past decades, most of the wide literature concerning spontaneous hydrocarbon seepages dealt with peculiar or different aspects of the phenomena, whereas the key challenge of this study is the reconstruction of the main steps of the fluid generation, expulsion and migration, based on the integration of various tectonic, thermal, sedimentological and geochemical aspects. To join different approaches in the study of petroleum systems, as to couple the study of surface seeps with geochemical and structural analysis, is a leading aspect in a development strategy for hydrocarbons. The project focuses on three different areas characterized by the occurrence of fluid migration and natural seepage: the Gulf of Squillace (Ionian Sea), the Northern Apennines and the Western Turkmenistan.

The occurrence of pore water in the deep sedimentary successions and its overpressure due to the thick covering sequences, which is enhanced by the hydrocarbons generation at depth, are primary controls for the fluid migration and emission at the surface through the cold seeps. In all the analyzed areas extensional fault systems represent the main pathways for the fluid migration towards the upper sedimentary successions, even when areas pertain to compressional geological domains. Moreover, the fault systems act as a major control on the development of mud diapirs at depth.

Geochemical and isotopic analyses have been conducted to characterize the fluids (saline water, gas and oil) in the frame of the study of the fluid-rock interactions, their migration pathways and their time of residence in the *reservoir*. The investigated saline waters originate from the deep pore fluids, not expelled during the diagenesis and modified by depth and temperature increasing, by anaerobic bacterial activity and, in most of the cases, also by a subsequent salt sieving effects due to their migration through a pelitic cover up to the surface. However, there were recognized some examples where the mud volcanoes emit quite unaltered *reservoir* waters, thus representing a window on the system at depth.

The analysis of hydrocarbons emitted by the Northern Apennines cold seeps identifies different generation and migration stages, started during the tectonic subsidence and filling of the Miocene foredeep and during the subsequent emplacement of Ligurian Units. Some doubts arise concerning the concurrent Miocene *source-reservoir* system, which is usually proposed for this area, and a different *source rock* is proposed in this study. The most suitable *source rocks* are represented by the deeper Cretaceous anoxic successions. The hydrocarbons analysis in Turkmenistan reveals different *source rocks* for gas and oil. The first is mixed biogenic and late mature thermogenic which are generated in the Plio-Quaternary and Late Mesozoic sequences respectively, whereas the oil is in the early generation stage and could be clearly attributed to the Maykop-Diatom Suite of Oligo-Miocene age, the main source for the South Caspian Basin. The different hydrocarbons maturity documented within the same mud volcano area and the high compartmentation of *reservoirs* led to hypothesize different phases of generation and expulsion during time.

The results from this study provide new elements to understand the role of mud volcanoes study in the frame of petroleum exploration, and new important evidences for the petroleum systems in the areas considered.

Sommario

Nei decenni scorsi la maggior parte della letteratura riguardo le emissioni spontanee di idrocarburi riguardava aspetti specifici oppure generali del fenomeno, mentre l'obiettivo principale di questo studio è la ricostruzione delle fasi principali della generazione, espulsione e migrazione dei fluidi, basandosi sull'integrazione di dati tettonici, termali, sedimentologici e geochimici. L'unione di approcci differenti durante lo studio dei sistemi petroliferi, come l'accoppiamento dello studio delle emissioni in superficie con le analisi geochimiche e strutturali, è un aspetto principale nelle strategie di sviluppo per la ricerca degli idrocarburi. Il progetto si concentra su tre aree differenti, caratterizzate dalla presenza di migrazione di fluidi ed emissioni naturali: il Golfo di Squillace (Mar Ionio), l'Appennino Settentrionale e il Turkmenistan occidentale.

La presenza di acqua connata nelle sequenze sedimentarie profonde e la sua sovrappressione che viene generata dalle spesse coperture sedimentarie, incrementata inoltre dalla generazione di idrocarburi in profondità, sono fattori di controllo primari per la migrazione e l'emissione di fluidi in superficie. I sistemi di faglie estensionali presenti in tutte le aree analizzate costituiscono le vie di migrazione dei fluidi verso le successioni sedimentarie superiori, anche in domini geologici di tipo compressivo. In più, i sistemi di faglie esercitano uno dei controlli principali sullo sviluppo dei diapiri di fango in profondità.

Per caratterizzare i fluidi (acqua salina, gas e olio) sono state effettuate analisi geochimiche e isotopiche, allo scopo generale di studiare le interazioni fluido-roccia, i loro percorsi di migrazione e il tempo di permanenza all'interno dei giacimenti. Le acque saline considerate si originano da fluidi interstiziali profondi, i quali non sono stati espulsi durante la diagenesi e che sono stati modificati dal progressivo aumento di profondità e temperatura, dall'attività batterica anaerobia e, nella maggioranza dei casi, anche da un successivo effetto di filtrazione di membrana dovuto alla loro migrazione verso la superficie attraverso la copertura pelitica. Ciononostante, sono stati riconosciuti alcuni esempi nei quali i vulcani di fango emettono acque di giacimento pressoché inalterate, rappresentando così una finestra sul sistema profondo.

L'analisi degli idrocarburi emessi dai vulcani di fango dell'Appennino Settentrionale ha identificato differenti fasi di generazione e migrazione, che hanno avuto inizio durante la subsidenza tettonica e durante la fase seguente di messa in posto delle Unità Liguri. Sono emersi alcuni dubbi circa il sistema di *source-reservoir* miocenico che è classicamente proposto per quest'area, e in questo studio è stata proposta una roccia madre differente. La roccia madre più probabile è rappresentata dalle successioni anossiche più profonde di età cretacea. L'analisi degli idrocarburi in Turkmenistan ha evidenziato rocce madri differenti per il gas e l'olio. Il primo è una miscela di gas biogenico e di gas termogenico molto maturo, generati rispettivamente dalle sequenze plio-quadernarie e tardo mesozoiche; l'olio invece è nella fase di generazione iniziale e può essere facilmente attribuito alla Maykop-Diatom Suite oligo-miocenica, la quale rappresenta la principale sorgente per il Bacino del Caspio Meridionale. I gradi di maturità differenti che sono stati documentati all'interno di una stessa area a vulcani di fango e l'alta compartimentazione dei giacimenti portano a ipotizzare fasi di generazione ed espulsione differenti durante il tempo.

I risultati ottenuti da questo studio forniscono nuovi elementi per la comprensione del ruolo dello studio dei vulcani di fango nell'esplorazione petrolifera, e nuove importanti prove per la caratterizzazione dei sistemi petroliferi nelle aree considerate.

Indice

Acknowledgments	I
Ringraziamenti	III
Abstract	V
Sommario	VII
Indice	IX
Elenco delle figure	XI
Elenco delle tabelle	XIX
Capitolo I	1
Introduzione	1
1.1 <i>Vulcani di fango e cold seeps</i>	1
1.2 <i>Scopo del lavoro</i>	3
1.3 <i>Contesto geologico delle aree analizzate</i>	5
1.4 <i>Schema della tesi</i>	8
1.5 <i>Metodologia</i>	9
Capitolo II	13
L'emissione spontanea di fluidi	13
2.1 <i>Natural seepage e vulcanismo di fango: definizioni e caratteristiche</i>	13
2.2 <i>Meccanismi di formazione dei vulcani di fango</i>	22
2.3 <i>Possibili impatti del vulcanismo di fango</i>	25
Capitolo III	29
Tettonica Neogenico-Quaternaria e diapirismo di fango nel Golfo di Squillace (Arco Calabro)	29
<i>Premessa</i>	29
3.1 <i>Introduzione</i>	29
3.2 <i>Contesto geologico regionale</i>	32
3.3 <i>Materiali e metodi</i>	34
3.4 <i>Stratigrafia neogenico-quaternaria nel Golfo di Squillace</i>	35
3.5 <i>Geologia del Golfo di Squillace ricavata dall'analisi integrata dei dati profondi</i>	39
3.5.1 <i>Profili sismici CROP</i>	40
3.5.2 <i>Profili sismici esplorativi dell'area F</i>	42
3.5.3 <i>Profili sismici ad alta risoluzione "J"</i>	46
3.6 <i>Discussione</i>	53
3.7 <i>Conclusioni</i>	55
Capitolo IV	59
Nuove evidenze per i vulcani di fango dell'Appennino settentrionale	59
<i>Premessa</i>	59
4.1 <i>Introduzione</i>	59
4.2 <i>Assetto geologico regionale e descrizione delle aree considerate</i>	61
4.3 <i>Analisi geochemiche dei fluidi emessi dai vulcani di fango</i>	69
4.3.1 <i>Acque saline</i>	69
Isotopi dell'acqua	76
4.3.2 <i>Idrocarburi</i>	78
4.3.2.1 <i>Gas</i>	78

4.3.2.2	Olio	82
4.4	<i>Importanti informazioni per la ricostruzione della geologia profonda dei siti considerati</i>	90
4.5	<i>Valutazione preliminare di tecniche di indagine non comunemente applicate allo studio dei vulcani di fango</i>	95
4.5.1	Geoelettrica	95
4.5.2	Modellistica matematica	100
4.6	<i>Conclusioni</i>	107
Capitolo V		109
Vulcanismo di fango in Turkmenistan		109
5.1	<i>Introduzione</i>	109
5.2	<i>Contesto geologico regionale del South Caspian Basin</i>	110
5.2.1	Evoluzione geodinamica	110
5.2.2	Assetto tettonico e sedimentario	113
5.2.3	Stratigrafia generale del SCB e delle aree adiacenti	117
	Permiano	117
	Giurassico	117
	Cretaceo	118
	Paleocene e Eocene	118
	Oligocene e Miocene	118
	Pliocene	119
	Quaternario	121
5.3	<i>Oligocene-Miocene Maykop/Diatom Total Petroleum System</i>	121
5.4	<i>I vulcani di fango nel Turkmenistan Occidentale</i>	126
5.4.1	Alakul e Alakul 2	130
5.4.2	Porsiukul	133
5.4.3	Rosovij Porsiukul	136
5.4.4	Boe Dagh	138
5.4.5	Korpedzhe	142
5.4.6	Geouk Patlauk	143
5.5	<i>Analisi geochimiche dei fluidi emessi dai vulcani di fango in Turkmenistan</i>	145
5.5.1	Acque saline	145
5.5.2	Idrocarburi	157
5.5.2.1	Gas	158
5.5.2.2	Olio	162
5.6	<i>Discussione e conclusioni</i>	170
Capitolo VI		175
Conclusioni generali		175
Bibliografia		183

Elenco delle figure

Figura 2.1 Immagini relative ad alcuni esempi di vulcani di fango, sia emersi che sommersi. a) il Geouk Patlauk (Turkmenistan) è un grande vulcano di fango generato dall'emissione in superficie di notevoli quantità di *mud breccia* che risalgono dai livelli profondi attraverso un unico condotto principale largo diversi metri. b) Foto aerea del vulcano di fango di Touragay (South Caspian Basin) (da: Huseynov e Guliyev, 2004). c) Vulcano di fango di Lokbatan durante un evento parossistico nell'ottobre del 2001. È chiaramente visibile l'alta colonna di fuoco generata dalla combustione degli enormi volumi di metano emessi. d) Piccolo vulcano di fango nella Penisola del Cheleken (Turkmenistan occidentale) dal quale si ha la costante fuoriuscita di fango e gas metano. e) Vulcano di fango sottomarino in una immagine chirp (Mar Ionio). f) Vulcani di fango sottomarini presenti nel Bacino di Crotona-Spartivento (Italia). Questa immagine permette di apprezzare lo sviluppo della risalita dei fluidi, la presenza di vecchi edifici sepolti e l'esistenza di una caldera all'interno della quale si trovano i vulcani (da: Praeg et al., 2009).

Figura 2.2 Sezione di un vulcano che mostra i principali elementi che compongono il sistema di emissione dei fluidi (modificato da Dimitrov, 2002).

Figura 2.3 Diverse tipologie di *mud breccia* emessa dai vulcani di fango. a) Breccie con abbondante matrice fine che contengono blocchi e clasti di notevoli dimensioni (da: Planke et al., 2003). b) Breccie più fini che costituiscono l'edificio di un vulcano non attivo in Turkmenistan. c) Colata di fango dove il contenuto in breccie è pressoché nullo, si trovano solo alcuni frammenti di gusci di molluschi fossili. Da notare il diffuso rilascio di gas metano. d) *Mud breccia* viscosa e plastica emessa dal vulcano di fango di Kotyrdag (Azerbaijan) (da: Planke et al., 2003).

Figura 2.4 Caldere alla sommità dei vulcani di fango. a) immagine relativa a una struttura di emissione nel campo delle Salse di Nirano, sullo sfondo della quale si vede il bordo della caldera che caratterizza il complesso. b) Struttura e morfologia dell'edificio vulcanico del Qaraqus-Dagi (Azerbaijan), dove è evidenziata la caldera (da: Evans et al., 2008). c) Caldera sommitale del vulcano di fango del Geouk Patlauk (Turkmenistan). d) Chiara immagine del bordo della caldera del lago vulcanico del Rosovij Porsiyukul (Turkmenistan) nella quale si nota il progressivo ribassamento della pareti dovuto al collasso della struttura.

Figura 2.5 Grifoni e pools presenti nei sistemi di emissione nord appenninici. a-b) grifoni dai quali avviene la maggiore fuoriuscita di fluidi, è possibile osservare l'intensa degassazione in (b), unita alla fuoriuscita di olio. c-d) pools di diverse dimensioni, dalle quali si ha la costante fuoriuscita di gas metano. Queste morfologie sono caratterizzate da uno scarso contenuto di materiale fine in sospensione nelle acque. In (d) si nota la presenza di un sottile velo di olio che fuoriesce.

Figura 2.6 Tipologie morfogenetiche dei vulcani di fango. (I) strutture diapiriche a) diapiro di argilla b) diapiro di sabbia c) diapiro costituito da blocchi e conglomerati. (II) vulcani dalla classica forma conica. (III) vulcani poco rilevati prodotti dall'emissione di fango semiliquido. (IV) vulcani di fango generati dallo sprofondamento dei livelli sedimentari superiori d) sinclinale depressa, e) crater lake. (1) argilla, (2) *mud breccia* argillosa, (3) arenaria deformata da processi di flusso, (4) arenaria, clasti e blocchi, (5) *mud breccia* incoerente con la presenza di solfuri, (6) vecchia *mud breccia* contenente idrossidi di ferro,

(7) frammenti di rocce sedimentarie, (8) acque di cratere, (9) piegamento delle rocce sedimentarie incassanti, (10) salse e grifoni. (da: Kholodov, 2002).

Figura 2.7 Mappa che mostra le localizzazioni dei vulcani in terra emersa (1), conosciuti senza gas idrati (2), conosciuti con gas idrati (3), sottomarini (4). (5): possibili sedimenti derivanti da diapiri di fango. (da: Milkov, 2000).

Figura 2.8 Limiti teorici massimo e minimo per la pressione totale del fango in un diapiro in risalita. Benchè non si abbiano dati finali certi, nelle regioni di accrezione dove è comune il diapirismo la pressione è presumibilmente sopra il livello litostatico. (da Brown, 1990).

Figura 2.9 Immagini del vulcano di fango di Lusi, Indonesia. a) periodo di elevata attività durante la costruzione di una barriera protettiva intorno al cratere. b) immagine dall'elicottero del vulcano e delle aree circostanti completamente ricoperte dal fango fuoriuscito. Da notare il pennacchio di vapore e la collocazione del pozzo di perforazione (da: Mazzini et al, 2007).

Figura 3.1 a) Carta geologica schematica dell'Arco Calabro e delle aree adiacenti. b) Assetto strutturale e tettonico della Regione Calabria con i meccanismi focali dei terremoti crostali minori ($2,5 < M_w < 4,4$) e le cinematiche di rotazione dei blocchi nel Neogene-Pleistocene. L'area di studio evidenziata nel riquadro è mostrata nel dettaglio in Figura 3.2

Figura 3.2 Carta morfo-batimetrica dell'area di studio (GEBCO Data) con indicati il dataset regionale di sismica a riflessione, i pozzi profondi utilizzati per la calibrazione e le strutture diapiriche presenti nel Golfo di Squillace.

Figura 3.3 Correlazione stratigrafica di nove pozzi compresi tra Punta Stilo e il Promontorio di Crotona. Per la discussione vedi il testo.

Figura 3.4 Particolare delle linee CROP M4 che attraversa il centro del bacino all'interno dell'area oggetto di indagine in direzione NO-SE. Sono state identificate cinque sequenze deposizionali (S1-S5) delimitate da quattro unconformities per mezzo dei dati di pozzo e della stratigrafia di campagna. Queste sigillano un basamento acustico fortemente deformato e tagliato nel suo lato nord-occidentale da numerose faglie estensionali. Nella parte basale della sequenza messiniana (S3) è presente una significativa deformazione dovuta a piegamenti e può essere interpretata come l'espressione sismica della presenza di intervalli di sale non perforati dal pozzo Floriana 1 (Fig. 3.4). Per la localizzazione vedere la Fig. 3.2.

Figura 3.5 Interpretazione delle linee sismiche migrate CROP a) M4 e b) M5. Sopra la pila delle unità tettoniche Calabre e Maghrebidi la linea M4 (a) mostra la geometria e il massimo accumulo della successione messiniana e la linea M5 (b) mostra la migrazione progressiva del depocentro pliocenico verso le aree esterne del Bacino di Squillace. Sono inoltre evidenziati i diapiri di fango all'interno delle successioni del Messiniano e del Pliocene. Si può osservare un riaccorciamento medio-tardo pliocenico nel lato NE della linea M5.

Figura 3.6 Interpretazione delle linee industriali con andamento N-S appartenenti all'Area F (Vedi Fig. 3.2 per la localizzazione), che mostra l'evoluzione strutturale dei principali sistemi di faglie normali che hanno portato alla formazione del Bacino di Squillace tardo miocenico-quadernario. È presente inoltre una articolata tettonica compressiva nel Promontorio di Crotona.

Figura 3.7 Interpretazione delle linee industriali con andamento E-O appartenenti all'Area F (Vedi Fig. 3.2 per la localizzazione), che mostra l'evoluzione strutturale del sistema di faglie normali responsabile per la geometria variabile e lo spessore dei sedimenti verso il margine esterno del bacino. Da notare lo spostamento del depocentro verso est durante il Plio-Pleistocene.

Figura 3.8 Mappa strutturale dell'area di Squillace che mostra l'interpretazione dell'evoluzione spazio-temporale dei lineamenti tettonici che bordano il bacino. È riportata l'attività sismica crostale di minore entità con i rispettivi meccanismi focali. Nel dettaglio sono mostrate le relazioni più profonde tra i thrusts appenninico-maghrebidi e le Unità delle Serre e della Sila.

Figura 3.9 Interpretazione dei profili sparker a più alta risoluzione J-29 e J-03. Il margine nord del Promontorio di Punta Stilo è disseccato da faglie normali con andamento ONO-ESE che raggiungono il fondo marino. La linea J-29, più interna, mostra il massimo spessore dei sedimenti del Messiniano, mentre nella linea J-03, più esterna, sono ben sviluppati i diapiri di fango presenti in corrispondenza del massimo spessore dei sedimenti pliocenici.

Figura 3.10 Interpretazione dei profili sparker a più alta risoluzione J-08 e J-28. Da notare come il Bacino di Squillace sia confinato da un sistema coniugato di faglie normali. Il sistema interno di faglie SO-NE si sviluppa progressivamente nelle zone di scarpata, verso la piattaforma continentale. I diapiri di fango, ben sviluppati nella zona inferiore della scarpata, sono associati alla propagazione delle faglie normali e al massimo spessore della successione plio-pleistocenica. La loro risalita aumenta la deformazione più superficiale e costituisce la causa dei processi gravitativi osservabili.

Figura 3.11 Dettaglio del settore nord-occidentale del profilo M4; mostra lo sviluppo di un olistostroma. Per la localizzazione vedi la Fig. 3.3.

Figura 3.12 Mappa delle isopache in secondi (TWTT) dello spessore dei sedimenti a) messiniani e b) plio-pleistocenici. Si notano la migrazione e il differente orientamento delle aree di depocentro.

Figura 3.13 Schema dell'evoluzione strutturale dal Messiniano al Quaternario del Bacino di Squillace accompagnata dalle cinematiche delle fasi tettoniche. Le mappe di profondità (in tempi) sono correlate con la base del Messiniano (a), la base del Pliocene (b) e la base del Quaternario (c). Le superfici erosive nel Messiniano sono le principali fonti del riempimento clastico sedimentario del bacino trans-tensivo.

Figura 4.1 Carta geologica sintetica e localizzazione delle emissioni di fluidi dell'Appennino Settentrionale (Modificata da Capozzi and Picotti, 2010). 1: Quaternario continentale; 2: unità di avanfossa marine e continentali plio-pleistoceniche; 3: unità di avanfossa mioceniche; 4: unità Liguri ed Epiliguri; 5: emissioni spontanee di fluidi, in blu quelle considerate in questo studio; 6: manifestazioni di olio e gas da pozzi superficiali; 7: fronte dei thrusts sepolti.

Figura 4.2 Carta geologica schematica del settore interessato dalle Salse di Nirano e delle aree circostanti, tratta dai dati del servizio geologico della Regione Emilia Romagna. Sono indicate, oltre i vulcani di Nirano, anche i principali siti dove è stata documentata un'abbondante emissione di idrocarburi e/o *mud breccia*.

Figura 4.3 Campo delle Salse di Nirano. a) schema tridimensionale della struttura calderica e localizzazione dei vulcani maggiori presenti al suo interno. È chiaramente visibile la zona depressa che permette il drenaggio della *mud breccia* fuori dal complesso. b) esempio di pool che non presenta un rilievo dal suolo nella quale viene emesso fango poco denso in concomitanza con gas e olio degradato (patina marrone). c) piccolo grifone collocato in vicinanza del pool di figura (a) dovuto all'emissione di *mud breccia* a maggiore densità. d) in primo piano il vulcano di fango più grande dell'intero complesso, situato in una posizione rilevata dalla quale è possibile osservare la distribuzione delle altre strutture e il loro presunto allineamento. e) visione d'insieme di un vulcano minore e i grifoni associati.

Figura 4.4 Carta geologica schematica del settore interessato dalle venute di Torre e Rivalta e delle aree limitrofe, tratta dai dati del servizio geologico della Regione Emilia Romagna. È indicato l'andamento dei profili di Figura 4.13.

Figura 4.5 Vulcani di fango di Torre. a) schema tridimensionale della zona interessata dalle venute con la localizzazione dei principali vulcani di fango e del vecchio sito di captazione del gas descritto nel testo. b) esempio di pool dove è visibile l'intensa degassazione che ha luogo nel campo di vulcani di Torre. c) Principale vulcanico presente nel sito, dove l'abbondante emissione di gas è accompagnata dalla fuoriuscita di olio. Il fango emesso non presenta un elevato contenuto di sedimento in sospensione. d) tubo utilizzato in passato per la captazione del gas e oggi dismesso (le fiamme lo associano al metano emesso dai vulcani). Nonostante si trovi all'interno di un campo regolarmente coltivato, la fuoriuscita di fluidi è tale da rendere impraticabile l'area circostante sebbene non sufficiente per la costruzione di un vulcano di fango. e) vulcano in cui il fango è particolarmente denso così da consentire solo una debole degassazione.

Figura 4.6 Vulcani di fango di Rivalta. Lo schema tridimensionale mostra la zona pianeggiante sulla quale avvengono le fuoriuscite di fluidi. In rosso è indicato il presunto lineamento trascorrente descritto nel testo. i piccoli vulcani di fango di Rivalta sono associati a una degassazione generalmente debole e a una costante emissione di olio.

Figura 4.7 Andamento delle concentrazioni degli ioni maggiori determinate per le acque emesse dai vulcani di fango analizzati e dai siti di riferimento considerati per la loro interpretazione.

Figura 4.8 Andamento delle concentrazioni normalizzate con il cloro degli ioni maggiori nelle acque dei vulcani di fango e nei siti di riferimento. Nonostante alcune differenze, commentate nel testo, queste caratterizzano le acque saline come appartenenti ad un unico sistema sorgente.

Figura 4.9 Diagramma relativo ai dati isotopici dei siti considerati, comparati con i quelli reperibili in letteratura.

Figura 4.10 Diagramma di Schoell (1983) con la caratterizzazione dei campioni di gas considerati. Si può osservare la differenziazione tra il gruppo di Nirano-Regnano e quello di Torre-Rivalta.

Figura 4.11 Diagramma di Bernard (1978) che mostra i valori isotopici del metano verso il rapporto molecolare tra il metano e il gruppo etano-propano. L'evento parossistico di Regnano (Capozzi and Picotti, 2002) permette di evidenziare la profonda influenza che ha la lenta migrazione sulla composizione del gas.

Figura 4.12 Total Ion Chromatograms (TIC) degli oli di Torre (a), Rivalta (b), Salso 93 (c) e Salso 8 (d).

Figura 4.13 Confronto tra i rapporti Pristano/nC17 e Fitano/nC18 per gli oli di Salsomaggiore.

Figura 4.14 Total petroleum chart relativa agli oli campionati a Salsomaggiore.

Figura 4.15 Sezioni geologiche relative all'area dei vulcani di fango di Torre e Rivalta (modificate da Picotti et al., 2011), che evidenziano la presenza di un *reservoir* profondo costituito dalle unità di avanfossa mioceniche deformate, il quale è drenato da faglie normali che permettono la risalita dei fluidi in superficie.

Figura 4.16 Comparazione tra la sezione sviluppata da Bonini (2007) (a) e quella proposta in questo studio (b), vedi Figura 4.2 per la localizzazione.

Figura 4.17 Immagine satellitare delle Salse di Nirano con la collocazione dei profili geoelettrici descritti nel testo.

Figura 4.18 Esempio di dato relativo all'elaborazione della sezione geoelettrica del Profilo 1. Si osservano, dall'alto, gli andamenti dei valori di resistività apparente misurati sul campo, una fase di calcolo e la sezione finale con i dati di resistività vera calcolati.

Figura 4.19 Sezioni geoelettriche acquisite a Nirano che mostrano gli elementi sepolti associati al vulcano di fango indagato. Le immagini non sono in scala, in particolare da notare come il Profilo 2 si estenda in profondità in misura minore.

Figura 4.20 Schema del dominio utilizzato per il modello. Sono indicati i valori alle condizioni iniziali per i parametri inseriti nel modello e le condizioni al contorno.

Figura 4.21 Distribuzione dei valori di pressione a tempi selezionati della simulazione. In particolare si nota il suo aumento nelle zone del ligure adiacenti alla faglia e al giacimento a fine simulazione.

Figura 4.22 Particolare della distribuzione della frazione di liquido nei pori a tempi selezionati della simulazione nella zona di faglia. In particolare si nota la sua progressiva diminuzione all'interno della faglia e la sua assenza dalla successione epiligure a partire dai 1000 anni. Nota: i due assi non sono in scala.

Figura 4.23 Distribuzione della frazione dei liquido nei pori a tempi selezionati della simulazione. In particolare si nota la sua progressiva diminuzione all'interno del giacimento ad elevati tempi di simulazione. Da notare che a questa scala non si apprezza la presenza della faglia, visibile nell'ingrandimento della figura precedente.

Figura 4.24 Distribuzione della frazione di massa di metano disciolto in acqua a tempi selezionati della simulazione. Dopo i primi tre anni si hanno le prime emissioni in superficie. Si osserva una sua diffusione nelle zone del Ligure circostanti il giacimento a fine simulazione.

Figura 4.25 Distribuzione della frazione di metano all'interno della miscela gassosa a tempi selezionati della simulazione. Dopo i primi due anni si hanno le prime emissioni in superficie, mentre 1500 anni la sua diffusione negli Epiliguri si stabilizza. Si osserva una sua diffusione nelle zone del Ligure circostanti il giacimento e la faglia a fine simulazione.

Figura 5.1 Localizzazione geografica del South Caspian Basin con indicate le principali catene lo delimitano e i bacini compresi all'interno dei suoi margini.

Figura 5.2 a) Mappa strutturale del South Caspian Basin. Sono indicati i maggiori lineamenti trascorrenti che caratterizzano il bacino. La distribuzione delle strutture anticlinali che deformano i sedimenti pliocenici delinea la presenza dei principali giacimenti di idrocarburi conosciuti e sfruttati (in rosso nella figura). L'Apsheron-Pribalkhan Fault Belt è una struttura transpressiva a flower positiva che connette la catena del Great Balkan a quella del Greater Caucasus, e genera numerose anticlinali dove si accumulano gli idrocarburi. Gli elementi tettonici sono stati ricavati da: Allen et al., 2003; Jackson et al., 2002. b) Sezione geologica attraverso il SCB (da: Brunet et al., 2003).

Figura 5.3 Colonna stratigrafica relativa alla provincia petrolifera del Gograndag-Okarem, Turkmenistan occidentale. Si riconoscono le principali unità che costituiscono le successioni presenti nella zona, con gli importanti spessori medi caratteristici del South Caspian Basin (modificata da Torres, 2007).

Figura 5.4 Assessment units all'interno del SCB (da: Smith-Rouch, 2006).

Figura 5.5 Mappa schematica del Turkmenistan occidentale con indicati i maggiori vulcani di fango documentati, i principali giacimenti (da Torres, 2000) e i trend anticlinali. È evidente una stretta correlazione tra le strutture di emissione spontanea e la presenza dei *reservoir* profondi al nucleo dalle anticlinali, i quali rappresentano comunemente la zona sorgente degli idrocarburi osservabili in superficie.

Figura 5.6 Vulcano di fango dell'Alakul. a) immagine satellitare che mostra le porzioni del vecchio edificio dell'Alakul. La struttura calderica è individuata dai lineamenti estensionali presenti che la bordano. Al suo interno si possono osservare alcune colate di fango emesse durante il periodo di attività, nonché zone di fuoriuscita secondarie che si collocano sul margine settentrionale del vulcano. b) Vulcano di fango dell'Alakul 2. c) arenarie scarsamente cementate e imbibite di olio visibili nelle zone periferiche della caldera, generate dalla risalita lungo le faglie presenti.

Figura 5.7 Vulcano di fango del Porsjukul (penisola del Cheleken). Questa struttura, rientrante nel gruppo dei *crater lakes*, presenta una chiara variabilità a breve periodo nell'input dei fluidi. Il disegno evidenzia i rapporti tra la forma del lago e la faglia che lo attraversa. Da notare come i punti di emissione principali si localizzino in corrispondenza di quest'ultima.

Figura 5.8 Vulcano di fango del Porsjukul. a) Questa immagine permette di osservare chiaramente l'allineamento preferenziale delle zone di emissione lungo la faglia che attraversa il lago lungo il suo asse maggiore (Vedi Fig.5.6). b) Particolare di un punto di emissione dove si nota l'intenso flusso di gas e olio continuo nel tempo.

Figura 5.9 Vulcano di fango del Rosovij Porsjukul. a) Immagine dal satellite che mostra i principali lineamenti trascorrenti, con una componente normale, che dislocano l'area del vulcano e sono responsabili per la risalita dei fluidi dalle unità del *reservoir* pliocenico che affiora nell'area. Sono visibili inoltre altri siti di emissione minori (1-2-3) nei quali si ipotizza un meccanismo di migrazione analogo. b) Particolare delle arenarie poco consolidate che costituiscono i bordi della caldera, nelle quali è evidente l'importante imbibizione di olio. c) Laminazione incrociata visibile lungo i fianchi della caldera che identifica l'ambiente deposizionale descritto nel testo.

Figura 5.10 Immagini satellitari del Rosovij Porsjukul che illustrano la variabilità temporale nella quantità di emissioni. Da notare come il punto di fuoriuscita principale rimanga costante nel tempo.

Figura 5.11 Vulcano di fango del Boe Dagh. a) La porzione occidentale dell'anticlinale del Boe Dagh è interessata da diversi sistemi di faglie trascorrenti che sovente presentano una componente estensionale, oltre che da alcune faglie distensionali responsabili per il ribassamento di alcune aree in corrispondenza del vulcano di fango. Un primo sistema formato dai maggiori lineamenti osservabili nell'area orientale della piega ha un andamento NNE-SSO. Un secondo sistema si sviluppa nell'area periclinale. Nell'immagine 3D relativa all'intera anticlinale è chiaramente visibile la depressione generata dall'attività della faglia estensionale principale. b-c) Visione d'insieme dei corpi colonnari (b) e di un ridge di arenaria (c) generati dall'estrusione di sabbia e frammenti di arenaria attraverso le faglie estensionali visibili in (a).

Figura 5.12 Alcuni elementi caratteristici delle emissioni descritte in corrispondenza del vulcano di fango del Boe Dagh. a) "Bomba" espulsa in seguito a un evento di intensa attività del vulcano costituita da sabbia non consolidata fortemente imbibita di olio. b) Grifone fossile straordinariamente ben conservato presente nell'area di emissione attuale (a). c-d) Arenarie cementate da carbonati in seguito alla diminuzione della CO₂ nei fluidi, derivanti dalla migrazione lungo piani di faglia di sabbie profonde fluidificate (come mostrato in Figura 5.10 c). Sono evidenti le strutture di flusso, preservate dalla rapida cementazione.

Figura 5.13 Vulcano di fango del Korpedzhe. a) Immagine satellitare relativa all'evento parossistico più recente (anno 2004). Durante questa fase di intensa attività l'ingente emissione di gas metano dalle zone profonde ha portato alla sua combustione con la formazione di una colonna di fuoco alta alcune decine di metri. Si notano inoltre le fuoriuscite di olio dai suoi fianchi descritte nel testo. b) in primo piano si può osservare una piccola depressione colmata di olio, paragonabile a quella visibile in (a). Sullo sfondo è presente il cratere principale del vulcano di fango. c) particolare del centro della caldera dove è visibile la modesta, ma continua, emissione di gas. Questa struttura è caratterizzata da bordi molto acclivi con circa 4 metri di dislivello tra la superficie dell'acqua e il terreno circostante.

Figura 5.14 Immagine satellitare del vulcano di fango del Geouk Patlaurk nella quale è visibile la caldera, che costituisce l'unico punto di emissione osservato, e una colata di fango prodotta in seguito a una recente fase di attività più intensa. Il vulcano ora è in una fase di quiescenza, durante il campionamento infatti era presente solo una leggera degassazione nel centro della caldera. È chiaramente visibile la fitta rete di incisioni (barrancas) causate dal dilavamento lungo i fianchi della struttura.

Figura 5.15 Sezione lungo la costa del Turkmenistan con andamento N-S che mostra l'importante spessore dei sedimenti del Plio-Quaternario, con l'identificazione delle principali successioni che caratterizzano questa parte del South Caspian Basin. È inoltre osservabile la distribuzione dei giacimenti in relazione alle strutture anticlinali che costituiscono i principali *reservoirs* dell'area. (Modificata da Kireeva and Babayan, 1985).

Figura 5.16 Andamento delle concentrazioni degli ioni maggiori determinate per le acque emesse dai vulcani di fango del primo gruppo.

Figura 5.17 Andamento delle concentrazioni normalizzate con il cloro per gli ioni maggiori nelle acque dei vulcani di fango del primo gruppo.

Figura 5.18 Andamento delle concentrazioni degli ioni maggiori determinate per le acque emesse dai vulcani di fango della penisola del Cheleken.

Figura 5.19 Andamento delle concentrazioni normalizzate con il cloro degli ioni maggiori nelle acque dei vulcani di fango della penisola del Cheleken.

Figura 5.20 Distribuzione dei valori isotopici delle acque dei vulcani di fango considerati. I valori riferiti al Mar Caspio sono ricavati da Lavrushin et al., 2005.

Figura 5.21 Diagrammi di Schoell (1983) relativo ai campioni di gas metano collezionati. a) I valori isotopici relativi al metano del vulcano dell'Alakul 2 si collocano nella zona di transizione tra il gas termogenico associato a condensati e quella di mixing con metano biogenico, mentre il gas campionato nel Boe Dagh individua chiaramente la presenza di un mixing tra la componente termogenica profonda e quella biogenica più superficiale. b) Il confronto tra i valori isotopici del carbonio del metano e dell'etano permette una migliore identificazione del campione relativo all'Alakul 2, che in questo caso rientra nei gas di mixing, pur se con un contributo di metano biogenico minore rispetto al Boe Dagh. Per un maggiore dettaglio relativo a quest'ultimo aspetto vedere il testo e la Figura 5.21. B: biogenico terrestre (t) e marino (m); M: mixed; T: termogenico associato a olio (o) o condensati (c); T termogenico; TT: termogenico non associato terrestre (h) e marino (m).

Figura 5.22 Natural gas plot relativo ai due campioni di gas analizzati. La linea tratteggiata rappresenta la proiezione dell'andamento degli isotopi del gas del Boe Dagh se non vi fosse il miscelamento con la componente biogenica, che permette di stimare un valore di $\delta^{13}\text{C}$ per la frazione termogenica pura. La linea a puntini è relativa al gas dell'Alakul 2. Appare subito evidente come il Boe Dagh sia maggiormente arricchito di metano biogenico.

Figura 5.23 Andamento dei valori isotopici del carbonio relativi ai gas analizzati nelle componenti C1-C4. La diminuzione nella concentrazione di i-C4 identifica una leggera biodegradazione del gas.

Figura 5.24 Total Ion Cromatograms (TIC) degli oli analizzati. Da una prima osservazione appare evidente la spinta biodegradazione dei campioni relativi ai vulcani della penisola del Cheleken e del Boe Dagh R, in rapporto ai restanti che mostrano un profilo molecolare pressoché integro.

Figura 5.25 Confronto tra i rapporti Pristano/nC17 e Fitano/nC18 per gli oli dove tali molecole non sono state rimosse in seguito alla biodegradazione. Il diagramma rivela caratteristiche identiche per entrambi gli oli, attribuendo una maggiore maturità al campione del Korpedzhe.

Figura 5.26 Confronto tra i valori di isomerizzazione degli sterani calcolati per i campioni di olio, i quali si collocano tutti nel range degli early oils tranne il Boe Dagh R (BDR) che sembra essere più maturo. PS: Porsiukul; RP: Rosovij Porsiukul; BD: Boe Dagh; KP: Korpedzhe.

Figura 5.27 Total Petroleum Chart per gli oli del bacino del Turkmenistan occidentale.

Elenco delle tabelle

Tabella 4.1 Analisi delle concentrazioni dei principali ioni in soluzione nelle acque emesse dai vulcani di fango considerati. (a) da Boschetti et al., 2011. (b) da Martinelli et al., 2004. (c) da Minissale et al., 2000. – non determinato; bdl: below detection level; * se non specificato diversamente, da Capozzi e Picotti, 2010.

Tabella 4.2 Analisi della composizione e degli isotopi nei gas campionati. (a) da Minissale et al., 2000. (b) da Capozzi e Picotti, 2002. Bdl: below detection level (5 ppm).

Tabella 4.3 Analisi della composizione degli oli campionati.

Tabella 4.4 Valori di base assegnati ai parametri relativi alle rocce.

Tabella 5.1 Analisi delle concentrazioni dei principali ioni in soluzione nelle acque emesse dai vulcani di fango considerati. (a) Dati da Planke et al., 2003. Bdl: Below Detection Level, corrispondente a concentrazioni minori di 2 ppm. (a) Planke et al., 2003. Bdl: below detection level (2 ppm).

Tabella 5.2 Analisi della composizione e degli isotopi nei gas campionati.

Tabella 5.3 Analisi della composizione degli oli campionati.

Capitolo I

Introduzione

1.1 Vulcani di fango e cold seeps

Questo lavoro di dottorato ha come oggetto principale lo studio dei vulcani di fango. L'emissione spontanea di fluidi profondi in superficie è stata storicamente oggetto di interesse, soprattutto per le informazioni che può fornire per l'esplorazione di idrocarburi presenti in diverse tipologie di *reservoirs* associati a tale fenomeno (Stadnitskaia, 2006; Ivanov, 1998; Trasher et al., 1994). Sebbene la relazione tra i vulcani di fango e i giacimenti di idrocarburi non sia completamente confermata per numerose aree vulcaniche, in particolare per quelle che si sviluppano nei moderni complessi di accrezione, è stato appurato che la generazione di gas, e in misura minore di idrocarburi più pesanti, è una caratteristica che accomuna tutti i sistemi di vulcani di fango (Dimitrov, 2002). Per tale ragione il loro studio ha progressivamente assunto una posizione sempre più importante nella comunità scientifica e industriale internazionale, oltre che per il ruolo che questo fenomeno può ricoprire nell'emissione in atmosfera di importanti quantità di gas serra (Etiopie, 2009; Judd et al., 2002) e per il contributo all'evoluzione geomorfologica del territorio e dei fondali marini (Judd e Hovland, 2007). Recenti studi hanno posto l'accento anche sul possibile impatto della loro attività nelle interazioni tra litosfera e biosfera, nonché sulla interazione con le popolazioni che vivono nei loro pressi (Es. Mazzini et al., 2009, 2007; Huseynov e Guliyev, 2004). La morfologia legata all'emissione di fluidi che ha da sempre richiamato il maggior interesse è quella dei vulcani di fango, non solo per le dimensioni che possono raggiungere rispetto alle altre categorie di strutture associate al fenomeno, ma soprattutto per la spettacolarità e il forte impatto delle manifestazioni parossistiche, e non, che hanno luogo in varie zone della Terra (Es. Mazzini et al., 2007, 2009; Davies et al., 2008).

I vulcani di fango sono strutture geologiche che derivano dall'emissione sulla superficie terrestre o sul fondo marino di notevoli quantità di fluidi, quali fango, acqua e idrocarburi. Si originano a partire da livelli profondi di materiale argilloso particolarmente ricco in fluidi, probabilmente costituiti in grande misura dall'acqua interstiziale originaria che non è stata espulsa nelle prime fasi diagenetiche a causa della rapida sedimentazione e del seppellimento

al di sotto di strati impermeabili, come per esempio anidriti e argille. La formazione di gas, quasi esclusivamente metano, sia in situ che derivante dalla migrazione a partire dagli strati contigui o più profondi, accentua il sottoconsolidamento del livello sorgente e contribuisce a innalzare, insieme alle spinte tettoniche, la pressione dei fluidi interstiziali sino a livelli maggiori della pressione litostatica dell'ambiente circostante. Queste fondamentali caratteristiche, ovvero la sovrappressione e il sottoconsolidamento, innescano la migrazione del fango ricco di acqua e gas verso i livelli sedimentari superiori, spesso lungo piani di faglia e linee di frattura e avendo sovente un ruolo attivo nell'entità del dislocamento stesso. La continua scoperta di nuove aree interessate da queste manifestazioni ha permesso di individuare la loro presenza prevalentemente in contesti geologici caratterizzati da un generale regime compressivo (es. Mediterranean Ridge, Barbados Accretionary Prism) (es. Woodside et al., 1997 a-b; Henry et al., 1990; Le Pichon et al., 1990) o che presentano elevati tassi di sedimentazione (es. Delta sommersi del Nilo e del Niger) (es. Graue, 2000; Mascle et al., 2001)

I vulcani di fango sono la morfologia superficiale più evidente tra quelle legate all'emissione dei fluidi profondi. Tuttavia, può essere osservata una serie di emissioni minori, denominate *cold seeps*. Questi ultimi non generano edifici vulcanici degni di nota, e sono caratterizzati dalla prevalente emissione di acqua, metano e idrocarburi liquidi con un ammontare minore, o talvolta nullo, della frazione pelitica. Tali venute in ambiente sommerso e, nelle opportune condizioni in terra emersa, possono essere correlate con la formazione di clatrati di metano (Magalhaes, 2007), così come avviene nei vulcani di fango sommersi. Lo studio dei *cold seeps* terrestri ha portato a un notevole sviluppo nelle conoscenze circa i meccanismi di migrazione dei fluidi, mettendo in luce in modo particolare la possibile origine delle loro varie componenti e il loro spostamento in dipendenza dai molti fattori di controllo. L'importanza di questi fenomeni è rilevante anche nel contesto delle valutazioni legate alla definizione del sistema petrolifero associato (Capozzi e Picotti, 2010). In molti casi la loro presenza, vista la comune associazione con componenti idrocarburiche, è indice della possibile esistenza di giacimenti di combustibili fossili. L'importanza dello studio dei sistemi di *cold seeps* e di vulcani di fango per la geologia legata allo sfruttamento degli idrocarburi risiede principalmente nel fatto che le facies sedimentarie adiacenti o inferiori all'edificio vulcanico possono presentare caratteristiche particolarmente favorevoli sia come rocce madri che come *reservoir*, spesso generando giacimenti compartimentalizzati multilivello. Un esempio particolarmente evidente di questa associazione è rappresentato dall'attività di esplorazione ed estrattiva che ha luogo lungo le coste e sui fondali del Mar Caspio.

1.2 Scopo del lavoro

Questo lavoro di dottorato si focalizza sullo studio delle strutture legate alla migrazione e all'emissione spontanea di fluidi in superficie, e ai processi che vi sono associati, in alcuni siti nella fascia pedemontana dell'Appennino Settentrionale emiliano, nelle zone sommerse del Golfo di Squillace (Calabria ionica) e, in via preliminare, nella fascia costiera del Turkmenistan occidentale. Il lavoro si prefigge di indagare le caratteristiche delle emissioni spontanee di fluidi e la loro eventuale associazione con i sistemi petroliferi. Tale obiettivo è stato raggiunto grazie ad un approccio multidisciplinare che ha visto l'applicazione di diverse metodiche di indagine. Sono stati effettuati studi specifici per definire le caratteristiche geochimiche dei fluidi che caratterizzano i vulcani di fango e le emissioni in genere, quali acqua, gas e olio. Sono stati analizzati i dati di biostratigrafia relativi al fango emesso e di microbiologia nelle acque, oltre che proposta una ricostruzione del possibile controllo stratigrafico-strutturale sulle dinamiche di migrazione, ricavata con l'impiego di linee sismiche (ove possibile), la costruzione di sezioni geologiche e dati di letteratura. L'integrazione e l'interpretazione congiunta dei dati acquisiti sono finalizzate ad acquisire un quadro il più preciso e completo possibile del fenomeno. Tale approccio multidisciplinare, che unisce indagini prettamente geologiche ad analisi geochimiche e stratigrafiche, si rivela oltremodo proficuo per lo studio di fenomenologie simili in contesti differenti. Difatti, un aspetto chiave per la piena comprensione dei diversi sistemi di emissione è la loro caratterizzazione in funzione del contesto geodinamico in cui si manifestano, in particolare in relazione alle deformazioni tettoniche e ai processi sedimentari associati ai vari regimi di stress sia profondo che superficiale che portano alla generazione dei processi di migrazione dei fluidi. Durante questo lavoro, inoltre, si è valutata l'applicabilità di alcuni strumenti di indagine finora scarsamente, o per nulla, utilizzati nello studio dei vulcani di fango. L'acquisizione di profili di resistività elettrica può rivelarsi utile per la valutazione delle caratteristiche e dell'assetto di dettaglio del sistema di emissione nelle prime decine di metri sotto la superficie, aspetto sovente difficile da determinare con gli strumenti di indagine generalmente applicati al fenomeno. In alcune occasioni si rivela utile comprendere tali aspetti, come per esempio nella valutazione delle condizioni al contorno che governano l'attività a breve scala di un sito. Un altro tema trattato solo in modo generale e non applicativo nella letteratura è la modellistica matematica del fenomeno. In questo lavoro si descriveranno le fasi iniziali per l'applicazione di un modello per un sito campione analizzato grazie alla collaborazione con l'INGV di Bologna. L'importanza dello sviluppo di un modello matematico risiede nella possibilità di ottenere la stima di una vasta serie di informazioni

riguardanti il sistema di emissione oggetto di indagine, che permettano di validare le informazioni ottenute con le tecniche tradizionali, e di fornire nuovi elementi utili a caratterizzare il fenomeno, come per esempio le pressioni necessarie nel *reservoir* per innescare la risalita dei fluidi. In particolar modo tale strumento è in grado di farci meglio comprendere l'evoluzione delle emissioni nel tempo e quale sia la risposta del sistema alla presenza di diverse forzanti, come per esempio l'esistenza di elementi tettonici, litologie differenti o apporti di fluidi variabili all'interno del *reservoir*. Pertanto, in questa tesi, attraverso alcune aree prese come esempio, si cercherà di sviluppare un procedura di indagine generale volta alla caratterizzazione di tali fenomeni, nonché al suo impiego in indagini a valenza pratica per le industrie del settore energetico.

Gli obiettivi principali oggetto di questo lavoro sono:

1. Descrivere e interpretare le principali morfologie legate alla migrazione e all'emissione spontanea di fluidi in diversi contesti geologici, sia emersi che sommersi;
2. Ove possibile, analizzare e interpretare le caratteristiche geochimiche delle acque emesse in superficie per riconoscere i loro percorsi di migrazione e le eventuali alterazioni derivanti dalle interazioni fluido-roccia che hanno luogo durante la risalita;
3. Analizzare la chimica degli idrocarburi emessi per determinarne le caratteristiche, le rocce madri, le condizioni di *reservoir* e, per quanto possibile, la loro storia evolutiva;
4. Individuare l'assetto tettonico e sedimentario nelle varie aree considerate per comprendere le cause primarie responsabili della creazione delle condizioni necessarie alla migrazione dei fluidi profondi;
5. Verificare l'applicabilità e l'effettiva utilità delle indagini geoelettriche per lo studio dei vulcani di fango;
6. Iniziare l'applicazione di un modello matematico incentrato su un caso di studio nell'Appennino Settentrionale, così da ottenere uno scenario adattabile alla maggioranza dei siti dell'area, e che possa creare le basi per lo sviluppo di modelli generali applicabili a contesti geologici differenti;
7. Contribuire all'ampliamento delle conoscenze disponibili circa il vulcanismo di fango sia in generale che nelle aree indagate.

1.3 Contesto geologico delle aree analizzate

Lo scopo di questa tesi di dottorato non è la definizione delle emissioni fluide in un sito specifico, ma l'impiego di diverse tecniche di indagine che siano utilizzabili in aree con caratteristiche differenti. Spesso nell'analisi di un determinato sito non è possibile l'applicazione di talune metodologie di indagine. La scelta di considerare diverse situazioni e di non concentrarsi su una zona specifica è derivante dalla necessità di ottenere un quadro il più completo possibile del fenomeno. Le indagini pertanto si concentrano su tre aree appartenenti a diversi contesti geologici, pur mantenendo come punti comuni a tutti la presenza di strutture legate alla migrazione di fluidi e di una deformazione tettonica più o meno marcata. Le aree selezionate per condurre questo studio sono state scelte secondo criteri ben definiti; due punti primari di cui si è tenuto conto sono la quantità e la qualità dei dati che devono essere acquisiti e analizzati durante il lavoro. Ciò rende necessaria l'individuazione sia di aree nelle quali si possa operare attivamente sul campo, sia dove esistono dati pregressi da integrare nell'analisi in corso, rendendola il più completa possibile.

La presenza di emissioni spontanee nell'Appennino settentrionale è ampiamente documentata già da tempi antichi, si trovano testimonianze della presenza di vulcani di fango in queste aree nel *Naturalis historia* di Plinio il Vecchio. Lo studio sistematico delle emissioni di fluidi condotto in epoche recenti ha permesso di differenziare la loro distribuzione prevalentemente lungo due fasce principali (Borgia et al., 1986; Minissale et al., 2000). La prima si trova lungo il bordo pede-appenninico ed è caratterizzata da emissioni particolarmente ricche in gas metano (Es. Capozzi e Picotti, 2010), mentre la seconda è più interna alla catena e corre circa parallela al crinale principale e, a differenza della precedente, presenta emissioni gassose caratterizzate da un maggiore contributo in anidride carbonica. All'interno delle numerose emissioni spontanee rilevate nell'Appennino settentrionale, questo lavoro si focalizza su tre sistemi particolari. Il più noto, nonché esteso, è rappresentato dalla Riserva Naturale delle Salse di Nirano, situate nei pressi di Fiorano Modenese. Questo sito è il meglio sviluppato del nord Italia e secondo soltanto alle Macalube siciliane. Gli altri due siti di indagine, i *Mud Volcano Fields (MVF)* di Torre e Rivalta, si trovano nella provincia di Parma. In particolare, il sito di Torre rappresenta un ambiente poco influenzato dall'attività antropica recente, e mostra di conseguenza caratteristiche che non sono rinvenibili nelle aree di Nirano e Rivalta.

L'Appennino Settentrionale si è evoluto in seguito all'interazione tra la Placca Europea e la Microplacca Adria. L'assetto tettonico attuale è rappresentato da un'articolata serie di sovrascorrimenti e piegamenti formati in seguito all'inversione del piano di subduzione

Europa-vergente a partire dall'Eocene medio. Questo evento è di fondamentale importanza nella storia evolutiva della catena, ed è responsabile di importanti variazioni nel riassetto delle unità di mare profondo formatesi nelle fasi precedenti. Tali unità, rappresentate localmente dalle Unità Liguri, a seguito dell'inversione migrano in direzione NE e sovrascorrono al di sopra delle successioni mesozoiche e terziarie dell'avanpaese Adriatico (Pini, 1999), formando una copertura che costituisce la principale copertura sedimentaria attuale per l'accumulo dei fluidi. Successivamente, la sedimentazione marina ha luogo in bacini satellite formati sopra la coltre Ligure, costituendo le Unità Epiliguri della geologia regionale appenninica (es. Vai e Martini, 2001). Durante il Neogene, contestualmente allo sviluppo del cuneo di accrezione, il bacino di avanpaese migrò verso NE e generò la serie di thrusts e piegamenti che deformano l'intero margine (Ricci Lucchi, 1986). La geologia del pede-Appennino Settentrionale è dominata dalla sovrapposizione delle Unità Liguri ed Epiliguri sulle evaporiti messiniane e sulle torbiditi dell'avanfossa miocenica, le quali giacciono a loro volta sopra i carbonati del Mesozoico-Paleogene. Le unità dell'avanfossa miocenica deformate costituiscono attualmente gli alti strutturali che sono oggetto di esplorazione petrolifera nei settori più esterni della catena. La presenza diffusa di venute spontanee di fluidi profondi nell'Appennino settentrionale, in unione con il particolare assetto strutturale, rende l'area un buon sito per le finalità di questo lavoro.

Una condizione differente è rappresentata dal Golfo di Squillace, un settore dall'Arco Calabro (AC) appartenente all'area di *back-stop*. La scelta di un contesto sommerso permette di studiare l'applicazione di tecniche di indagine differenti per la definizione della migrazione di fluidi profondi, quali l'interpretazione di profili sismici a riflessione. L'AC è parte della catena orogenica peri-tirrenica che si sviluppa a partire dal Neogene, per una estensione che va dall'Appennino meridionale alle Maghrebidi siciliane (Patacca e Scandone, 2004). La presenza di strutture legate alla migrazione di fluidi all'interno dell'AC è nota. Queste sono costituite sia da diapiri di fango che da vulcani di fango, chiaramente visibili in numerosi profili di sismica a riflessione acquisiti nel corso degli anni in tutta l'area compresa all'interno dei suoi confini. Le strutture diapiriche più rilevanti di cui si ha notizia si collocano nel bacino di avanarco di Crotone (Rossi e Sartori, 1981; Barone et al., 1982), nel bacino di Spartivento a sud del promontorio di Punta Stilo (Praeg et al., 2009), e nella parte più interna del cuneo di accrezione. Inoltre, in alcune aree centrali del complesso di accrezione sono state riconosciute varie strutture di natura incerta, che potrebbero essere legate sia a processi di migrazione di fango sia a processi aloclinetici (Morlotti et al., 1982). Nel Golfo di Squillace la presenza di diverse strutture diapiriche e l'emissione di fluidi sono fenomeni documentati in letteratura.

Rossi e Sartori (1981) ne hanno fornito una mappatura preliminare, evidenziando il loro ampio sviluppo e notando una prevalente associazione con aree caratterizzate da una elevata sedimentazione neogenico-quadernaria. L'evoluzione geodinamica recente dell'Arco Calabro è profondamente legata alla subduzione della litosfera ionica mesozoica al di sotto del Mar Tirreno (Malinverno e Ryan, 1986; Faccenna et al., 2001, 2004; Sartori 2003; Rosenbaum e Lister, 2004). La subduzione è associata al progressivo *roll-back* del margine ionico, evento che ha reso possibile l'apertura del bacino di retroarco tirrenico e la migrazione verso sud-est dei terreni Calabro-Peloritani. A partire dal Tortoniano, con il loro progressivo incorporamento all'interno della catena, questi ultimi costituiscono la porzione superiore dell'AC centrale, all'interno del quale si colloca il Golfo di Squillace. Studi recenti hanno posto in evidenza che l'AC è caratterizzato da una intensa frammentazione crostale con la formazione di blocchi distinti dislocati da estesi sistemi trascorrenti ed estensionali (Van Dijk et al., 2000; Rosenbaum et al., 2002; Del Ben et al., 2008). In particolare, si ritiene che la Calabria meridionale possa essere in accavallamento sull'area ionica ancora oggi.

In un contesto più ampio, sono stati avviati studi preliminari sulle emissioni spontanee nella zona occidentale del Turkmenistan. Questo territorio è parte nel Bacino del Mar Caspio Meridionale (*South Caspian Basin, SCB*), un bacino di retro-arco mesozoico ora inserito all'interno della catena orogenica Alpino-Himalayana. Il SCB è storicamente noto come provincia estremamente ricca di vulcani di fango e strutture legate alla migrazione di fluidi, sia sommerse che sulla terraferma, a causa delle sue particolari condizioni tettonico-sedimentarie. Il SCB è uno dei bacini sedimentari più subsidenti al mondo, raggiunge uno spessore di sedimenti pari a circa 25 km (Smith-Rouch, 2006). Un aspetto rilevante al fine della formazione di strutture legate alla migrazione di fluidi è l'eccezionale tasso di sedimentazione (4,5 km/my) che ha portato la successione sedimentaria a presentare un basso livello di compattazione, a causa della presenza di fluidi che non sono riusciti a sfuggire, e di conseguenza la creazione di zone in forte sovrappressione (Smith-Rouch, 2006). In particolare i fattori principali che sono responsabili per la genesi dei vulcani di fango nel SCB sono proprio l'elevato tasso di sedimentazione recente, la formazione di ingenti quantità di idrocarburi e una tettonica di tipo compressivo che porta alla creazione di trappole strutturali anticlinaliche (Inan et al., 1997; Nadirov et al., 1997; Guliyev et al., 2004; Mellors et al., 2007). Lo studio di tali sistemi in letteratura è stato sviluppato soprattutto per le aree marine e terrestri dell'Azerbaijan. Diversamente, i sistemi di emissione spontanea presenti in Turkmenistan restano ancora poco conosciuti e definiti nella letteratura scientifica; le uniche informazioni reperibili fanno parte della letteratura russa del secolo scorso. Durante il periodo

di dottorato è stata svolta una prima campagna di campionamento che ha permesso di ottenere un inquadramento preliminare di alcune delle varie tipologie di emissione presenti lungo la costa del Turkmenistan. L'area turkmena del SCB è caratterizzata dalla catena del Kopet-Dag, il cui piegamento è iniziato a partire dall'Eocene durante l'orogenesi alpina, con la fase di maggior up-lift nel Plio-Pleistocene e che ha portato al successivo accavallamento sulla piattaforma del Turan e alla formazione del relativo bacino di avanpaese. A ovest del Kopet-Dag il West Turkmenia Basin comprende aree sia emerse che sommerse. Parte del basamento di questo bacino è formato dal Turkmenia Structural Step, una particolare struttura tettonica caratterizzata dal massimo spessore crostale all'interno del SCB, che riduce a soli 15 chilometri la copertura sedimentaria (Smith-Rouch, 2006). Questo bacino fu caratterizzato da una fase di rapida subsidenza a partire dall'Oligocene e continuata durante il Pliocene, permettendo la deposizione delle Red Bed Series, la successione dove sono presenti i principali *reservoirs* attuali di idrocarburi. Le aree di diapirismo nel SCB sono associate alla presenza di numerose pieghe originatesi in conseguenza della significativa deformazione della copertura sedimentaria su un livello di scollamento corrispondente ai livelli fini della Maykop Formation, una delle principali *source rocks* Oligocenico-Mioceniche del SCB (Smith-Rouch, 2006). Questa tettonica di scollamento è attiva anche nelle aree costiere del Turkmenistan, dove si ha la formazione di anticlinali passive e parallele, con un generale andamento N-S (Torres, 2007). Tali pieghe suggeriscono un accorciamento verso est, in accordo con la tendenza generale per il SCB (Jackson et al., 2002), benché non siano stati registrati meccanismi focali a sostegno di tale ipotesi (Allen et al., 2003). L'importanza di includere le aree del Turkmenistan occidentale nel presente lavoro risiede nelle particolari condizioni geologiche in cui si sviluppano, nel confronto con sistemi di emissione differenti da quelli presenti nelle altre aree indagate, sia per dimensioni che per caratteristiche, oltre che nell'apportare un contributo allo studio del vulcanismo di fango in un'area ancora poco conosciuta nella letteratura scientifica.

1.4 Schema della tesi

Il primo capitolo costituisce una introduzione alla tesi, descrivendo la natura e lo scopo di questo lavoro. Vengono presentati un breve inquadramento delle aree analizzate e uno schema delle metodologie impiegate per lo studio dei siti di emissione.

Il secondo capitolo è una breve revisione dello stato dell'arte circa i processi di emissione spontanea dei fluidi, con particolare riferimento ai vulcani di fango che sono il principale

oggetto di questa tesi. Viene inoltre descritta l'importanza che le influenze di tali processi possono avere sull'ambiente e sulle attività umane.

Il terzo capitolo illustra gli studi effettuati sulle strutture legate alla migrazione dei fluidi che sono presenti all'interno del Golfo di Squillace (Arco Calabro). L'inquadramento generale sull'assetto geologico dell'area è seguito dalla descrizione e interpretazione delle tre tipologie di dato sismico considerato, con particolare riferimento ai collegamenti esistenti tra la presenza di diapiri di fango, lineamenti tettonici estensionali e i processi gravitativi che avvengono sulla scarpata continentale.

Il quarto capitolo esamina nel dettaglio le caratteristiche delle emissioni studiate nell'Appennino Settentrionale in relazione al loro utilizzo per la definizione del petroleum system dell'area. Vengono illustrati i risultati ottenuti dall'analisi geochemica delle acque, dei gas e degli oli emessi e come questi possono essere impiegati per una migliore definizione degli assetti strutturale e stratigrafico responsabili per la generazione dei processi di migrazione ed emissione in superficie. In questo capitolo vengono brevemente presentati due strumenti di indagine scarsamente impiegati per lo studio dei vulcani di fango, la resistività elettrica e la modellistica matematica, dei quali si illustreranno alcuni risultati preliminari.

Il quinto capitolo commenta i risultati ottenuti dall'analisi di alcuni vulcani di fango nel Turkmenistan Occidentale. Vista la generale e scarsa conoscenza dell'area, un'ampia porzione del capitolo ne fornisce l'inquadramento geologico, descrivendo l'evoluzione geodinamica, l'assetto tettonico e sedimentario e la stratigrafia generale del South Caspian Basin. Una presentazione introduttiva del petroleum system permette di comprendere in modo più completo i risultati derivanti dalle analisi sulle acque e sugli idrocarburi campionati.

Il sesto capitolo costituisce un riassunto delle principali conclusioni illustrate nei differenti capitoli, e una loro analisi integrata per la definizione di uno schema generale del fenomeno. La tesi si conclude con una serie di domande alle quali non è stato possibile rispondere nel corso di questo lavoro e di proposte per sviluppi futuri della ricerca su questa tematica.

1.5 Metodologia

Nel quadro generale delle attività svolte, le informazioni disponibili circa ciascun sito sono state inserite all'interno di un database GIS (Geographic Information System), allo scopo di

permettere l'analisi congiunta dei dati, sia per quanto riguarda le diverse tipologie di strutture di emissione sia per la loro relazione spaziale con gli elementi stratigrafici e tettonici.

L'analisi chimica delle acque connate emesse dai vulcani di fango nell'Appennino Settentrionale è stata effettuata presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Bologna; l'analisi delle acque campionate nei vulcani di fango del Turkmenistan è stata effettuata presso i laboratori del CSA s.r.l. di Rimini. Le tecniche analitiche impiegate per la determinazione delle concentrazioni ioniche sono quelle classiche per questo tipo di indagini, ovvero la cromatografia ionica (anioni), la gas cromatografia-spettrometria di massa (cationi), la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (metalli alcalini) e la spettrofotometria (ione ammonio, nitriti e fosfati). L'elevato contenuto di sedimento fine in sospensione non ha permesso di effettuare analisi sul campo; i campioni sono stati conservati per il trasporto nelle condizioni più opportune, centrifugati in laboratorio, quale unico modo per eliminare la maggior parte della componente solida in sospensione, e successivamente microfiltrati. Il tempo intercorso tra il campionamento, la stabilizzazione dei campioni e l'analisi degli ioni instabili non è mai stato superiore alle 2 ore, per garantire al massimo l'integrità composizionale delle acque. La misura dei parametri Eh, pH, conducibilità e temperatura è stata effettuata sul campo, direttamente all'interno delle emissioni.

Una nota particolare è necessaria per quanto riguarda la metodica utilizzata per l'interpretazione dei dati ottenuti da queste analisi. Considerando l'ipotesi generale che le abbondanze dei diversi ioni in soluzione siano il risultato di vari processi di interazione con le fasi solide con cui sono state in contatto, delle attività microbiche legate alla loro associazione con gli idrocarburi e di processi di *water washing* sugli idrocarburi stessi durante la migrazione, va ricordato che le acque emesse dai vulcani di fango presentano un ambiente genetico particolare, che è strettamente legato al sistema petrolifero delle varie aree considerate. Pertanto, queste acque possono essere considerate all'origine come vere e proprie acque ipersaline di giacimento che hanno subito modificazioni, da parte dei vari processi elencati, in un secondo momento della loro storia evolutiva. La letteratura in merito è legata a pochi lavori, sovente datati, che tuttavia costituiscono i riferimenti fondamentali per l'interpretazione delle acque bacinali ipersaline. Questi saranno più volte citati a riferimento all'interno dei capitoli successivi.

In questo studio viene data una certa importanza a un particolare processo che può modificare la composizione chimica delle acque emesse dai vulcani di fango, basato sull'influenza esercitata dalle litologie presenti e sul presupposto che i sedimenti pelitici non sono

ugualmente permeabili a tutti i costituenti delle acque interstiziali in quanto alcuni di questi ultimi hanno una maggiore mobilità rispetto agli altri (Hanor, 1987). Questo processo è stato definito come osmosi inversa, osmosi chimica inversa, iperfiltrazione e filtrazione di membrana (Es.: White, 1965; Hanor, 1987). I sedimenti pelitici, qualora contengano argille sufficientemente compattate e con una carica netta negativa sulla loro superficie, consentono il passaggio delle molecole di acqua neutre e ritardano quello degli anioni per i fenomeni repulsivi esercitati dalla loro carica negativa. Poiché le soluzioni acquose tendono a mantenere la neutralità delle cariche viene ritardato anche il passaggio dei cationi. In assenza di forze esterne le molecole di acqua tendono a migrare spontaneamente dalla zona meno salina a quella più salina secondo il processo osmotico; tuttavia l'osmosi inversa ha luogo quando si sviluppa una pressione dei fluidi sufficiente a forzarne il movimento in direzione opposta, come avviene nei contesti considerati in questo studio. Le specie ioniche attraversano la membrana con gradi differenti di efficienza (Kharaka e Berry, 1973) che dipendono dalla loro carica, dal raggio ionico e dalle possibili interazioni con le fasi solide (White, 1965; Kharaka e Hanor, 2007). L'acqua che ha subito questo processo è definita come *Membrane Filtered Connate Water* e mostra un contenuto di sali disciolti minore rispetto alla condizione originaria e alla frazione di acqua interstiziale che si trova nel lato inferiore della membrana, la quale diventa progressivamente ipersalina (*Membrane Concentrated Connate Water*). Questo tipo di effetto membrana svolto dai sedimenti pelitici non è un sistema perfetto, specialmente se questi presentano variazioni di permeabilità all'interno della successione sedimentaria o discontinuità di tipo tettonico.

Un aspetto fondamentale sia per questo lavoro che per la comprensione dei sistemi di emissione spontanea e dei *petroleum systems* associati è l'analisi della composizione chimica degli idrocarburi. I gas emessi e gli isotopi stabili di Carbonio, Idrogeno e Ossigeno nelle acque e nei gas sono stati analizzati nei laboratori dell'IGG-CNR di Pisa, per mezzo rispettivamente di tecniche gas cromatografiche e di spettrometria di massa. Le analisi sugli idrocarburi oleosi (GC-MS) sono state effettuate da ENI S.p.A. (Laboratori di Milano). Questi ultimi, inoltre, hanno fornito il supporto necessario per le colture batteriche in ambiente anaerobio.

Il campionamento delle breccie emesse dai vulcani nell'area del Turkmenistan ha permesso l'osservazione al microscopio stereoscopico e a quello ottico dei frammenti litici e delle loro sezioni sottili. Queste ultime sono state ottenute dai campioni originali presso i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Bologna. Analisi biostratigrafiche sulle

associazioni a foraminiferi e a nannoplancton calcareo sono state effettuate sui fanghi dei vulcani dalla Prof. Negri, Università Politecnica delle Marche.

La ricostruzione dell'assetto tettonico e stratigrafico delle aree indagate è stata effettuata sulla base dello studio della letteratura esistente e per mezzo di linee sismiche o, se queste ultime non erano disponibili, grazie alla ricostruzione di sezioni geologiche. In particolar modo, l'utilizzo della sismica per lo studio della migrazione dei fluidi è alla base del lavoro all'interno del Golfo di Squillace, poiché non è stato possibile collezionare altre tipologie di dato. A causa della scarsa qualità del dato delle Linee sparker J (ISMAR-CNR), alcune sezioni sismiche dell'area sono state digitalizzate e riprocessate dal sottoscritto presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Aveiro (Portogallo) per aumentarne per quanto possibile la qualità, ed ottenere così una migliore e più accurata interpretazione. Per la ricostruzione e caratterizzazione del sistema di *reservoir*-migrazione in Appennino sono state consultate diverse linee sismiche industriali acquisite da ENI in anni diversi e acquistate da EDISON per l'area di Torre/Rivalta e da HUNT OIL COMPANY per l'area di Nirano, le quali rientrano in un data set riservato non pubblicabile.

Capitolo II

L'emissione spontanea di fluidi

2.1 Natural seepage e vulcanismo di fango: definizioni e caratteristiche

Il termine *cold seepage* comprende un ampio gruppo di fenomeni legati all'emissione e alla fuoriuscita spontanea di fluidi profondi, sia sulla in terra emersa che sui fondali marini. Questo termine si riferisce alle zone, spesso lungo i margini continentali sia attivi che passivi, nelle quali i fluidi hanno una temperatura simile a quella dell'ambiente circostante, in contrapposizione per esempio alle sorgenti idrotermali che presentano elevate anomalie positive nei valori di temperatura. I fluidi che sono coinvolti nel processo di emissione sono molteplici. Nella maggioranza dei casi si tratta di idrocarburi di differente origine, siano essi biogenici o termogenici. Generalmente la frazione preponderante è rappresentata da gas di cui il metano raggiunge concentrazioni superiori al 95% del volume totale emesso. Sono presenti anche quantità minori di omologhi superiori, la cui presenza è strettamente legata alle condizioni geologiche e termodinamiche delle singole aree, nonché alle caratteristiche fisico/chimiche dei composti stessi. Per esempio, i composti dal C1 al C6 sono i più mobili, e tra questi il metano ha il peso e le dimensioni molecolari minori, risultando quindi il più mobile tra tutti. In tal modo riesce a migrare e a raggiungere i livelli superiori delle successioni sedimentarie più facilmente, sia in forma gassosa che disciolto all'interno delle acque altamente saline che spesso vi sono associate (Hovland e Judd, 1988). Nella frazione gassosa si riscontra la presenza di volumi minori di anidride carbonica e tracce di acido solfidrico. In condizioni di intensa emissione, si ha la fuoriuscita di idrocarburi liquidi, e in particolari casi anche di bitumi (MacDonald et al., 2004). La dissociazione in opportune condizioni ambientali di gas idrati, sia in ambiente emerso che sommerso, può dare luogo al rilascio di grandi quantità di gas metano. Esistono altre tipologie di fluidi che sono in alcuni casi responsabili per processi di emissione spontanea: 1) fluidi vulcanici o comunque legati a processi idrotermali, un chiaro esempio sono i *black smokers* presenti nelle dorsali medio-oceaniche; 2) fluidi di origine meteorica; 3) fluidi originatisi ad elevate profondità nella crosta terrestre, come per esempio metano o anidride carbonica; 4) acque saline o brine ad elevatissima salinità.

L'intensità delle emissioni varia a seconda del contesto geologico in cui avviene. Si possono avere fuoriuscite di grandi volumi di fluidi in breve tempo (macro-seepage), così come queste possono essere estremamente lente e coinvolgere ridotte quantità di materiale (micro-seepage). L'attività e la frequenza con le quali si ha questo tipo di fenomeno è molto variabile sia tra siti differenti che all'interno della stessa area; si spazia da emissioni costanti e durature nel tempo a periodi di oscillazione e attività episodica intervallati da lunghi periodi di quiescenza in cui le fuoriuscite sono scarse o addirittura assenti.

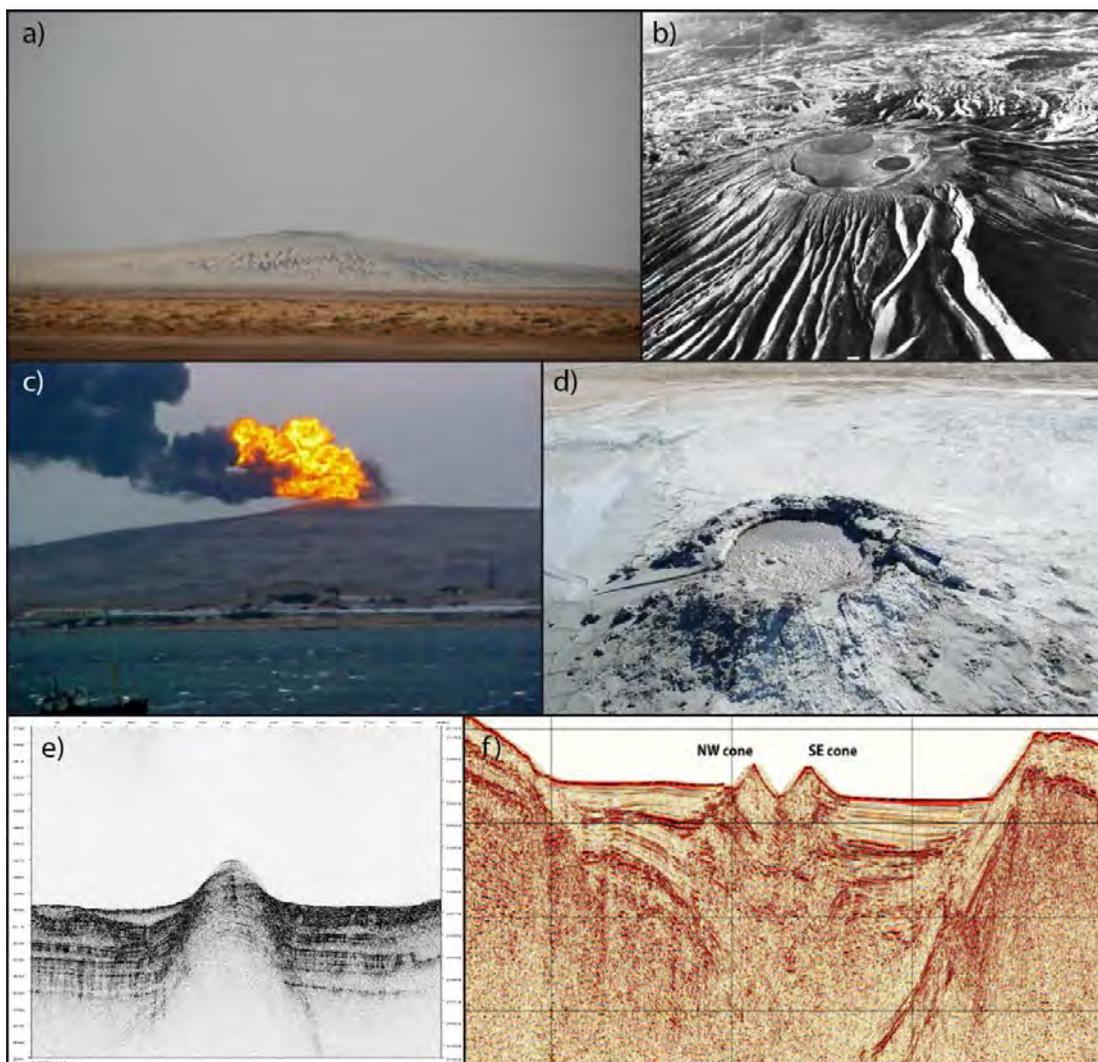


Figura 2.1 Immagini relative ad alcuni esempi di vulcani di fango, sia emersi che sommersi. a) il Geouk Patlau (Turkmenistan) è un grande vulcano di fango generato dall'emissione in superficie di notevoli quantità di *mud breccia* che risalgono dai livelli profondi attraverso un unico condotto principale largo diversi metri. b) Foto aerea del vulcano di fango di Touragay (South Caspian Basin) (da: Huseynov e Guliyev, 2004). c) Vulcano di fango di Lokbatan durante un evento parossistico nell'ottobre del 2001. È chiaramente visibile l'alta colonna di fuoco generata dalla combustione degli enormi volumi di metano emessi. d) Piccolo vulcano di fango nella Penisola del Cheleken (Turkmenistan occidentale) dal quale si ha la costante fuoriuscita di fango e gas metano. e) Vulcano di

fango sottomarino in una immagine chirp (Mar Ionio). f) Vulcani di fango sottomarini presenti nel Bacino di Crotona-Spartivento (Italia). Questa immagine permette di apprezzare lo sviluppo della risalita dei fluidi, la presenza di vecchi edifici sepolti e la presenza di una caldera all'interno della quale si trovano i vulcani (da: Praeg et al., 2009).

Una delle più conosciute morfologie generate dai *cold seeps* è rappresentata dai vulcani di fango (Figura 2.1). Esistono numerose definizioni per il vulcanesimo di fango che prendono in considerazione diverse caratteristiche, dalla morfologia ai processi sedimentari coinvolti sino alle cause della loro formazione. Dovendo definire brevemente il fenomeno, i vulcani di fango sono strutture geologiche formatesi in seguito all'emissione di materiale argilloso sulla superficie terrestre o sul fondo marino (Dimitrov, 2002). In accordo con una definizione più completa essi rientrano nella categoria dei processi sedimentari che prevedono la periodica estrusione in superficie di una miscela di idrocarburi liquidi e gassosi, acqua e materiale solido (tipicamente fango e clasti) originatisi in livelli sorgente in profondità nella successione sedimentaria (Higgins e Saunders, 1974). Esistono diverse strutture e morfologie assimilabili ai vulcani di fango, che tuttavia mostrano caratteristiche leggermente differenti, quali i diapiri di fango, i *mud mounds* e i *mud ridges* (Brown, 1990). I vulcani di fango (MV, *Mud Volcanoes*) sono morfologie positive, comunemente di forma conica, che presentano un condotto di emissione principale centrale ed elementi superficiali legati all'emissione dei fluidi, come i *mud flows*, i grifoni e le salse. Di conseguenza, la formazione di un MV è strettamente legata all'emissione di fluidi in superficie e alla formazione di elementi a questa strettamente correlati. I diapiri di fango sono strutture legate all'intrusione di materiale fluidificato lungo la colonna sedimentaria, come per i MV, ma a differenza di questi ultimi il processo avviene molto più lentamente e non sempre hanno una espressione superficiale che prevede l'estrusione di materiale. Nel caso in cui un diapiro di fango raggiunga la superficie, sia terrestre che il fondale marino, genera un *mud mound* o un *mud ridge*. I *mud mounds* sono strutture morfologiche positive di forma circa conico/emisferica (per questo definite anche *mud cones*), che a differenza dei MV non presentano alcun elemento legato alla risalita lungo condotti principali o secondari. I *mud ridges* sono strutture analoghe, ma con una morfologia differente, allungata secondo una direzione di sviluppo preferenziale a formare, a volte, delle vere e proprie pareti di fango che interrompono lateralmente la successione sedimentaria. In questo lavoro il termine generale vulcano di fango si riferirà esclusivamente a quelle morfologie create dall'emissione più o meno rapida di fluidi in superficie attraverso uno o più condotti di risalita, ovvero in presenza di un vulcano di fango di natura certa. Laddove ciò non potrà essere accertato con un buon grado di sicurezza, verrà usato il termine più generale di *mud cone*.

Gli elementi morfologici che caratterizzano un vulcano di fango sono molteplici; frequentemente è possibile trovarli contemporaneamente nella stessa zona di emissione (Figura 2.2).

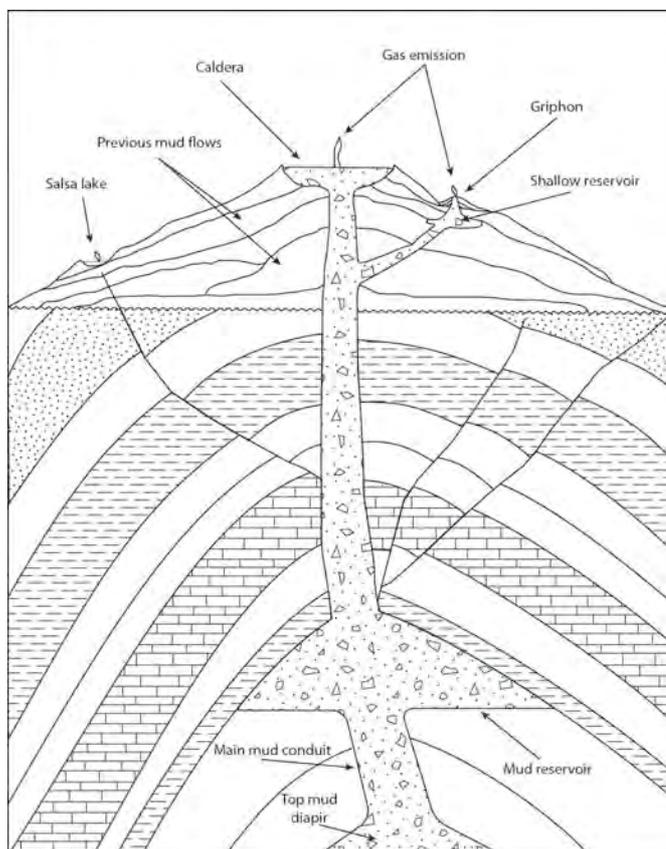


Figura 2.2 Sezione di un vulcano che mostra i principali elementi che compongono il sistema di emissione dei fluidi (modificato da Dimitrov, 2002).

L'elemento principale attraverso il quale avviene la fuoriuscita del maggior volume di sedimento è il condotto di emissione centrale, che talora può presentare delle diramazioni laterali secondarie che contribuiscono alla fuoriuscita diffusa di fluidi in tutta l'area circostante. Il materiale emesso dai vulcani di fango prende generalmente il nome di *mud volcano breccia* (Dimitrov, 2002), talvolta alcuni autori utilizzano il termine *diapiric melange* (Barber et al., 1986) benché il primo sia largamente preferito. La *mud breccia* è composta da una miscela eterogenea di clasti di varia natura e dimensioni che rappresentano porzioni dei livelli sedimentari attraversati dai fluidi in risalita, i quali vengono rimossi e fratturati lungo il condotto di emissione principale in profondità. La loro dimensione media varia notevolmente a seconda dell'entità del flusso di fluido in risalita, nonché dalla sua viscosità e velocità (Figura 2.3). Le breccie sono sostenute da una abbondante matrice pelitica, che talvolta può essere costituita da sedimenti a granulometria maggiore come la sabbia fine.

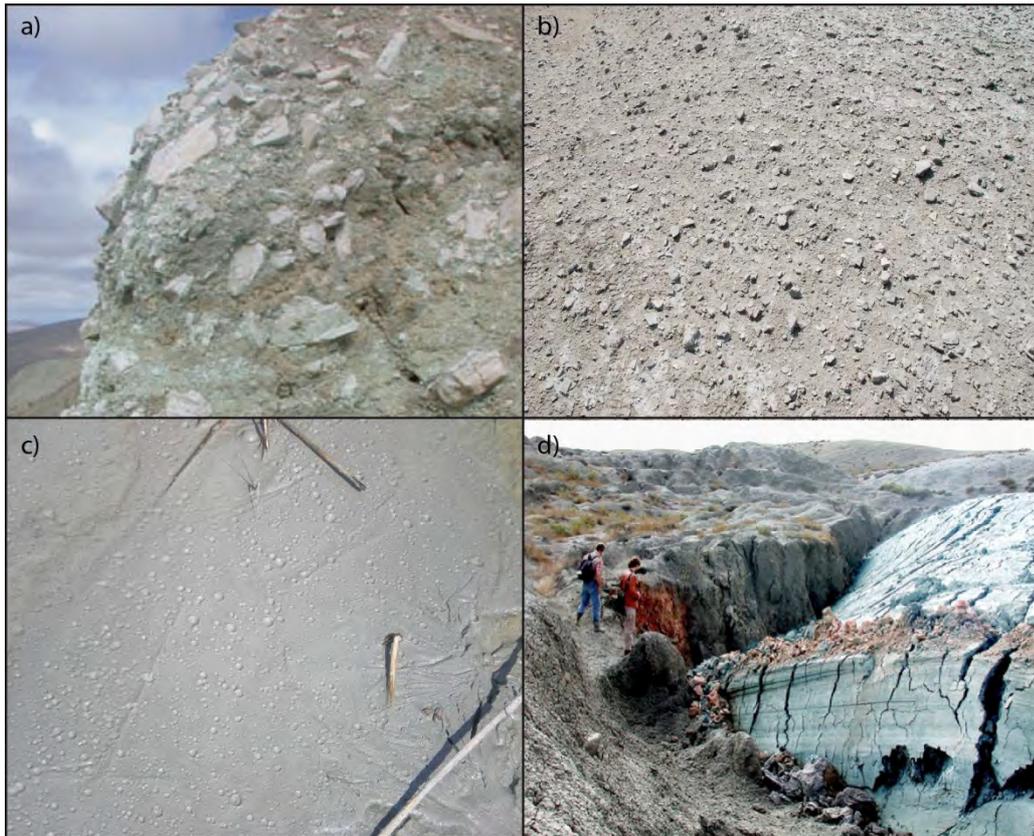


Figura 2.3 Diverse tipologie di *mud breccia* emessa dai vulcani di fango. a) Breccie con abbondante matrice fine contenute blocchi e clasti di notevoli dimensioni (da: Planke et al., 2003). b) Breccie più fini che costituiscono l'edificio di un vulcano non attivo in Turkmenistan. c) Colata di fango dove il contenuto in breccie è pressoché nullo, si trovano solo alcuni frammenti di gusci di molluschi fossili. Da notare il diffuso ed elevato rilascio di gas metano. d) *Mud breccia* viscosa e plastica emessa dal vulcano di fango di Kotyrdag (Azerbaijan) (da: Planke et al., 2003).

La caratteristica fluidità è garantita da quantità variabili di acqua e gas disciolto al suo interno. La percentuale di frazione fine all'interno della *mud breccia* varia notevolmente tra siti di emissione differenti, sino ad un massimo del 99% di volume totale. Frequentemente si possono trovare grandi disomogeneità nel contenuto solido della matrice, anche in punti di emissione molto vicini tra loro, a testimoniare la grande variabilità che possono presentare questi sistemi in aree relativamente ristrette. Una volta in superficie il materiale emesso dal condotto di alimentazione ha la tendenza a fluire in accordo con la morfologia del terreno sul quale si trova formando delle vere e proprie colate assimilabili a quelle prodotte dai vulcani ignei. In modo proporzionale alla sua viscosità la colata assume diverse forme e spessori, da un leggero strato molto fluido che si sposta velocemente raggiungendo zone marginali del vulcano sino al caso limite in cui la viscosità della *mud breccia* è tale per cui si genera uno spesso accumulo di materiale emesso nei pressi della zona di fuoriuscita. La morfologia dei vulcani di fango è strettamente legata alle caratteristiche della *mud breccia* emessa. La progressiva sovrapposizione delle colate dà luogo alla costruzione di un edificio vulcanico di forma conica, che presenta le pareti laterali tanto più acclivi quanto aumenta la sua viscosità.

Nel caso sia presente una *mud breccia* particolarmente ricca in acqua, l'edificio vulcanico tende ad assumere una forma poco pronunciata verticalmente, dove le colate tendono a diffondersi su aree più ampie e distanti dalla bocca di emissione principale. Se i fianchi di quest'ultima tipologia di vulcano di fango sono particolarmente poco inclinati la struttura prende il nome di *mud pie*. L'espressione in superficie del condotto di emissione è rappresentata, analogamente a quanto accade per i vulcani ignei, da una struttura a caldera che spesso ha dimensioni nettamente superiori al condotto di risalita dei fluidi (Figura 2.4). Tali strutture sono definite come depressioni circolari frequentemente circondate da faglie normali con immersione verso la zona centrale, che si trovano alla sommità di grandi sistemi vulcanici (con diametro maggiore di 500 metri) e sono denominate *mud volcano summit calderas* (Evans et al., 2008). Tale depressione si forma come conseguenza di episodi di rilascio dello stress nelle porzioni sommitali dell'edificio vulcanico, in seguito a eventi di emissione parossistica oppure per sprofondamento dovuto alla progressiva rimozione di materiale dalle porzioni inferiori del vulcano.

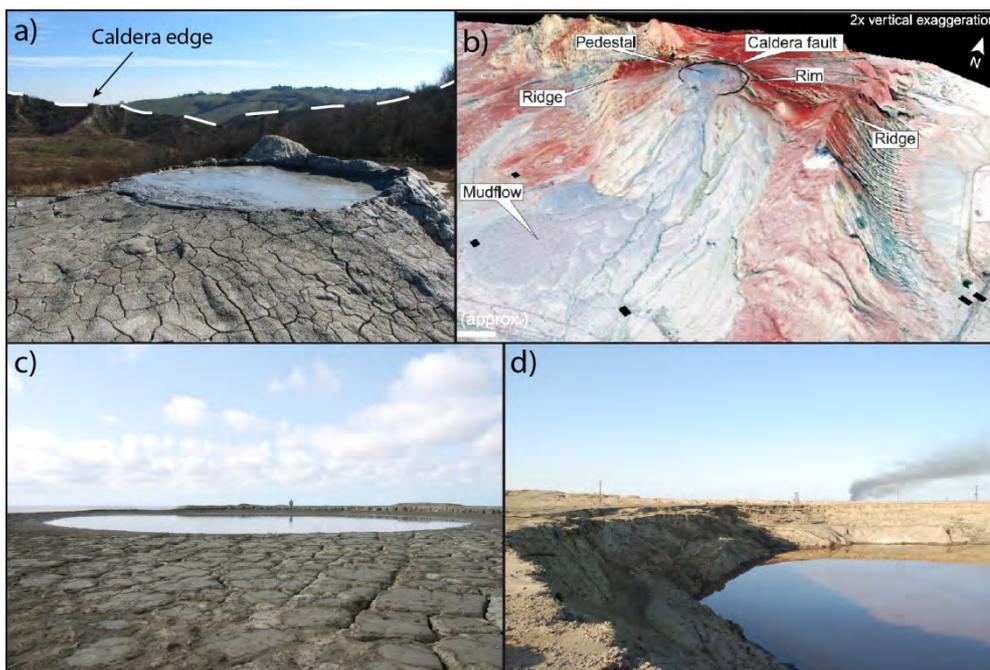


Figura 2.4 Caldere alla sommità dei vulcani di fango. a) immagine relativa a una struttura di emissione nel campo delle Salse di Nirano, sullo sfondo della quale si vede il bordo della caldera che caratterizza il complesso. b) Struttura e morfologia dell'edificio vulcanico del Qaraqus-Dagi (Azerbaijan), dove è evidenziata la caldera (da: Evans et al., 2008). c) Caldera sommitale del vulcano di fango del Geouk Patlauk (Turkmenistan). d) Chiara immagine del bordo della caldera del lago vulcanico del Rosovij Porsiuikul (Turkmensitan).

La fuoriuscita di fluidi in un vulcano di fango non è mai localizzata esclusivamente in corrispondenza del condotto principale, ma è distribuita più o meno irregolarmente in aree anche distali dalla sommità. Sovente i fianchi dell'edificio vulcanico sono caratterizzati dalla

presenza di coni minori denominati grifoni (Figura 2.5 a-b) dai quali si ha l'emissione di fango, acqua e gas; in loro corrispondenza si ha raramente la fuoriuscita di breccie di grandi dimensioni.

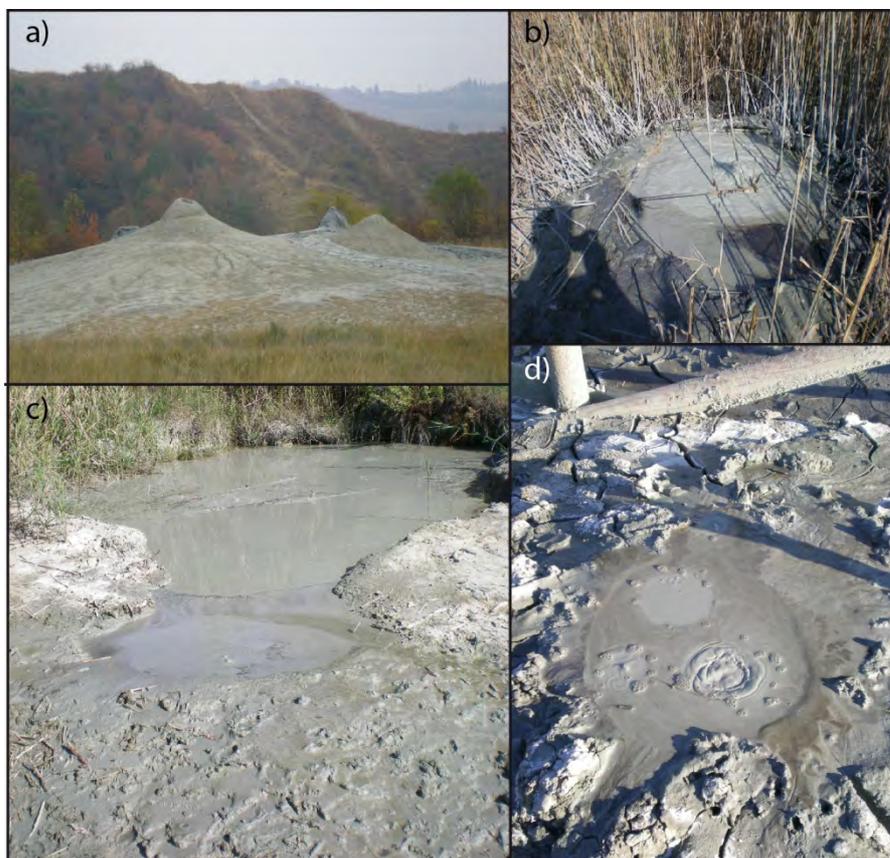


Figura 2.5 Grifoni e pools presenti nei sistemi di emissione nord appenninici. a-b) grifoni dai quali avviene la maggiore fuoriuscita di fluidi, è possibile osservare l'intensa degassazione in (b), unita alla fuoriuscita di olio. c-d) pools di diverse dimensioni, dalle quali si ha la costante fuoriuscita di gas metano. Queste morfologie sono caratterizzate da uno scarso contenuto di materiale fine in sospensione nelle acque. In (d) si nota la presenza di un sottile velo di olio che fuoriesce.

I grifoni sono strutture la cui attività è estremamente variabile poiché sono elementi secondari nel sistema maggiore del vulcano di fango. Talvolta l'attività di emissione principale non ha luogo da un condotto ben definito. In questo caso, nelle aree interne della caldera sommitale la fuoriuscita di sedimenti, acqua e gas avviene attraverso differenti tipologie di strutture. L'elemento principale è sicuramente rappresentato dai grifoni, che sono responsabili per l'emissione del maggior volume di fango. Le *mud pools* (Figura 2.5 c-d) sono depressioni dove avviene la fuoriuscita di fango estremamente liquido che possono raggiungere una elevazione dal livello del terreno di natura centimetrica. Le *salse* sono crateri secondari al cui interno si trova acqua altamente salina, solitamente quasi priva di frazione solida in sospensione, o in alcuni casi vere e proprie brine.

Le scale a cui avviene l'attività dei MV sono molteplici, con coni eruttivi di pochi centimetri di altezza sino a edifici vulcanici alti diverse decine di metri e che occupano superfici a scala chilometrica. Sebbene la maggior parte dei MV abbia l'aspetto di una collina dalla forma conica, essi possono assumere una grande varietà di morfologie (e.g. Dimitrov, 2002; Kholodov, 2002) che comprendono anche elementi negativi, ovvero che non presentano un rilievo ma appaiono come laghi (Figura 2.6). Non si ha una esatta e generale catalogazione delle diverse morfologie che possono essere assunte dai MV, poiché queste sono il risultato di diversi fattori legati alla loro evoluzione, alla loro storia eruttiva, alle condizioni ambientali in cui si trovano e non da ultimo sono funzione della tipologia di sedimento e della tettonica presente nella zona di formazione.

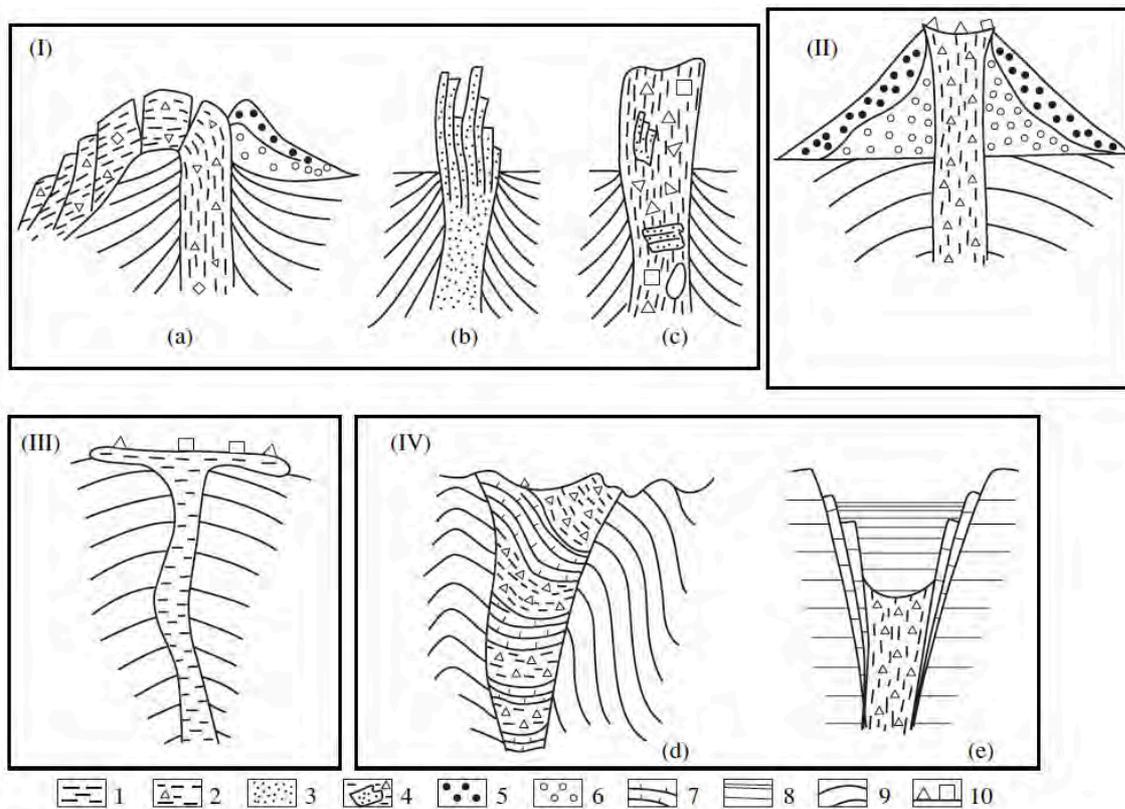


Figura 2.6 Tipologie morfogenetiche dei vulcani di fango. (I) strutture diapiriche a) diapiro di argilla b) diapiro di sabbia c) diapiro costituito da blocchi e conglomerati. (II) vulcani dalla classica forma conica. (III) vulcani poco rilevati prodotti dall'emissione di fango semiliquido. (IV) vulcani di fango generati dallo sprofondamento dei livelli sedimentari superiori d) sinclinale depressa, e) crater lake. (1) argilla, (2) *mud breccia* argillosa, (3) arenaria deformata da processi di flusso, (4) arenaria, clasti e blocchi, (5) *mud breccia* inconsolidata con la presenza di solfuri, (6) vecchia *mud breccia* contenente idrossidi di ferro, (7) frammenti di rocce sedimentarie, (8) acque di cratere, (9) piegamento delle rocce sedimentarie incassanti, (10) saline e grifoni. (da: Kholodov, 2002).

In linea generale non si ha una netta correlazione tra la tipologia dei MV e la loro distribuzione spaziale, infatti si osservano spesso differenti classi di vulcani in aree limitrofe se non nella stessa zona di emissione. Basandosi principalmente sulla storia evolutiva legata

all'attività di emissione e alla morfologia finale degli apparati presenti nel South Caspian Basin, Kalinko (1964) ha classificato i MV in tre distinte tipologie, che sono successivamente state rielaborate da Dimitrov (2002). Il *Lokbatan type* comprende tutti quei MV che presentano una spiccata caratteristica esplosiva. La loro attività si concentra in brevi periodi parossistici, durante i quali viene emessa una grande quantità di *mud breccia* relativamente viscosa in unione a ingenti volumi di gas, che sovente danno luogo a fenomeni di auto combustione producendo alte colonne di fuoco. Questa attività particolarmente distruttiva è conseguenza del rilascio istantaneo dell'elevata pressione che si crea nel condotto di emissione principale del vulcano in seguito alla formazione di un tappo di fango solido che ne ostruisce l'estremità. I periodi parossistici vengono normalmente seguiti da tempi più lunghi durante i quali si ha un'attività ridotta o nulla e la formazione di una nuova copertura sommitale che riporta le pressioni ai livelli originari. Per analogia con i vulcani ignei questo tipo di attività è paragonabile alle eruzioni pliniane. Le caratteristiche sia dell'attività di emissione che della *mud breccia* fuoriuscita determinano per questa tipologia di vulcano di fango una forma conica molto acclive, con fianchi ripidi ed estensioni areali proporzionali alla quantità di materiale emesso. Il *Chikishlyar type* descrive una tipologia di vulcano diametralmente opposta alla precedente. La sua attività è costante nel tempo ed è interessata raramente da eventi parossistici. La fuoriuscita del fango ha luogo in modo lento e costante nel tempo e solitamente questo ha una bassa viscosità che gli permette di fluire anche in porzioni distali rispetto alla zona sorgente. Insieme alla frazione liquida viene emessa una quantità di gas costante, che varia a seconda delle dimensioni dell'apparato. Le caratteristiche della *mud breccia* portano questa seconda tipologia di MV ad assumere forme poco pronunciate, che generalmente sono paragonabili a duomi molto piatti, le *mud pies* nominate in precedenza. Se le condizioni tettoniche dell'area lo permettono si può avere la formazione di una estesa depressione riempita di acqua o fango. L'ultima tipologia di MV individuata è il *Schugin type*, una classe di vulcani che presenta caratteristiche intermedie tra le due precedenti. I vulcani che appartengono a questa categoria sono i più diffusi a livello mondiale e comprendono una grande varietà di morfologie. La loro attività alterna periodi di emissione calma e costante a periodi di intensa attività parossistica. La schematizzazione precedente può essere ulteriormente ampliata secondo una categorizzazione delle caratteristiche dell'attività di emissione di fluidi secondo quattro diverse tipologie basate sullo studio dei vulcani di fango emersi in Azerbaijan (Fowler et al., 2000), e che prevede sostanzialmente una gradazione dell'intensità delle emissioni. Queste sono: *Tipo 1*: Attività esplosiva particolarmente intensa con emissione di notevoli quantità di *mud breccia* al cui interno sono

presenti clasti anche di grandi dimensioni. Si ha la contestuale emissione di abbondanti volumi di gas, che talvolta si incendia spontaneamente dando luogo a esplosioni. Questa tipologia corrisponde al *Lokbatan type*. *Tipo 2*: Emissione effusiva con la fuoriuscita di grandi quantità di *mud breccia* accompagnate da minori volumi di gas che raramente si incendiano. *Tipo 3*: Attività effusiva con l'emissione di una *mud breccia* a bassa viscosità, talvolta accompagnata da intensa degassazione. Questa tipologia corrisponde al *Chikishlyar type*. *Tipo 4*: Fuoriuscita di una *mud breccia* altamente viscosa accompagnata da basse quantità di gas.

2.2 Meccanismi di formazione dei vulcani di fango

Per meglio comprendere la natura e l'evoluzione dei vulcani di fango può rivelarsi utile esaminarne alcune caratteristiche, quale la distribuzione a scala globale e i vari meccanismi responsabili per la loro formazione. La distribuzione dei vulcani di fango e delle strutture legate alla risalita di idrocarburi è strettamente correlata alle condizioni geologiche in cui si formano (Figura 2.7). La maggior parte è collocata in zone caratterizzate da una tettonica di tipo compressivo, siano esse catene collisionali (es. Barbados), complessi di accrezione (es. Mediterranean Ridge) o zone di avanpaese (es. Azerbaijan). Tuttavia, si possono trovare esempi di vulcanismo di fango ben sviluppato anche in zone non soggette a una tettonica di tipo puramente compressivo, ovvero bacini con elevati tassi di sedimentazione, grandi delta sommersi o in zone con un intenso diapirismo salino (per un elenco dettagliato vedi Dimitrov, 2002).

L'instaurarsi del vulcanismo di fango in aree appartenenti a questi contesti geologici rende, quindi, di primaria importanza il controllo esercitato dall'assetto tettonico-sedimentario della zona. Spesso, in mancanza di alcune fondamentali condizioni al contorno non si ha la formazione di MV, nonostante tutti i parametri suggeriscano un loro possibile sviluppo. La formazione preferenziale in contesti tettonici spiccatamente compressivi evidenzia chiaramente come proprio gli elevati regimi di pressione in profondità siano una delle condizioni basilari per la risalita dei fluidi verso livelli più alti nella successione sedimentaria, per esempio sotto forma di diapiri. Tuttavia, si possono trovare diapiri e vulcani di fango anche laddove è presente un assetto strutturale recente di tipo estensionale (vedi ad es. Capozzi et al., submitted). In condizioni di sedimentazione particolarmente intensa e rapida, l'elevata pressione nei livelli inferiori viene generata dall'ingente peso degli spessori sedimentari nelle porzioni superiori. Uno dei requisiti fondamentali per lo sviluppo dei MV è la presenza in profondità di un livello sorgente per i sedimenti in risalita.

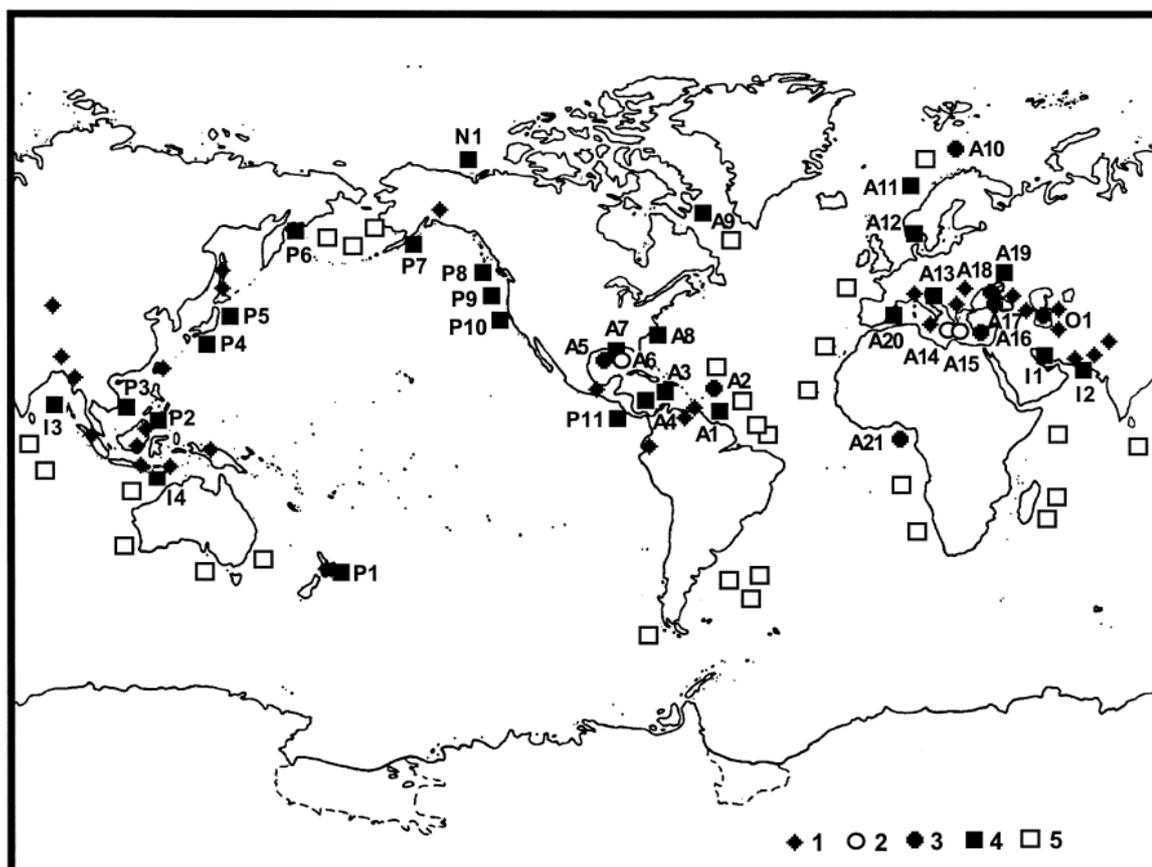


Figura 2.7 Mappa che mostra le localizzazioni dei vulcani in terra emersa (1), conosciuti senza gas idrati (2), conosciuti con gas idrati (3), sottomarini (4). (5): possibili sedimenti derivanti da diapiri di fango. (da: Milkov, 2000).

Tale livello è generalmente formato da spesse successioni di sedimento fine poco consolidato, o comunque relativamente fluido, che presenta una densità minore rispetto alle rocce sovrastanti. Mediamente tali successioni si depositano in condizioni di rapida ed abbondante sedimentazione che non consente la completa espulsione dei fluidi interstiziali originari. Il forte carico litostatico generato dal materiale depositatosi sopra, oppure dalla sovrapposizione di elementi strutturali di tipo compressivo, dà luogo ad un incremento nella pressione tale da indurre la loro sovrappressione e l'inizio della migrazione dei fluidi.

Le condizioni geologiche sopra descritte sono fondamentali per la formazione dei vulcani di fango. Il vulcanismo di fango corrisponde essenzialmente alla risalita di sedimenti profondi come conseguenza dell'inversione di densità e delle forze di galleggiamento all'interno dei sedimenti profondi poco consolidati (Brown, 1990); inoltre, è strettamente legato alla sovrappressione dei fluidi interstiziali nei sedimenti profondi, dove quest'ultima supera in intensità la pressione litostatica delle rocce sovrastanti (Figura 2.8). I meccanismi attraverso i quali si genera un incremento di pressione tale da portare allo sviluppo di un vulcano di fango o di un diapiro sono molteplici e spesso agiscono in maniera simultanea. Il ruolo più

importante è svolto dall'aumento del carico tettonico, risultante dall'accorciamento laterale, dall'accrezione e dall'over-thrusting (Higgins e Saunders, 1974). Ugualmente importante è l'entità del carico sedimentario generato da elevati tassi di sedimentazione o da fenomeni franosi di diversa entità, soprattutto di tipo olistostromico.

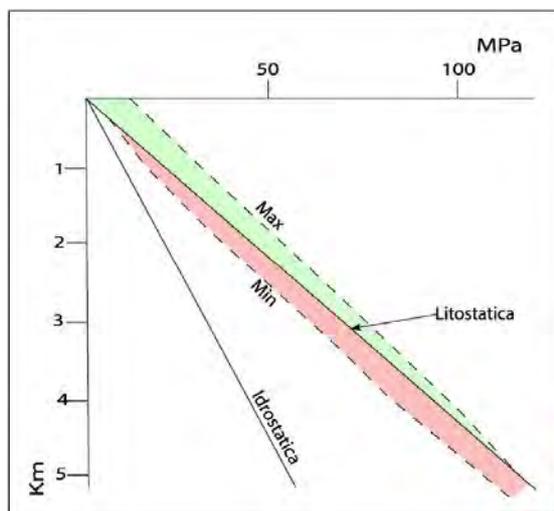


Figura 2.8 Limiti teorici massimo e minimo per la pressione totale del fango in un diapiro in risalita. Benchè non si abbiano dati finali certi, nelle regioni di accrezione dove è comune il diapirismo la pressione è presumibilmente sopra il livello litostatico. (da Brown, 1990).

Brown et al. (2001) hanno mostrato come la pressione possa essere incrementata anche dai fenomeni diagenetici legati alla deidratazione della componente pelitica, come per esempio la trasformazione della smectite in illite o della montmorillonite in illite. Un aspetto rilevante per le dinamiche dei fluidi in movimento è la formazione di idrocarburi. La loro genesi e i fenomeni di cracking delle frazioni più pesanti in composti più leggeri contribuiscono ad aumentare la pressione interstiziale all'interno dei sedimenti, e di conseguenza favoriscono la loro mobilizzazione.

Il gas disciolto nella *mud breccia* va incontro ad un aumento di volume con la progressiva diminuzione della pressione spostandosi verso i livelli più superficiali, esercitando una notevole influenza sui fluidi in risalita poiché ne diminuisce la densità, di conseguenza il loro movimento viene favorito. I meccanismi attraverso cui i sedimenti profondi migrano verso la superficie per formare i vulcani di fango non sono correlati esclusivamente con i processi sopra descritti, ovvero l'aumento del carico tettonico e sedimentario, l'inversione di densità e le elevate pressioni interstiziali di fluidi e gas all'interno della sequenza sedimentaria. Benchè molti di questi fattori siano fortemente interrelati e in linea generale presenti contemporaneamente in una zona soggetta alla formazione di vulcani di fango, la presenza di strutture anticlinali favorisce la migrazione dei fluidi e la formazione di un *reservoir* alla sua culminazione. Spesso in questi casi si osserva la presenza di fratturazioni minori o faglie estensionali che dislocano l'anticlinale costituendo vie preferenziali per la migrazione e la fuoriuscita dei fluidi in superficie a formare un vulcano di fango. La via più comune di migrazione dei fluidi e formazione dei vulcani di fango è proprio la risalita lungo faglie o fratture. In caso di lineamenti tettonici particolarmente importanti e profondi, questi possono

essere connessi direttamente con il livello sorgente dei fluidi, diventando di conseguenza un'importante via di migrazione per grandi volumi di *mud breccia*, che in questo caso avrà un alto contenuto in liquido e una bassa viscosità. La presenza di diapiri di fango può portare alla formazione di un vulcano di fango durante le fasi di risalita, poichè si osserva un aumento dello sforzo, che porta alla fratturazione dei livelli sovrastanti (Rensbergen et al., 1999). Talvolta, quando un diapiro raggiunge la superficie si assiste alla migrazione di *mud breccia* all'interno del corpo principale del diapiro con la conseguente emissione in superficie di materiale sufficiente a formare un vulcano di fango.

2.3 Possibili impatti del vulcanismo di fango

Il vulcanismo di fango e l'emissione spontanea di idrocarburi sono da lungo tempo oggetto di studio, sia per scopi legati alla pura investigazione scientifica del fenomeno, sia per la loro importanza in diversi settori legati alle attività umane. La loro presenza nei bacini sedimentari ricchi in idrocarburi è stata spesso sfruttata per caratterizzare la presenza di olio o gas in profondità (Trasher et al., 1994; Baylis et al., 1997; Traynor e Sladen, 1997), in tal modo avvantaggiando notevolmente l'esplorazione petrolifera. Tuttavia il vulcanismo di fango non ricopre solo ruoli che possono essere avere un vantaggio per la popolazione umana, ma rivestono anche una relativa importanza in quanto possono essere causa di disastri ambientali. I due aspetti sicuramente più rilevanti in questo ambito sono l'emissione improvvisa di grandi volumi di fango e il contributo al totale dei gas serra. La formazione repentina, e occasionalmente anche la presenza storica, di vulcani di fango in aree popolate può avere ricadute dannose sulle comunità che risiedono all'interno delle loro aree d'influenza. L'esempio più notevole di tale aspetto è rappresentato dal vulcano di fango di Lusi (Lumpur "mud" Sidoarjo), locato nel sub-distretto di Porong, a Java (Davies et al., 2007), il quale si è originato in modo repentino nel maggio del 2006. Durante i primi giorni di attività ha raggiunto dimensioni ragguardevoli (3,6 km² di superficie ricoperta) sommergendo sotto uno strato di 10 metri di fango alcuni villaggi e costringendo 11.000 persone alla fuga (Figura 2.9). Tali cifre ora sono nettamente maggiori, poiché coinvolge un'area di 7 Km² e 40.000 persone (Mazzini et al., 2009). L'origine di questo fenomeno è tuttora oggetto di investigazione scientifica.



Figura 2.9 Immagini del vulcano di fango di Lusi, Indonesia. a) periodo di elevata attività durante la costruzione di una barriera protettiva intorno al cratere. b) immagine dall'elicottero del vulcano e delle aree circostanti completamente ricoperte dal fango fuoriuscito. Da notare il pennacchio di vapore e la collocazione del pozzo di perforazione (da: Mazzini et al, 2007).

La prima delle due tesi principali, e contrapposte, che sono state proposte per spiegare la sua nascita vede come causa scatenante la perforazione di un pozzo per idrocarburi nelle immediate vicinanze, il quale avrebbe generato degli squilibri di pressione in profondità e portato alla fratturazione della successione sedimentaria che agiva come seal di un grande diapiro di fango sepolto sotto la superficie e alla conseguente eruzione del vulcano (Davies et al., 2008, 2010). La seconda ipotesi prevede il ruolo principale di un terremoto di magnitudine 6,3 che ha interessato la zona meridionale di Java due giorni prima della formazione del vulcano (U.S. Geological Survey, 2006). Questo terremoto, secondo la tesi sostenuta da Mazzini et al. (2007, 2009) sarebbe responsabile della riattivazione della struttura trascorrente di Watukosek e del

diapiro di fango, con il conseguente rilascio in superficie dei fluidi in sovrappressione. Un altro aspetto rilevante è legato all'attività di emissione dei fluidi, tra i quali è compreso il gas metano, durante le fasi di quiescenza dei vulcani di fango. Il suo rilascio in atmosfera può avere un impatto sul ciclo del carbonio ed è stato stimato che può contribuire con l'emissione di più di 6-9 Mt/anno (Etiope et al., 2004), un input simile a quello derivante dal rilascio dei gas idrati e dell'emissione dagli oceani (IPCC, 2001). Ne deriva quindi che i vulcani di fango devono essere considerati come una fonte attiva per il rilascio in atmosfera di gas serra, se si considera, in aggiunta, che nella sola Europa rappresentano la seconda zona sorgente dopo i terreni paludosi (Etiope et al., 2009). L'influenza esercitata dal rilascio di importanti volumi di metano dai vulcani di fango coinvolge anche le popolazioni animali e vegetali presenti, specialmente in ambiente sommerso. È stato dimostrato che una fase di particolare attività dei vulcani sottomarini nel Mar Caspio durante il Pliocene ha portato alla sovra saturazione di metano e alla intossicazione delle acque, con la conseguente estinzione di massa di molluschi

e pesci (Huseynov e Guliyev, 2004). Tale evento si è verificato recentemente durante gli anni 2000-2001 causando ingenti danni all'industria della pesca. Tuttavia, durante i periodi di normale attività i vulcani di fango contribuiscono all'apporto di elementi nutritivi nell'ambiente marino circostante, favorendo lo sviluppo di comunità microbiche e della fauna e flora; è stato documentato un aumento della biomassa e della densità del bentos nelle regioni dove sono presenti vulcani di fango rispetto a quelle dove questi sono assenti (Huseynov e Guliyev, 2004).

Capitolo III

Tettonica Neogenico-Quaternaria e diapirismo di fango nel Golfo di Squillace (Arco Calabro)

Premessa

Il lavoro riguardante questo capitolo è stato svolto nell'ambito di un progetto PRIN 2006 che ha visto la collaborazione dei dipartimenti di Scienze della Terra dell'Università di Bologna e dell'Università di Parma, oltre che dell'ISMAR-CNR di Bologna. All'interno del quadro generale del progetto, ogni singola unità operativa ha ricoperto un ruolo definito. In particolare, l'unità dell'Università di Bologna, di cui ho fatto parte, ha effettuato una caratterizzazione della stratigrafia all'interno dell'area indagata per mezzo dei pozzi esplorativi per la ricerca di idrocarburi e ha analizzato i rapporti tra tettonica, sedimentazione e migrazione di fluidi nella parte della successione neogenico-quaternaria. Insieme al gruppo di ricerca dell'unità di Bologna ho collaborato al lavoro svolto dall'Università di Parma per quanto riguarda anche l'interpretazione delle linee sismiche CROP (Crosta Profonda) riprocessate e delle linee industriali ENI settore F, avendo modo di integrare l'elaborazione dei dati e i risultati ottenuti. Questi ultimi sono stati illustrati nel seguente lavoro: Capozzi, R., et al., Neogene to Quaternary tectonics and mud diapirism in the Gulf of Squillace (Crotone- Spartivento Basin, Calabrian Arc, Italy), Marine and Petroleum Geology (2012), doi:10.1016/j.marpetgeo.2012.01.007.

3.1 Introduzione

L'evoluzione dell'area mediterranea è il risultato di complesse interazioni tra processi collisionali e una diffusa tettonica estensionale, aspetti controllati dalla lenta ed obliqua convergenza cenozoica tra le placche africana ed europea (Rosenbaum et al., 2002). Tale convergenza, accoppiata con la subduzione in direzione ovest delle litosfere Ionica e Adriatica, ha portato alla formazione di una vasta cintura orogenica peri-tirrenica, sviluppatasi a partire dal Neogene sino al presente, dall'Appennino settentrionale alla Sicilia (Gueguen et

al., 1998). L'Arco Calabro (AC) si trova nell'area centro-meridionale del Mediterraneo, e costituisce parte di tale cintura orogenica (Figura 3.1a).

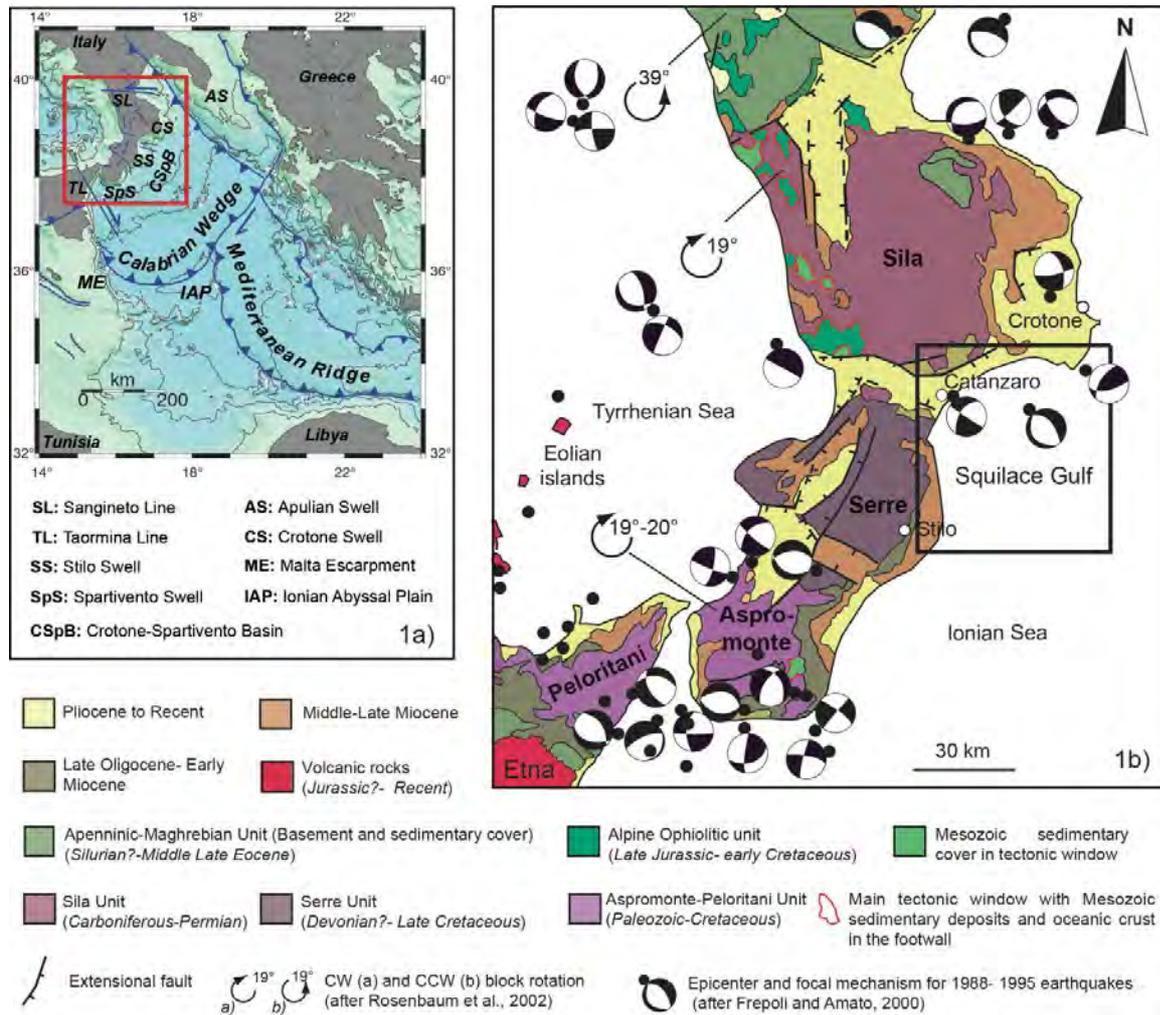


Figura 3.1 a) Carta geologica schematica dell'Arco Calabro e delle aree adiacenti. b) Assetto strutturale e tettonico della Regione Calabria con i piani meccanismi dei terremoti crostali minori ($2,5 < M_w < 4,4$) e le cinematiche di rotazione dei blocchi nel Neogene-Pleistocene. L'area di studio evidenziata nel riquadro è mostrata nel dettaglio in Figura 3.2

L'AC connette la catena appenninica a direzione NO-SE con la thrust belt delle Maghrebidi, orientate lungo un asse E-O (Patacca e Scandone, 2004), accomodando contemporaneamente a partire dal tardo Miocene la migrazione verso sudest del sistema di subduzione ionico (Faccenna et al., 2001, 2004). La zona sommersa più esterna dell'AC presenta uno spesso e ampio cuneo di accrezione sedimentaria che è causa della topografia irregolare del fondo marino nel bacino ionico, per una zona che si estende dalla Scarpata di Malta alla piattaforma Apula (Figura 3.1a). Inoltre, nella zona della piana abissale ionica si trova il fronte attivo (Polonia et al., 2010). Il cuneo di accrezione è formato da sedimenti appartenenti alla placca africana in subduzione che sono fortemente deformati e rimossi dalla spessa copertura sedimentaria bacinale (sino a 10 km di spessore) di età mesozoica e cenozoica; tali sedimenti

sono sovrapposti gli uni agli altri secondo faglie inverse a basso angolo (Cernobori et al., 1996; Chamot-Rooke et al., 2005; Torelli et al., 2007; Minelli e Faccenna, 2010).

L'AC è caratterizzato da un'alta e diffusa sismicità (Figura 3.1b), rendendolo una delle aree più interessanti per studi legati ai rischi di origine geologica. Durante l'ultima decade sono stati raccolti dati sia geologici che geofisici, nelle zone emerse e in quelle sommerse, per ottenere una migliore caratterizzazione dell'assetto strutturale di tutto l'arco, della sua cinematica e del potenziale sismico (Finetti, 2005; Jenny et al., 2006; Tansi et al., 2007; Cifelli et al., 2007; D'Agostino et al., 2008). Nonostante questo, l'interpretazione della struttura tettonica dell'AC mostra ancora alcune incertezze per quanto riguarda la cronologia e la distribuzione spaziale delle deformazioni recenti. Nelle aree sommerse dell'AC le deformazioni recenti e attuali sono comprovate dalla ricorrenza di terremoti e da lineamenti tettonici che interessano le successioni sino a profondità elevate. Un altro aspetto a sostegno di tale tesi è la presenza dei numerosi diapiri e vulcani di fango visibili sui profili sismici (Fasi et al., 2006; Praeg et al., 2009). Le strutture diapiriche più importanti sono state evidenziate e mappate all'interno del bacino di Crotone-Spartivento da Rossi and Sartori (1981) e da Barone et al. (1982), oltre che nella zona centrale del cuneo di accrezione (Morlotti et al., 1982). Tuttavia, tali lavori non hanno risolto pienamente gli interrogativi legati alla loro possibile natura allocinetica o se si tratti effettivamente di strutture legate al diapirismo di fango. Più recentemente Praeg et al. (2009) hanno documentato la presenza di alcuni diapiri e vulcani di fango nelle zone meridionali di Punta Stilo, nel Bacino di Spartivento e nelle zone più interne del cuneo di accrezione. La presenza di vulcanismo di fango, pockmarks e strutture che in qualche modo sono legate alla migrazione di sedimento fine e che sono correlabili con la fuoriuscita spontanea di fluidi sono state ampiamente documentate in altri contesti tettonici simili all'interno della regione del Mediterraneo e delle aree adiacenti, come nel Golfo di Cadice (tra gli altri: Gardner, 2001; Somoza et al., 2003; Leon et al., 2006) o nell'Eastern Mediterranean Ridge (Masclé et al., 1999; Kopf et al., 2003; Huguen et al., 2004). Recentemente sono state documentate strutture simili anche nel settore interno dell'AC, nel bacino di retroarco tirrenico (Gamberi e Rovere, 2010). Tali strutture sono molto comuni nei sistemi di subduzione attivi, a causa della convergenza tra le placche e l'iniziale accorciamento tettonico che induce e favorisce l'espulsione dell'acqua e dei fluidi dai sedimenti all'interno del cuneo di accrezione (Moore e Vrolijk, 1992). Le strutture tettoniche più comuni in tali contesti compressivi sono le faglie inverse, ma possono essere ugualmente presenti faglie normali e trascorrenti, costituendo degli efficienti meccanismi di migrazione per i fluidi dalle profondità sino alle zone superiori delle successioni presenti. Lo

scopo di questo studio è l'analisi, per mezzo di un approccio integrato tra la geologia e la geofisica, dell'assetto geologico, delle dinamiche sedimentarie e delle possibili deformazioni ancora attive che sono legate e sono responsabili della messa in posto dei diapiri di fango all'interno dell'area analizzata. Verrà posta un'attenzione particolare nell'identificazione dei meccanismi di migrazione dei fluidi in un settore dell'AC, il Golfo di Squillace, dove le strutture diapiriche e di emissione sono ben sviluppate e associate con una spessa sedimentazione neogenico-quadernaria.

3.2 Contesto geologico regionale

L'evoluzione geodinamica dell'Arco Calabro durante il Neogene e il Quaternario è strettamente correlata con la subduzione della litosfera oceanica mesozoica lungo una profonda e stretta zona di Benioff che si immerge dal Mar Ionio al di sotto del bacino del Mar Tirreno meridionale (Malinverno e Ryan, 1986; Faccenna et al., 2001,2004; Sartori, 2003; Rosenbaum e Lister, 2004). Il consumo della litosfera fu accompagnato dal ritiro del *trench* del margine ionico e dalla contemporanea apertura, a partire dal Tortoniano sino al presente, del bacino di retroarco del Tirreno, a sua volta responsabile per la migrazione verso sudest dei terreni Calabro-Peloritani e la loro inclusione all'interno della catena Appenninico-Maghrebide. La collisione diacrona della catena Appenninico-Maghrebide con l'avampaese apulo a nord e con il blocco pelagico a sud ha generato la forma arcuata del settore centrale dell'Arco Calabro, per mezzo sia della rotazione in senso orario della Sicilia e della Calabria che della rotazione anti-oraria dell'Appennino meridionale sino al Pliocene inferiore, come dimostrato dai risultati di studi dettagliati sul paleomagnetismo della zona (Rosenbaum et al., 2002; Cifelli et al., 2007; Mattei et al., 2007). Dati geologici e geofisici recenti hanno evidenziato come l'Arco Calabro attuale sia caratterizzato da una intensa frammentazione crostale, con la formazione di blocchi separati e distinti, circondati da sistemi di faglie trascorrenti ed estensionali (Figura 3.1b) (Van Dijk et al., 2000; Rosenbaum et al., 2002; Del Ben et al., 2007). Gvirtzman e Nur (2001) suggeriscono inoltre che le dinamiche evolutive dell'Arco Calabro siano state guidate e fortemente condizionate nel corso dell'ultimo milione di anni da un forte up-lift, che ha raggiunto valori massimi pari a circa 1 mm/anno.

Le unità Calabro-Peloritane che affiorano in Calabria e nella Sicilia nord-orientale (Figura 3.1b) sono comunemente considerate un frammento della catena alpina che si è sovrapposto al di sopra delle sequenze sedimentarie triassiche e medio mioceniche appartenenti alla catena appenninico-maghrebide. I complessi Calabro-Peloritani sono delimitati nei loro confini nord e sud da faglie trascorrenti maggiori: la Linea del Sanginetto, una trascorrente sinistra, e la Linea di Taormina, una trascorrente destra, entrambe attive a partire dal Tortoniano (Amodio

Morelli et al., 1976; Rosenbaum and Lister, 2004) (Figura 3.1a). Sono costituiti dalla sovrapposizione di falde di rocce metamorfiche, che comprendono anche grandi elementi del basamento cristallino ercinico con alcuni residui locali della copertura mesozoico-cenozoica, sovrapposti nella Calabria settentrionale alle unità ofiolitiche del Cretaceo – tardo Oligocene (Amodio Morelli et al., 1976; Bonardi et al., 2001; Rossetti et al., 2004).

Lungo il lato ionico della catena orogenica si colloca il nucleo di una regione di accrezione in cui si trova il Bacino di Crotona-Spartivento, che si allunga in direzione NE-SO comprendendo principalmente le zone di scarpata continentale del Mar Ionio (Figura 3.1a). Questa struttura, che rappresenta il bacino di avanzamento del cuneo di accrezione ionico, affiora parzialmente nell'area di Crotona e nelle pianure costiere sud-occidentali (Cavazza et al., 1997; Zecchin et al., 2004). Il riempimento sedimentario al suo interno ha iniziato a depositarsi a partire dal Miocene medio-superiore (Rossi and Sartori, 1981), tuttavia alcuni autori considerano anteriore l'inizio di tale attività, portandola al tardo Oligocene (Figura 3.1b) (Cavazza et al., 1997; Bonardi et al., 2001).

L'area indagata in questo lavoro, il Golfo di Squillace, è compresa nella regione di avanzamento del margine centrale ionico e appartiene al sistema bacinale del Bacino di Crotona-Spartivento (Figura 3.1 a-b). Il Golfo di Squillace è compreso tra il promontorio di Punta Stilo e il margine meridionale della zona emersa del Bacino di Crotona, approfondendosi radialmente dalla linea di costa attraverso una serie di strette piattaforme, scarpate, canyon e ridges sino a una gentile scarpata che si inabissa a profondità superiori ai 1500 metri (Figura 3.2).

La struttura più importante che si trova all'interno del Golfo di Squillace è una depressione con direzione ovest-est e che si colloca nella zona centrale del golfo. Tale morfologia è dovuta a una depressione strutturale che presenta fianchi molto ripidi e accentuati, delimitata a nord e a sud da sistemi di faglie normali; può essere considerata la prosecuzione offshore del bacino plio-quadernario di Catanzaro (Figura 3.1b) e la sua evoluzione tettonica può essere collegata con il sistema trascorrente sinistro presente nell'area (Del Ben et al., 2008; Tansi et al., 2007). Il settore analizzato è caratterizzato da morfologie del fondo marino recenti, come frane e scivolamenti, che coinvolgono le sequenze del Pliocene-Quadernario nella zona di scarpata continentale (Artoni et al., 2009; Oppo et al., 2009). Inoltre, sono presenti alcuni complessi sistemi di canyon che incidono il fondale e connettono la stretta zona di piattaforma con l'asse più profondo del Bacino di Crotona-Spartivento (Figura 3.2).

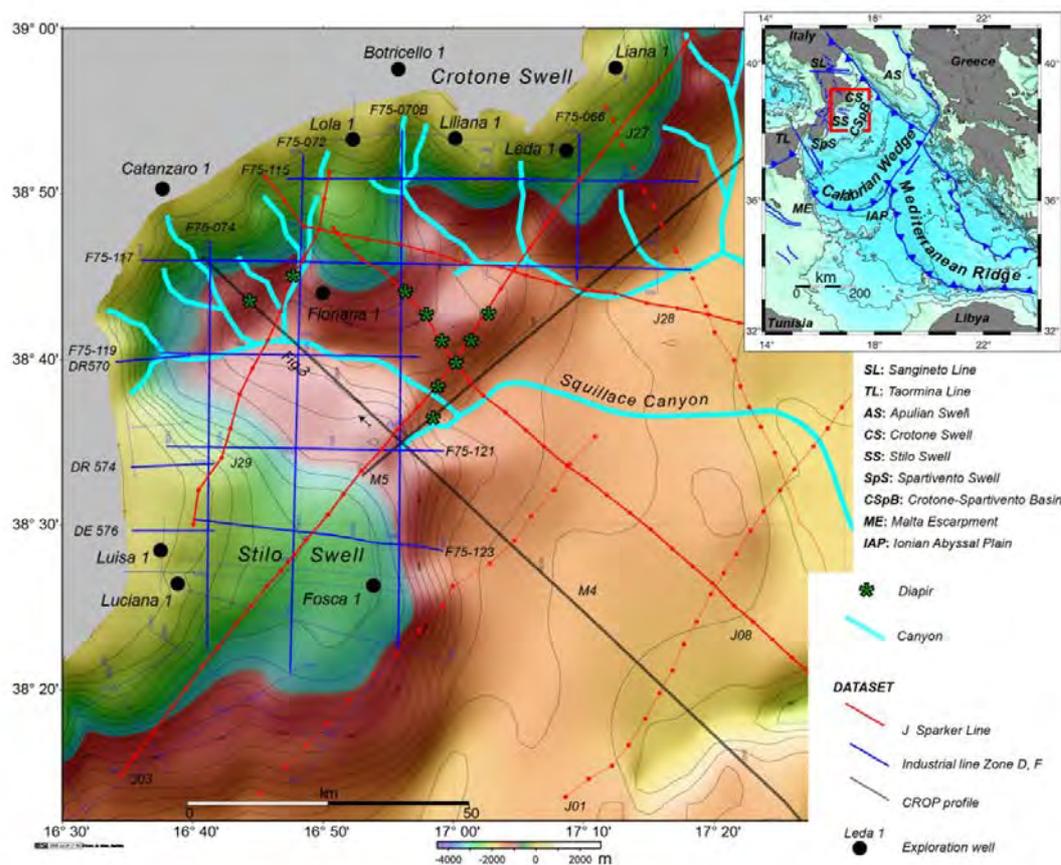


Figura 3.2 Carta morfo-batimetrica dell’area di studio (GEBCO Data) con indicati il dataset regionale di sismica a riflessione, i pozzi profondi utilizzati per la calibrazione e le strutture diapiriche presenti nel Golfo di Squillace.

3.3 Materiali e metodi

I risultati presentati in questo lavoro sono basati sull’interpretazione di un data set composto principalmente da linee sismiche sia single che multi-channel che sono state acquisite nel Golfo di Squillace durante gli ultimi 40 anni, calibrate per mezzo dei profili di pozzi esplorativi per la ricerca di idrocarburi (Figura 3.3). Localmente l’interpretazione di tali linee è stata integrata da sezioni geologiche delle zone di affioramento ampiamente esposte lungo la costa ionica della Calabria (Cavazza et al., 1997).

I dati disponibili comprendono: 1) 10 logs di pozzi e 370 chilometri di linee sismiche multichannel a rifrazione delle zone offshore italiane D e F, acquisite prevalentemente dall’Ente Nazionale Idrocarburi (ENI S.p.A.) nel corso dei due decenni tra il 1970 e il 1980; 2) due profili sismici ad alta penetrazione appartenenti al data set del progetto CROP (Scrocca et al., 2003; Finetti, 2005) che sono stati recentemente riprocessati al Marine Geodynamics Department del IFM-Geomar (Kiel) (Torelli et al., in preparazione) e solo in parte utilizzati in questo lavoro; 3) una rete regionale di profili sismici sparker (30 KJ) a media risoluzione

acquisiti dall'IGM-CNR tra gli anni 1971 e 1973 con il R/V Bannok (CNR Italia) (Rossi e Sartori, 1981) e messi a disposizione dal CNR nell'ambito dello studio portato avanti nel Progetto PRIN 2006. L'analisi di questo data set permette di definire i processi di mobilitazione dei sedimenti che avvengono in quest'area tettonicamente attiva e ha fornito importanti ridefinizioni e nuovi elementi sulle deformazioni più superficiali e l'evoluzione neogenico-quadernaria della regione di avanarco del Golfo di Squillace per tutta l'estensione della successione sedimentaria dal fondo marino sino al basamento, nonché sulla struttura profonda dell'area indagata (Artoni et al., 2008; Oppo et al., 2009; Lorenzini, 2010).

3.4 Stratigrafia neogenico-quadernaria nel Golfo di Squillace

Lo studio per questa parte del lavoro di dottorato ha previsto in primo luogo l'analisi dei profili dei pozzi presenti all'interno del Golfo di Squillace (Figura 3.3) per ottenere una corretta identificazione degli elementi riscontrabili nelle linee sismiche interpretate. La correlazione stratigrafica, con direzione circa sud-nord, dei pozzi esplorativi analizzati per questo studio conferma la variazione degli spessori delle successioni a partire dal Miocene sino al Recente spostandosi all'interno dell'area del Golfo di Squillace. Le unità più antiche che sono state perforate dai pozzi sono datate al Miocene medio. Queste giacciono su differenti substrati, quali il top del basamento metamorfico (pozzi Luciana, Luisa, Catanzaro, Lola) o al di sopra delle unità carbonatiche del Mesozoico (pozzo Liliana). Sono presenti unità arenitiche e conglomeratiche caratteristiche di un ambiente di acqua bassa di età serravalliana e tortoniana, che passano a successioni più spesse dominate da argille e marne tortoniane (Formazione di Ponda) spostandosi sia verso le parti meno profonde della successione che verso le zone più esterne del golfo. In particolare il massimo spessore della successione serravalliano-tortoniana si ha nel pozzo Luisa. Si nota come quest'ultimo sia collocato nella zona del promontorio di Punta Stilo più prossima alla costa, e con il progressivo spostamento verso zone più esterne (pozzi Luciana e Luisa) non si assista ad un andamento o a una variazione regolari del suo spessore, che raggiunge un minimo in Luciana. Tale fatto è dovuto alla presenza di un alto di basamento che testimonia la possibilità di ampie variazioni nella successione stratigrafica anche in zone limitrofe. I cambiamenti negli spessori sono stati correlati principalmente con le fasi di sealing e ricoprimento seguite alla messa in posto delle unità componenti i vari blocchi di basamento dell'Arco Calabro (Bonardi et al., 2001 e referenze all'interno). Non è possibile determinare l'andamento degli spessori nella zona meridionale del promontorio di Crotone, in quanto solo nei pozzi Lola e Liliana

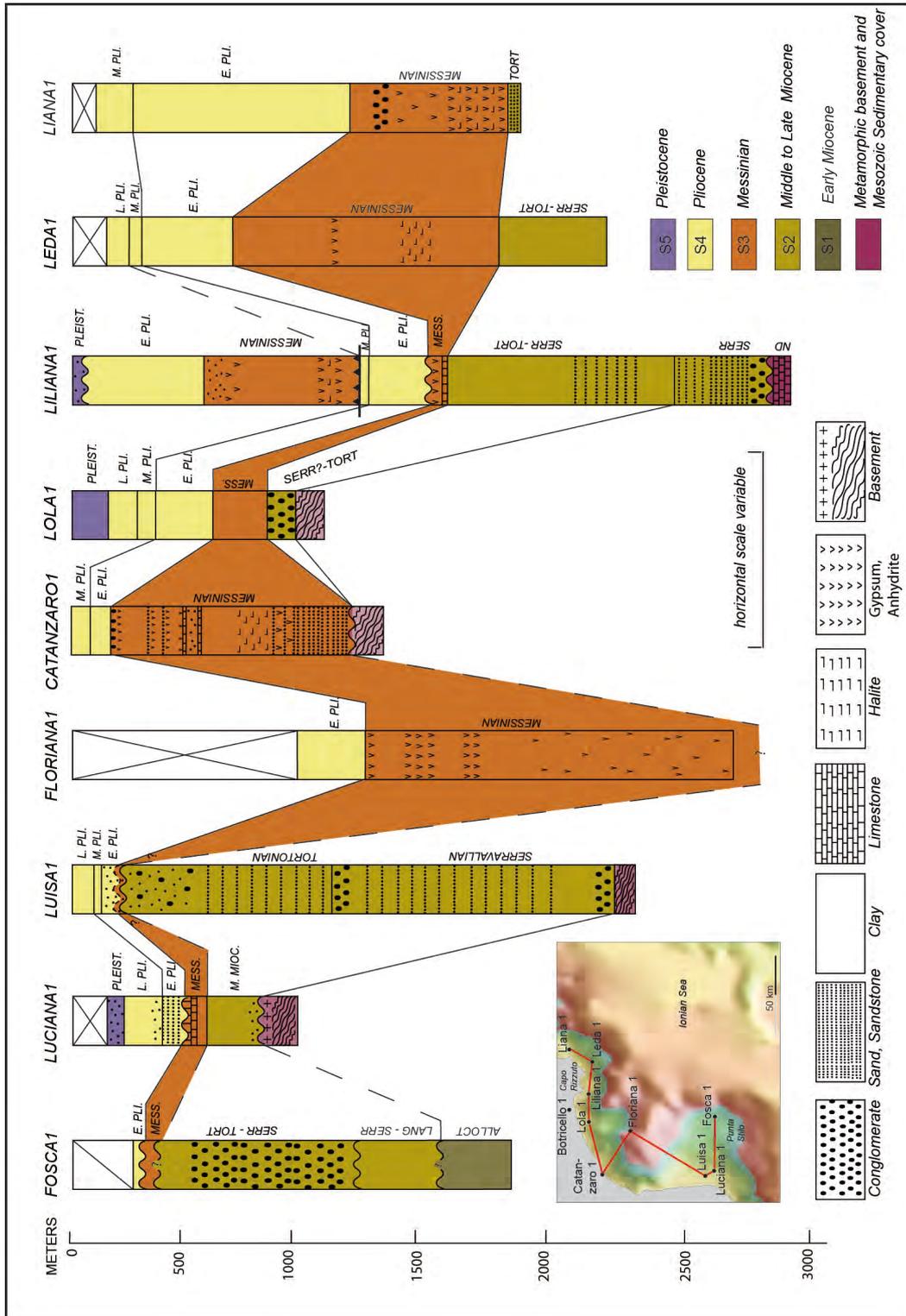


Figura 3.3 Correlazione stratigrafica di nove pozzi compresi tra Punta Stilo e il Promontorio di Crotona. Per la discussione vedi il testo.

la perforazione ha interessato il basamento sottostante la successione. Tuttavia, anche in questo caso i due pozzi citati si collocano a breve distanza reciproca e mettono in evidenza un importante divario nella potenza delle successioni considerate. In generale, la successione appartenente al Miocene medio-superiore mostra un generale inspessimento in direzione est, oltre che repentini e significativi cambiamenti in spessore secondo una direzione nord-sud. Tale evidenza appare particolarmente chiara comparando i pozzi Luisa e Luciana; inoltre, questi cambiamenti possono essere osservati nei profili sismici (Figure 3.5-3.7).

L'andamento della successione dal Messiniano al Pleistocene è più articolato attraverso l'intera area analizzata. Il Messiniano nella zona meridionale del Golfo di Squillace (pozzi Fosca e Luciana) è formato da unità argillose nelle quali sono intercalati livelli carbonatici (Luciana), e nelle quali la presenza di fossili è molto scarsa. Inoltre, lo spessore complessivo difficilmente raggiunge i 100 metri, evidenziando il promontorio di Punta Stilo come l'area con il minor spessore di Messiniano all'interno di tutto il golfo. In questa zona è particolarmente evidente come la parte superiore della successione messiniana presenti una marcata discordanza che fa supporre, in accordo con i dati in letteratura, una sua emersione e concomitante erosione in tale periodo. Nell'area a nord del golfo è presente una unità non fossilifera a prevalenza argillosa con intercalazioni di gesso, anidrite e alite (pozzi Lola, Liliana, Leda e Liana). La presenza di evaporiti si riscontra prevalentemente nei pozzi più orientali (Liana e Leda) e in quello occidentale (Catanzaro), dove localmente domina l'alite. Nella parte centrale del Golfo di Squillace il pozzo Floriana, al contrario, mostra la successione di età messiniana più spessa di tutto il bacino (il pozzo non raggiunge la sua base) prevalentemente argillosa e all'interno della quale si trovano orizzonti di areniti gessose e anidriti, per spessori che variano dai 30 metri ai 150 metri, che sono intervallati da livelli di argilla e nei quali la presenza di alite è molto scarsa. All'interno del Golfo di Squillace, quindi, sembra che il Messiniano si inspessisca spostandosi dal promontorio di Punta Stilo verso quello di Crotona, con un massimo nella zona centrale. La distribuzione areale e le caratteristiche sedimentologiche dei depositi messiniani suggeriscono pertanto che all'epoca il bacino fosse abbastanza articolato e che vi agisse un controllo di tipo tettonico, come verrà evidenziato in seguito dall'interpretazione dei profili sismici (Figure 3.5-3.7). Le correlazioni stratigrafiche evidenziano inoltre che la sua articolazione morfologica è ancora presente durante il Pliocene e il Pleistocene, periodi durante i quali depositi silicoclastici di acqua bassa e profonda ricoprono in discordanza le unità più vecchie (Figure 3.3-3.6) (per esempio vedi Rossi e Sartori, 1981). Anche in questo caso si evidenzia la tendenza ad un inspessimento della successione pliocenica nelle aree del promontorio di Crotona. La

progradazione dei depositi deltizi durante il Pleistocene, che ha avuto luogo durante il sollevamento della Calabria, evidenzia zone di erosione locale delle successioni Plioceniche in concomitanza con la formazione dei terrazzi marini costieri (Zecchin et al., 2009).

Sulla base dei dati ricavati dall'analisi stratigrafica dei pozzi è stato individuato sui profili sismici, come mostrato in Figura 3.4, che il riempimento neogenico-quadernario del bacino di Squillace è composto da cinque sequenze deposizionali limitate da quattro unconformities principali chiaramente identificabili in tutta l'area indagata.

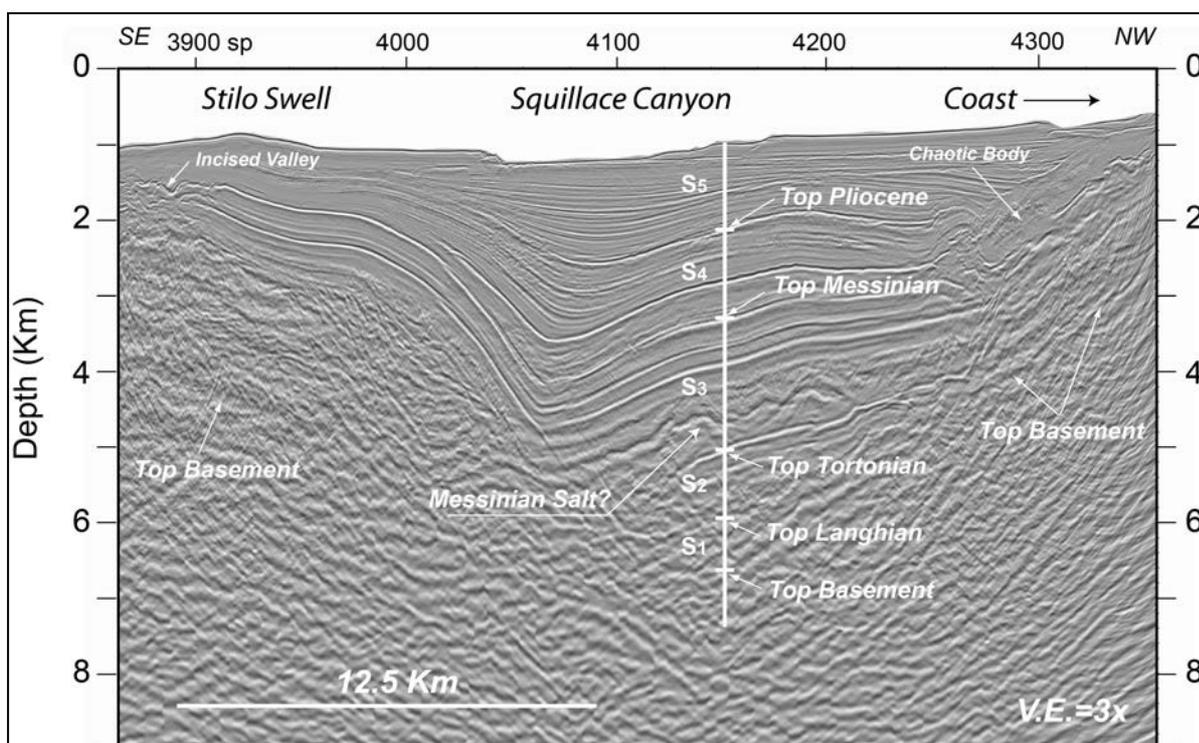


Figura 3.4 Particolare della linea CROP M4 che attraversa il centro del bacino all'interno dell'area oggetto di indagine in direzione NO-SE. Sono state identificate cinque sequenze deposizionali (S1-S5) delimitate da quattro unconformities per mezzo dei dati di pozzo e della stratigrafia di campagna. Queste sigillano un basamento acustico fortemente deformato e tagliato nel suo lato nord-occidentale da numerose faglie estensionali. Nella parte basale della sequenza messiniana (S3) è presente una significativa deformazione dovuta a piegamenti e può essere interpretata come l'espressione sismica della presenza di intervalli di sale non perforati dal pozzo Floriana 1 (Fig. 3.4). Per la localizzazione vedere la Fig. 3.2.

L'intera successione sedimentaria si inspessisce rapidamente dai margini del bacino verso il depocentro, dove raggiunge uno spessore massimo di circa 5,6 km, giacendo in discordanza su un basamento acustico fortemente deformato che è caratterizzato dall'impilamento delle unità tettoniche Calabre e Maghrebidi (Artoni et al., 2008). Le sequenze inferiori (S1 e S2 in Figura 3.4) sono generalmente non riflettive e scarsamente stratificate, mentre quelle superiori (S3, S4, S5) sono ben stratificate e formate da gruppi di riflessioni con amplitudini sia basse che molto alte e un continuità generalmente buona. Le sequenze S3, S4 e S5 rappresentano la

deposizione durante episodi controllati dalla tettonica di sprofondamento del bacino. Le unconformities regionali, definibili grazie alla presenza di onlap e troncature erosive, possono essere correlate con la parte sommitale delle unità stratigrafiche esposte lungo la costa ionica della Calabria meridionale, all'interno di una spessa successione sedimentaria chattiano-quadernaria che ricopre il basamento cristallino calabro (Cavazza et al., 1997; Bonardi et al., 2001). Questo contesto stratigrafico identifica le sequenze S1 e S2, che sono poco definite nei pozzi esplorativi (Figura 3.3), come equivalenti rispettivamente alla Formazione chattiano-langhiana di Capo d'Orlando e alla "unnamed unit" serravalliano-tortoniana. La sequenza messiniana (S3) raggiunge spessori anche di 2000 metri nel depocentro del bacino e mostra una marcata distinzione tra una unità superiore ben stratificata e una unità inferiore scarsamente stratificata e molto deformata, le quali sono separate da una unconformity. Il pattern acustico del Messiniano inferiore potrebbe suggerire la presenza di sale all'interno delle porzioni profonde del bacino, sebbene la presenza di alite sia stata documentata solamente in alcuni pozzi in corrispondenza del promontorio di Crotona (Figura 3.3).

3.5 Geologia del Golfo di Squillace ricavata dall'analisi integrata dei dati profondi

L'interpretazione dei profili sismici combinata con la correlazione stratigrafica dei pozzi presenti nell'area del Golfo di Squillace ha permesso di ottenere una caratterizzazione più dettagliata e completa dell'evoluzione tettonica e stratigrafica miocenica e recente dell'area indagata. Il data set comprende diverse tipologie di profili sismici, che spaziano da due linee CROP ad alta penetrazione e comprendono un grigliato di diverse linee sismiche esplorative acquisite da ENI, oltre che alcuni profili sparker appartenenti al data-base dell'ISMAR-CNR. La diversa tipologia di dato sismico ha permesso di indagare con un sufficiente dettaglio risolutivo la successione sedimentaria e il substrato che interessano il Golfo di Squillace, ottenendo una buona identificazione dei processi sia tettonici che sedimentari presenti, grazie alla loro interpretazione congiunta e comparata. In particolare tale approccio riveste un ruolo chiave nella caratterizzazione delle strutture diapiriche. In questa tesi vengono prima presentati i risultati ottenuti con le linee sismiche ad alta penetrazione e solo successivamente saranno analizzate quelle che permettono una migliore definizione dei processi superficiali che interessano le successioni recenti. Tale decisione è finalizzata ad ottenere un quadro globale delle situazioni strutturali e sedimentarie che governano l'intero Golfo di Squillace, le quali

sono i principali controlli che agiscono sul comportamento delle zone superiori della successione e di conseguenza, dei diapiri di fango.

3.5.1 Profili sismici CROP

Le due linee sismiche CROP analizzate (Figura 3.5) sono parte di un dataset più ampio di linee ad alta penetrazione. I profili sismici analizzati in questo lavoro sono stati riprocessati per consentire una migliore definizione delle geometrie e degli orizzonti sismici rispetto al dato originario (Torelli et al. 2007). La loro interpretazione è stata di fondamentale importanza per la definizione dell'assetto tettonico e sedimentario profondo, in particolare per la definizione dei fattori scatenanti e di controllo dei diapiri di fango presenti nel Golfo di Squillace. Tale lavoro ha permesso di riconoscere la presenza di un Arco Calabro pre-Messiniano in posizione più interna rispetto all'attuale, il quale è stato riarrangiato dalla riattivazione dei fronti di deformazione e da faglie trascorrenti in concomitanza con la formazione di un arco esterno post-Messiniano (Del Ben et al., 2008). Nell'area indagata in questo lavoro l'Arco Calabro interno è costituito dalla sovrapposizione di importanti unità tettoniche che generalmente presentano una vergenza sudest. Le unità superiori del basamento dell'Arco Calabro sono sovrastate in discordanza dalle successioni sedimentarie post-orogeniche, che vanno dall'oligocene sino al Recente (Rossi e Sartori, 1981), come osservato inoltre negli affioramenti di età analoga (Vai, 1992; Cavazza et al., 1997; Bonardi et al., 2001).

Nel profilo CROP M4 (Figura 3.5a) sono visibili al di sotto della nappe di basamento calabro una serie di thrusts embricati sovrapposti ed est-vergenti che appartengono al prisma di accrezione Appenninico-Maghrebide e che deformano le unità dal Paleogene al Miocene (Artoni et al., 2008; Bonardi et al., 2001; Van Dijk et al., 2001). La mappatura profonda delle Unità Alpino-Calabre e Appenninico-Maghrebidi conferma sia la loro orientazione in direzione NNE-SSO sia che l'impilamento tettonico fu completato almeno nel tardo Miocene. Inoltre, le linee sismiche ad alta penetrazione CROP M4 e M5 permettono di definire l'architettura stratigrafica all'interno del Golfo di Squillace raggiunta a partire dal tardo Miocene. Questa sequenza sedimentaria superiore raggiunge lo spessore massimo di 5,6 chilometri nel centro del bacino, come mostrato in figura 3.4, per poi approfondirsi gradualmente verso i suoi margini. Il suo confine nord-ovest è bordato da faglie normali radicate in profondità che immergono verso sudest, come mostrato nel profilo M4, e che attraversano l'intera successione sino a raggiungere la superficie del fondo mare. Lo stesso profilo mostra che il sistema di faglie di nordest agisce anche come via di migrazione

principale per la risalita di una vasta struttura diapirica (Figura 3.4), della quale si può determinare il punto di origine solo grazie a questo profilo. Tale struttura è verosimilmente alimentata da fluidi e fango che migrano da livelli sorgente all'interno dei sedimenti messiniani, ma non si può escludere che almeno in parte potrebbero essere più profondi poiché gli orizzonti messiniani si assottigliano lateralmente non sembrano in grado di fornire da soli un sufficiente apporto sedimentario per una struttura di tali dimensioni.

Inoltre, la geometria della sequenza, che è tagliata in direzione nordovest-sudest dalla linea CROP M5 (Figura 3.5b), mostra un deciso controllo strutturale sull'accumulo dei sedimenti dovuto alla presenza di faglie normali radicate in profondità, orientate

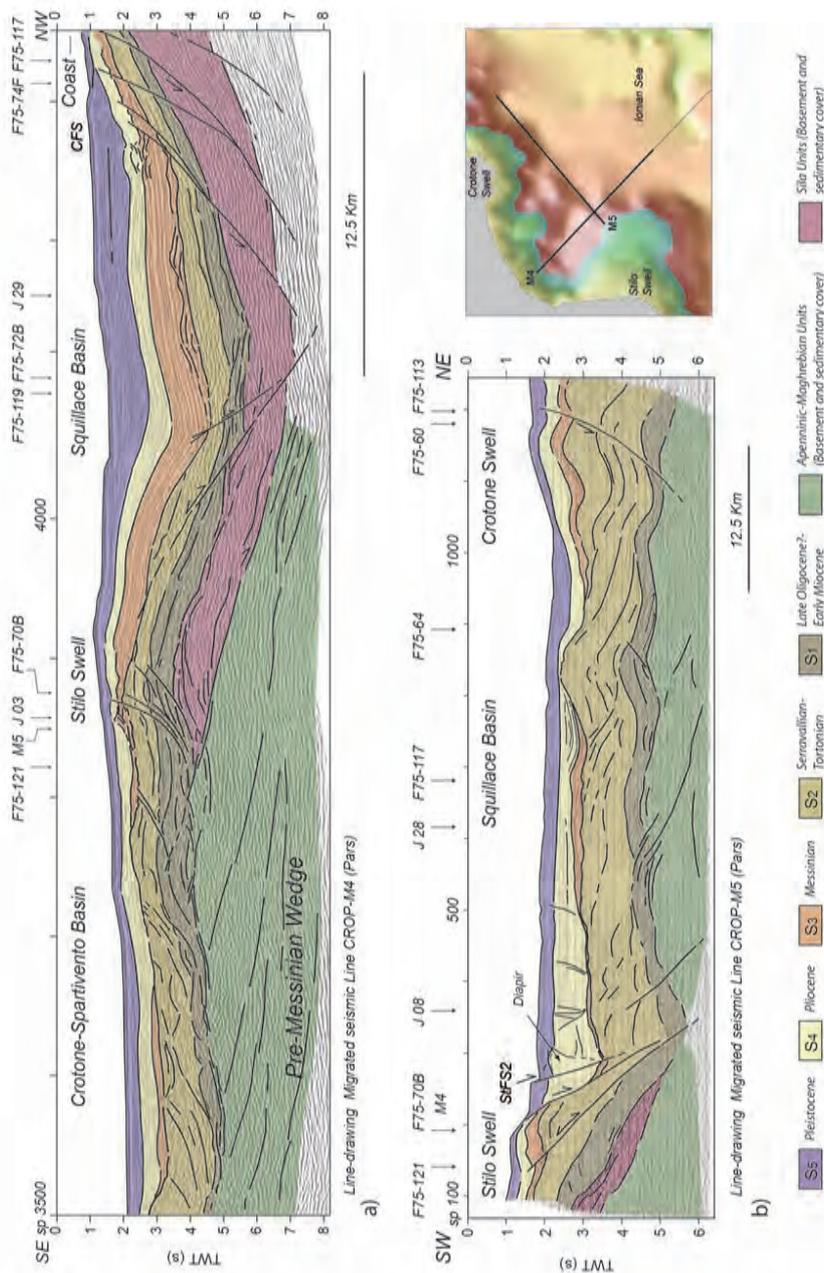


Figura 3.5 Interpretazione delle linee sismiche migrate CROP a) M4 e b) M5. Sopra la pila delle unità tettoniche Calabre e Maghrebidi la linea M4 (a) mostra la geometria e il massimo accumulo della successione messiniana e la linea M5 (b) mostra la migrazione progressiva del depocentro pliocenico verso le aree esterne del Bacino di Squillace. Sono inoltre evidenziati i diapiri di fango all'interno delle successioni del Messiniano e del Pliocene. Si può osservare un riaccorciamento medio-tardo pliocenico nel lato NE della linea M5. CFS: Coastal Fault System, StFS2: Stilo Fault System 2

in direzione NNO-SSE e che immergono verso ENE. Il profilo M5 mostra che un gruppo di tre faglie estensionali, che si immergono sino alla profondità di circa 7,5 chilometri, danno luogo a una geometria del fondo marino a gradoni la quale, a sua volta, permette l'aumento dell'accomodation space durante la deposizione del periodo plio-pleistocenico. Quest'ultima successione raggiunge uno spessore di circa 3 km ed è andata incontro a un progressivo, sebbene di lieve entità, spostamento del depocentro verso SE in tempi successivi al Messiniano. Di conseguenza questi profili sismici registrano l'evoluzione e la nuova attivazione di un sistema di faglie più meridionale che taglia il confine esterno del bacino di Squillace, dove la successione messiniana si assottiglia rapidamente ed è sovrastata dai più spessi sedimenti plio-pleistocenici, come evidenziato nell'intero Bacino di Crotona-Spartivento da Rossi e Sartori (1981).

3.5.2 Profili sismici esplorativi dell'area F

Una migliore definizione dell'assetto geologico è stata ottenuta con l'interpretazione dei profili industriali a maggior risoluzione e minor penetrazione dell'area F all'interno del Golfo di Squillace (Figure 3.6 e 3.7), dove lavori recenti hanno evidenziato che il sistema di faglie ESE-ONO che borda il prolungamento offshore della depressione di Catanzaro potrebbe avere una componente di movimento trascorrente (Artoni et al., 2008; Del Ben et al., 2008).

Come evidenziato in precedenza, nelle zone marine prospicienti i promontori di Capo Rizzuto e Punta Stilo il Golfo di Squillace è delimitato rispettivamente dai promontori orientati est-ovest di Crotona e Stilo, i quali fanno parte dei complessi metamorfici Alpini dei massicci delle Serre e della Sila (per esempio: Bonardi et al., 2001). L'analisi e la calibrazione dei profili sismici ha rivelato che il bacino di Squillace è una depressione circondata da faglie e soggetta a subsidenza (Figure 3.3-3.7); un primo gruppo di faglie principali può essere osservato nel settore settentrionale dei profili con andamento N-S, i quali permettono di seguire lo sviluppo del bacino parallelamente alla linea di costa, che è orientata in direzione SO-NE. La progressiva evoluzione di questo sistema di faglie immergenti a SE (Figure 3.6-3.8) può essere identificata nei profili orientati E-O, che si dispongono in modo circa trasversale ai lineamenti mappati (Figura 3.8). Tali lineamenti tettonici sembrano essere di primaria importanza per il riarrangiamento, probabilmente ancora attivo, dell'assetto

morfologico-strutturale del Golfo di Squillace per mezzo di una propagazione retrograda verso le zone superiori della scarpata continentale (Figure 3.6a-b e 3.7b-c). Inoltre, questo assetto è responsabile sia per l'erosione verso costa operata dalle testate dei canyons sia per gli importanti processi gravitativi che si riscontrano nelle zone di piattaforma e scarpata (Figura 3.6c).

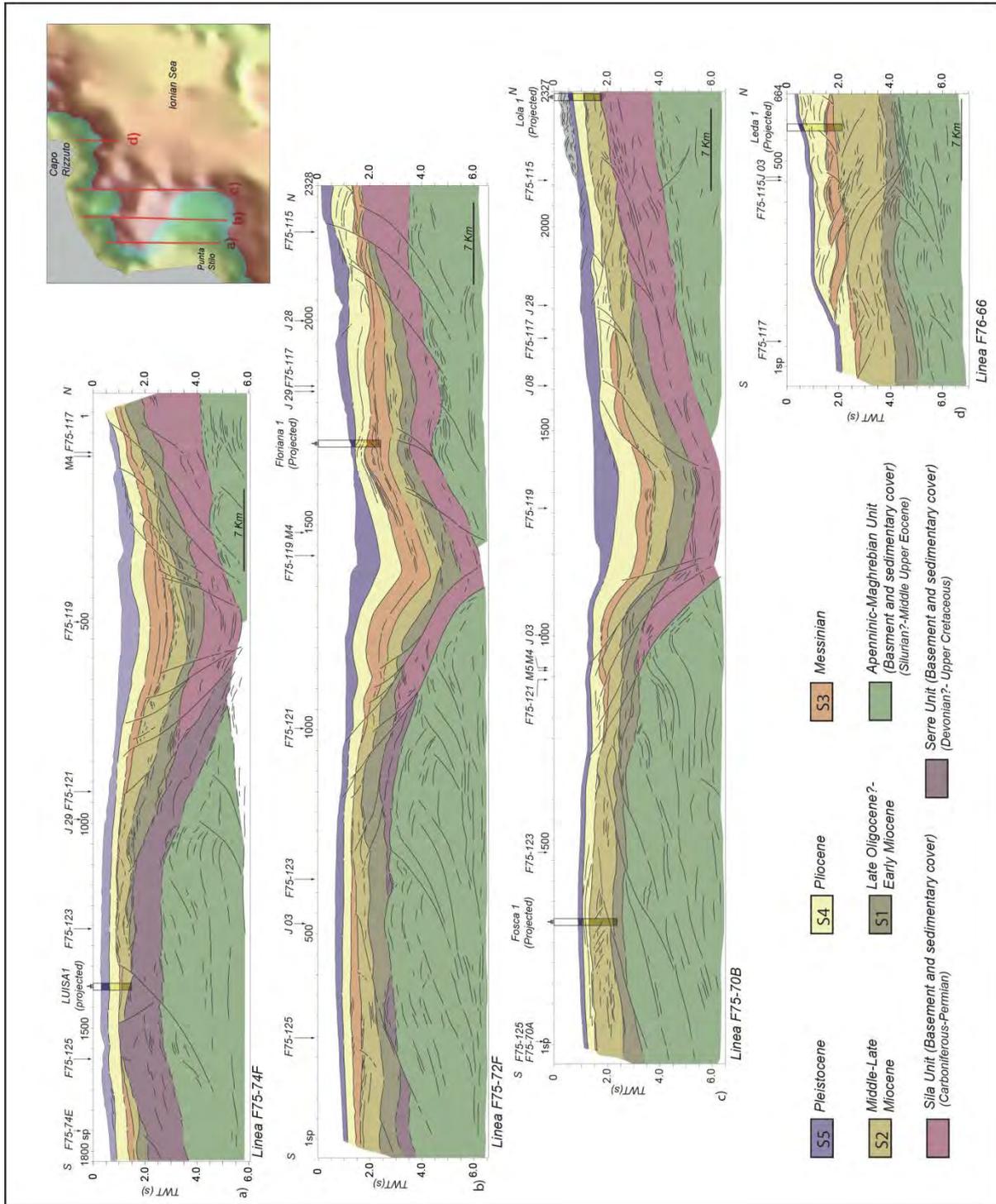


Figura 3.6 Interpretazione delle linee industriali con andamento N-S appartenenti all'Area F (Vedi Fig. 3.2 per la localizzazione), che mostra l'evoluzione strutturale dei principali sistemi di faglie

normali che hanno portato alla formazione del Bacino di Squillace tardo miocenico-quaternario. È presente inoltre una articolata tettonica compressiva nel Promontorio di Crotona.

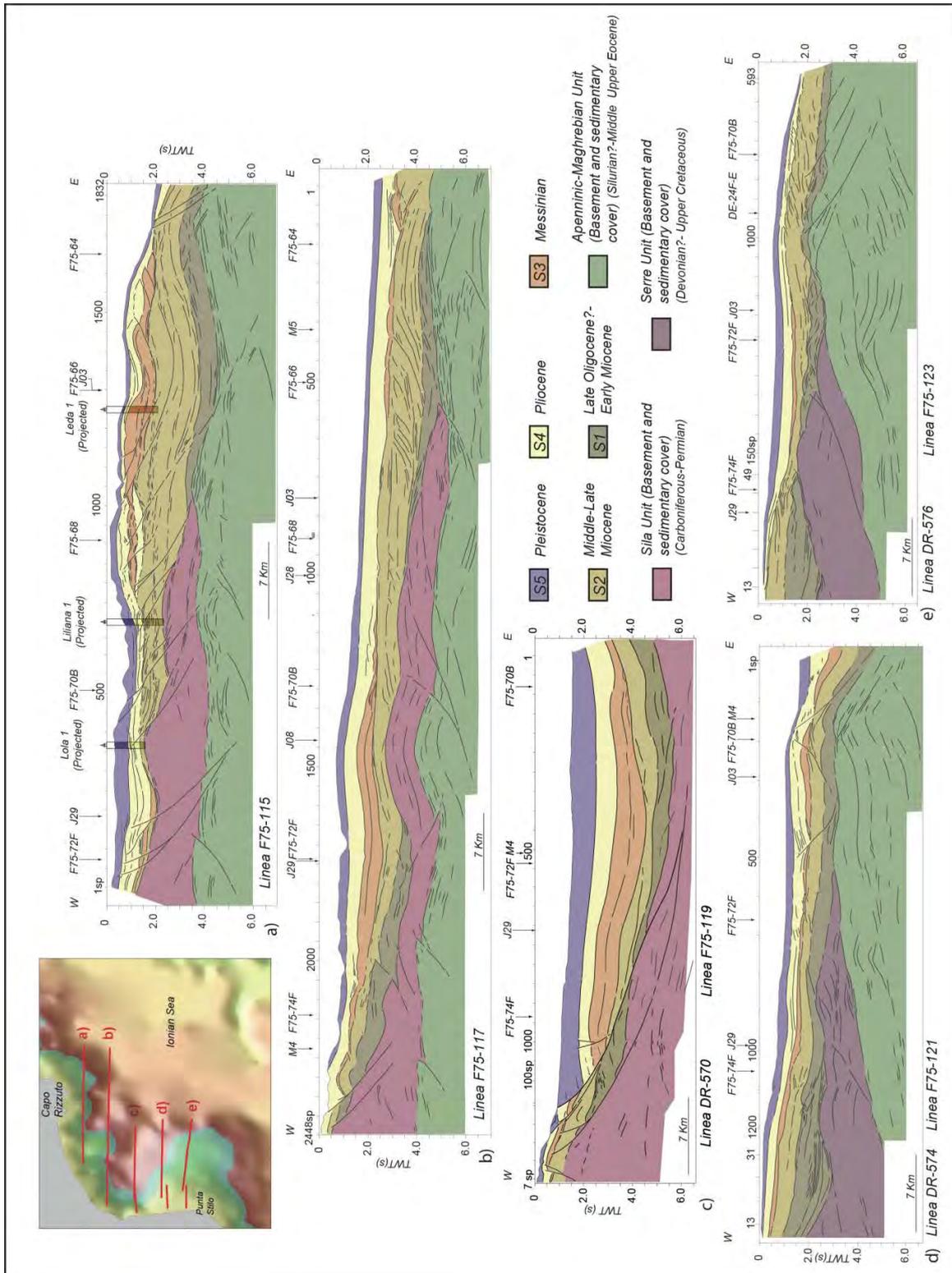


Figura 3.7 Interpretazione delle linee industriali con andamento E-O appartenenti all'Area F (Vedi Fig. 3.2 per la localizzazione), che mostra l'evoluzione strutturale del sistema di faglie normali responsabile per la geometria variabile e lo spessore dei sedimenti verso il margine esterno del bacino. Da notare lo spostamento del depocentro verso est durante il Plio-Pleistocene.

Un secondo importante sistema di faglie orientato in direzione ONO-ESE si localizza lungo il fianco nord del promontorio di Punta Stilo, immergendosi verso NE. L'individuazione sui profili del basamento metamorfico (Figura 3.6) consente di determinare come quest'ultimo sistema di faglie arrangi in estensione il confine tettonico tra le unità della Sila e delle Serre. I due sistemi di faglie appena evidenziati si uniscono in profondità dando luogo a una geometria di tipo graben, mentre in carta sembrano intersecarsi con un angolo di circa 90° a nord del promontorio di Punta Stilo (Figura 3.8). Inoltre, mostrano sia un'estensione in direzione ONO-ESE che la genesi dell'estensione radiale responsabile per la vasta depressione del Golfo di Squillace. Nella zona centrale del bacino i sistemi di faglie interpretati attraversano principalmente le unità più profonde e non raggiungono la superficie del fondo mare. L'attività estensionale delle faglie ha portato, in primo luogo, alla formazione di un depocentro messiniano alimentato da grandi quantità di sedimenti, e successivamente ad un suo spostamento minore verso est durante il periodo plio-pleistocenico, come suggerito da Rossi e Sartori (1981) (Figure 3.6-3.10).

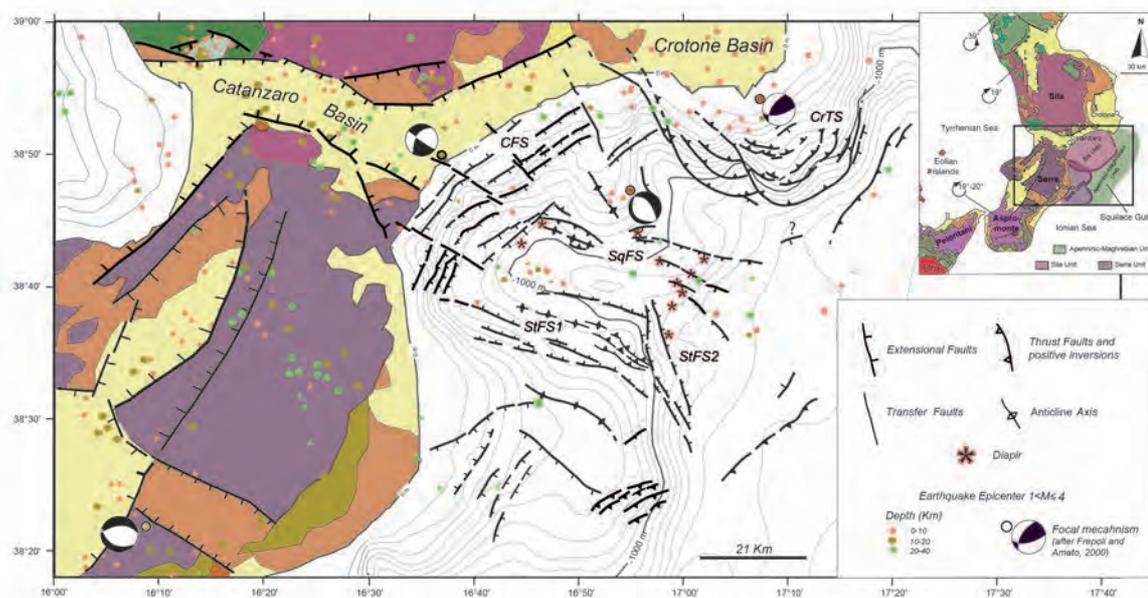


Figura 3.8 Mappa strutturale dell'area di Squillace che mostra l'interpretazione dell'evoluzione spazio-temporale dei lineamenti tettonici che bordano il bacino. È riportata l'attività sismica crostale di minore entità con i rispettivi meccanismi focali. Nel dettaglio sono mostrate le relazioni più profonde tra i thrusts appenninico maghrebidi e le Unità delle Serre e della Sila.

Diversamente, la successione del medio-tardo Miocene mostra cambiamenti meno significativi negli spessori attraverso il bacino e al di sopra degli alti strutturali che lo confinano (Figure 3.6 e 3.7). La vecchia geometria del bacino può essere meglio interpretata se vista come la copertura delle strutture compressive associate all'accrescimento delle Unità

Calabre nel prisma pre-messiniano e sopra i thrusts embricati Appenninico-Maghrebidi, prima della formazione del bacino di avanarco di Crotone-Spartivento (Figura 3.7). È possibile identificare alcune strutture anticlinaliche che deformano la successione sedimentaria medio miocenica e recente lungo il margine meridionale del bacino di Squillace (Figure 3.6b-c). È importante notare che quest'area non è stata soggetta ad una inversione tettonica positiva localizzata, ma che tali strutture possono essere verosimilmente interpretate come anticlinali di roll-over associate a importanti processi estensionali, nonostante nelle aree settentrionali del bacino ci siano decise evidenze di eventi compressivi. Tuttavia, tali eventi compressivi sono limitati alla zona del promontorio di Crotone, dove a partire dal Messiniano si è formato un bacino di thrust-top, successivamente deformato durante il Pliocene inferiore a causa di un thrust arcuato che ha come livello di scollamento i depositi del Miocene superiore (Figure 3.5b, 3.6d, 3.7a, 3.8). Quest'ultima deformazione è coeva con una fase estensionale pliocenica registrata nella zona interna a nordovest del bacino di Crotone.

Il quadro generale del bacino di Squillace che risulta da queste considerazioni appare, quindi, dominato da una tettonica di tipo estensionale che è verosimilmente correlata con la rotazione antioraria a scala regionale dei blocchi negli Appennini meridionali e con il movimento in senso orario della Sicilia. Tali rotazioni sono la conseguenza dell'accorciamento crostale durante il rapido roll-back della litosfera oceanica ionica e dello spostamento della tettonica estensionale dal Mar Tirreno settentrionale a quello meridionale durante il periodo che va dal Miocene al Pliocene inferiore (Rosenbaum et al., 2002). In corrispondenza del confine SE del bacino di Squillace il sistema di faglie con andamento ONO-ESE è interrotto dal sistema estensionale con direzione NNO-SSE che è stato individuato nella linea CROP M5 (Figure 3.5b, 3.7d). Quest'ultimo è formato da faglie radicate in profondità che portano come conseguenza principale la formazione di un secondo profondo depocentro pliocenico in posizione più esterna, che può essere meglio visualizzato nei profili ad alta risoluzione.

3.5.3 Profili sismici ad alta risoluzione “J”

L'interpretazione del data-set di profili sismici a maggior risoluzione (Linee sparker “J”, ISMAR-CNR, 1971-75) consente di chiarificare ulteriormente l'evoluzione plio-pleistocenica dell'area e come questa si relazioni con le deformazioni tettoniche preesistenti. Le condizioni createsi durante tale periodo sono di fondamentale importanza per capire appieno le dinamiche di migrazione dei fluidi profondi e la loro risalita verso i livelli più superficiali per mezzo di strutture diapiriche.

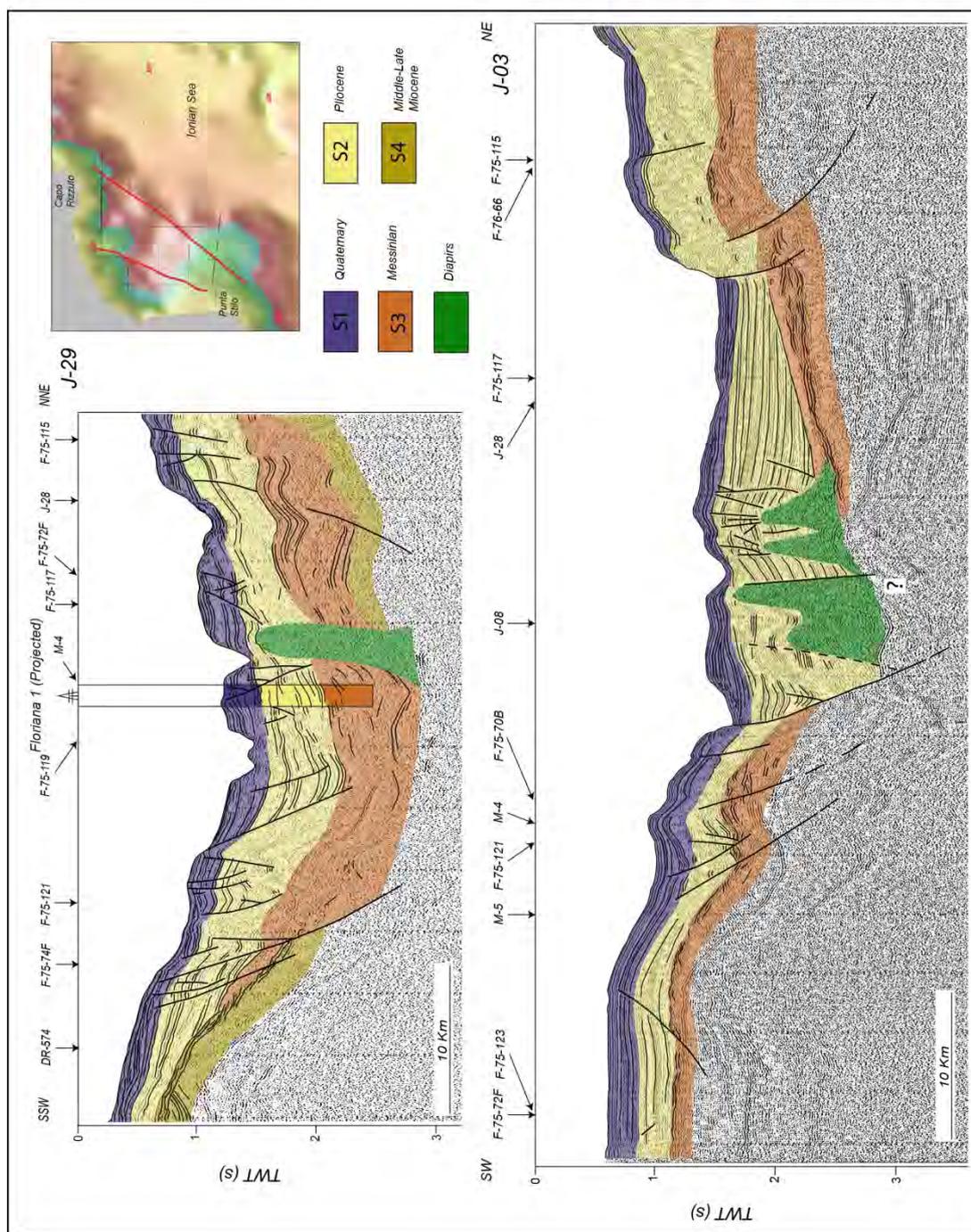


Figura 3.9 Interpretazione dei profili sparker a più alta risoluzione J-29 e J-03. Il margine nord del Promontorio di Punta Stilo è dissecato da faglie normali con andamento ONO-ESE che raggiungono il fondo marino. La linea J-29, più interna, mostra il massimo spessore dei sedimenti del Messiniano, mentre nella linea J-03, più esterna, sono ben sviluppati i diapiri di fango presenti in corrispondenza del massimo spessore dei sedimenti pliocenici.

Questi profili hanno generalmente una penetrazione del segnale sismico limitata ai primi 2 secondi (Two Way Travel Time), che corrispondono grossolanamente alla parte sommitale della successione del Miocene superiore. In questo lavoro viene presentata l'interpretazione dei profili J29 e J03 (orientati in direzione circa SO-NE) (Figura 3.9) e dei profili J08 e J28

(orientati NO-SE) (Figura 3.10). La zona nord del promontorio di Punta Stilo è caratterizzata dalla presenza di una chiara unconformity (SSO della linea sismica J29, Figura) dovuta all'innalzamento e alla conseguente erosione della successione tardo miocenica nelle zone più interne del promontorio, come era già stato ipotizzato con l'analisi stratigrafica del profili di pozzo. Successivamente tale discordanza erosiva è stata ricoperta dai sedimenti pliocenici. La datazione di tale superficie evidenzia un'età corrispondente al Pliocene inferiore (zona a *G. puncticulata*), come ricavato dalla stratigrafia dei pozzi Luisa e Luciana e può essere identificata come la principale unconformity all'interno della successione pliocenica, riconoscibile in tutto il bacino di Crotona-Spartivento (Rossi e Sartori, 1981; Praeg et al., 2009). Il limite nord del promontorio di Punta Stilo è disseccato da faglie normali con andamento ONO-ESE che raggiungono il fondo mare, come evidenziato precedentemente dall'analisi dei profili sismici industriali. Tali faglie sono localizzate in corrispondenza di un rapido assottigliamento della successione messiniana al di sopra del medio-tardo Miocene (Profilo M5) e dove l'inversione tettonica è probabilmente favorita dalla debolezza meccanica generata dalla presenza in profondità di strutture compressive e transpressive più antiche che coinvolgono le unità di basamento e la copertura sedimentaria associata. Le geometrie di accumulo dei sedimenti all'interno del bacino durante il Messiniano appaiono essere il risultato delle fasi iniziali di attività di questo sistema di faglie, come mostrato in precedenza (Figure 3.6 e 3.7). Nella porzione centrale del bacino gli spessori maggiori del Messiniano possono essere documentati da più di 1000 metri di sedimenti clastici con al loro interno intercalazioni di gesso risedimentato e anidriti e da circa 300 metri di gesso cristallino visibile nella zona basale del pozzo Floriana, che potrebbe essere responsabile per le deformazioni plastiche minori evidenziate nelle figure 3.3 e 3.11 nonostante la mancanza di aliti. La successione plio-pleistocenica mostra spessori più omogenei lungo il profilo J29, ma si nota comunque un progressivo inspessimento verso est, come interpretato nel profilo J03. Nelle aree più esterne del Golfo di Squillace, infatti, lo spostamento del depocentro del bacino può essere chiaramente visualizzato comparando la mappatura delle isopache ricostruite per il Messiniano (Figura 3.12a) e il Plio-Pleistocene (Figura 3.12b).

Come già evidenziato nell'interpretazione delle linee CROP, l'attività del sistema principale di faglie normali, che è radicato in profondità e disloca la successione sedimentaria sino alle unità di basamento lungo una direzione NNO-SSE, è responsabile per l'accumulo asimmetrico dei sedimenti sull'hanging wall e per lo sviluppo del depocentro plio-pleistocenico in una zona differente rispetto a quello messiniano. Lungo il lato NO del bacino,

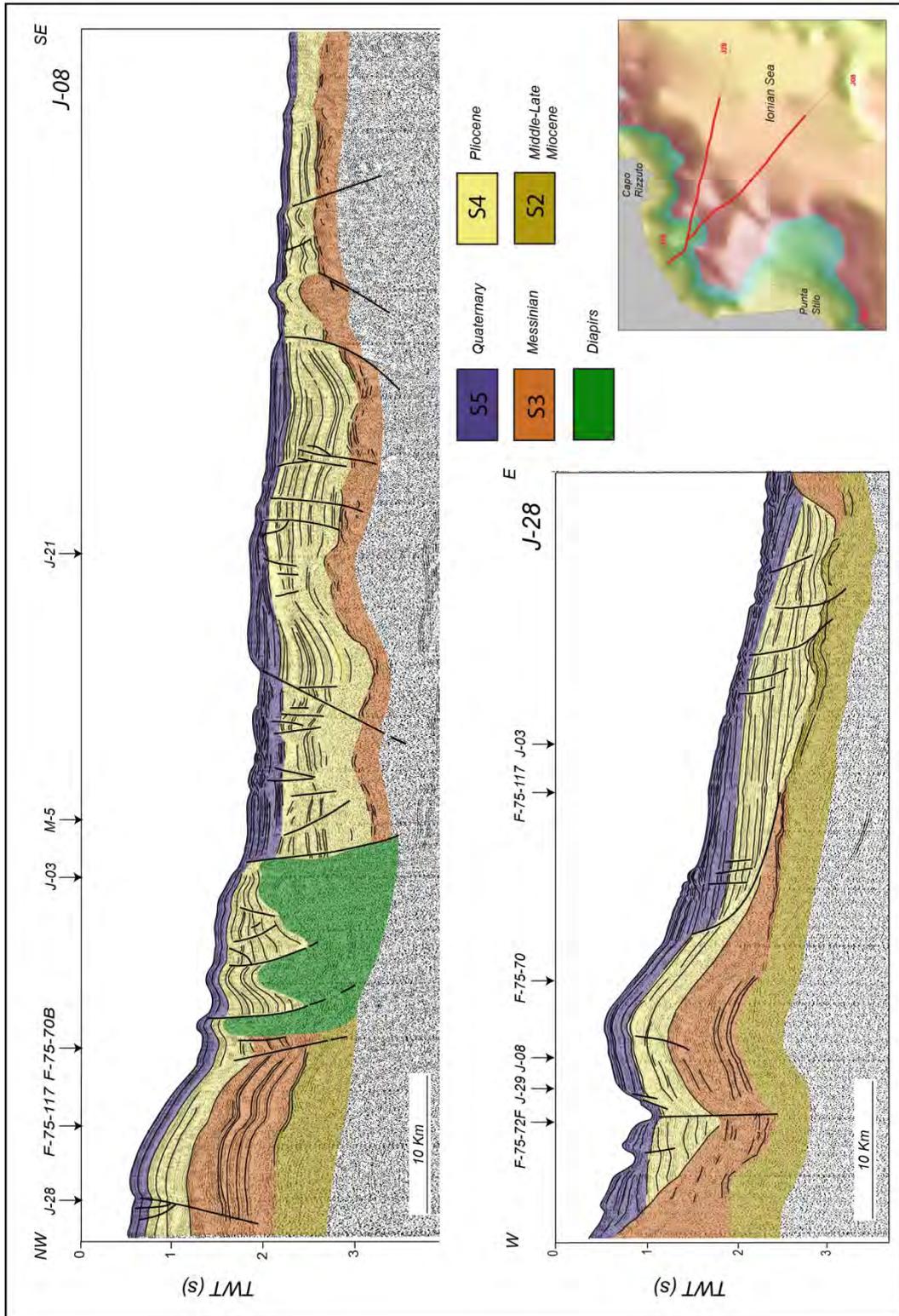


Figura 3.10 Interpretazione dei profili sparker a più alta risoluzione J-08 e J-28. Da notare come il Bacino di Squillace sia confinato da un sistema coniugato di faglie normali. Il sistema interno di faglie SO-NE si sviluppa progressivamente nelle zone di scarpata, verso la piattaforma continentale. I diapiri di fango, ben sviluppati nella zona inferiore della scarpata, sono associati alla propagazione delle faglie normali e al massimo spessore della successione plio-pleistocenica. La loro risalita aumenta la deformazione più superficiale e costituisce la causa dei processi gravitativi osservabili.

d'altro canto, i profili J29, J08 e J28 permettono di definire più precisamente gli effetti dei sistemi di faglie SO-NE all'interno delle successioni sedimentarie più superficiali. Uno dei riscontri principali circa la propagazione dei lineamenti tettonici sino alla superficie è l'evidente influenza che questi esercitano sulla localizzazione dei canyons profondi (Figure 3.9 e 3.10). Infatti, come precedentemente messo in evidenza nella discussione delle linee industriali, tali deformazioni sono radicate in profondità e coinvolgono zone della scarpata progressivamente più vicine alla piattaforma continentale.

Una caratteristica della zona centrale del bacino di Squillace che è chiaramente evidenziabile nei profili sismici sparker è la presenza di una risposta caotica nel segnale sismico e in alcune circostanze di orizzonti non riflettivi. Queste evidenze supportano l'interpretazione di strutture legate alla migrazione di fluidi profondi e alla formazione di diapiri di fango che attraversano l'intera successione Pliocenica. I diapiri di fango si sviluppano principalmente nelle zone prossime al massimo spessore dei sedimenti pliocenici (profili J03 e J08) coinvolgendo circa 1 secondo (TWTT) della sequenza sedimentaria. La formazione dei vulcani di fango è dovuta principalmente alle condizioni di sovrappressione derivanti dal carico differenziale sui sedimenti sotto-consolidati inferiori, le quali hanno innescato la migrazione dei fluidi e del fango associato verso gli orizzonti superiori, in direzione delle aree con un carico litostatico progressivamente minore. I diapiri di fango che deformano i sedimenti più giovani, e in alcuni casi anche il fondo mare, si originano principalmente da livelli fangosi pre-messiniani, come evidenziato anche nel contesto deformato del Mediterraneo (Camerlenghi e Pini, 2009) e nel lato tirrenico dell'Arco Calabro (Gamberi e Rovere, 2010). Nel Golfo di Squillace, il contributo alla formazione dei diapiri derivante principalmente dalla successione messiniana può essere escluso laddove i diapiri sono presenti in corrispondenza degli spessori minimi del Messiniano (Figura 3.12a). Tuttavia, nella zona centrale del bacino la spessa successione silicoclastica messiniana può contribuire come zona sorgente del fango. Dall'interpretazione delle zone più esterne del profilo J08, la geometria generale mostra che il bacino di Squillace è confinato da un sistema di faglie normali coniugate (come ampiamente evidenziato anche in Rossi and Sartori, 1981): lo sviluppo dei diapiri di fango avviene nelle zone più profonde della scarpata continentale ed è strettamente associato alla propagazione delle faglie distensionali e al massimo spessore della successione plio-pleistocenica. La distribuzione dei diapiri di fango rispetto agli spessori dei sedimenti del Messiniano e del Plio-Pleistocene evidenzia inoltre che questi sono più concentrati in coincidenza della minima presenza di sedimenti messiniani (Figura 3.12a), come già evidenziato dalla linea M5. Dall'interpretazione dei profili sismici emerge

chiaramente una stretta correlazione tra il diapirismo di fango e la presenza delle faglie distensionali; infatti queste ultime agiscono sempre come confine laterale per la risalita dei diapiri, e i diapiri a loro volta sono responsabili dell'ulteriore aumento della deformazione superficiale attraverso la propagazione per idrofratturazione di faglie secondarie al di sopra di essi. Nella figura 3.11 si evidenzia l'effettiva interazione tra l'attività delle faglie normali e l'innesco dei processi gravitativi osservabili.

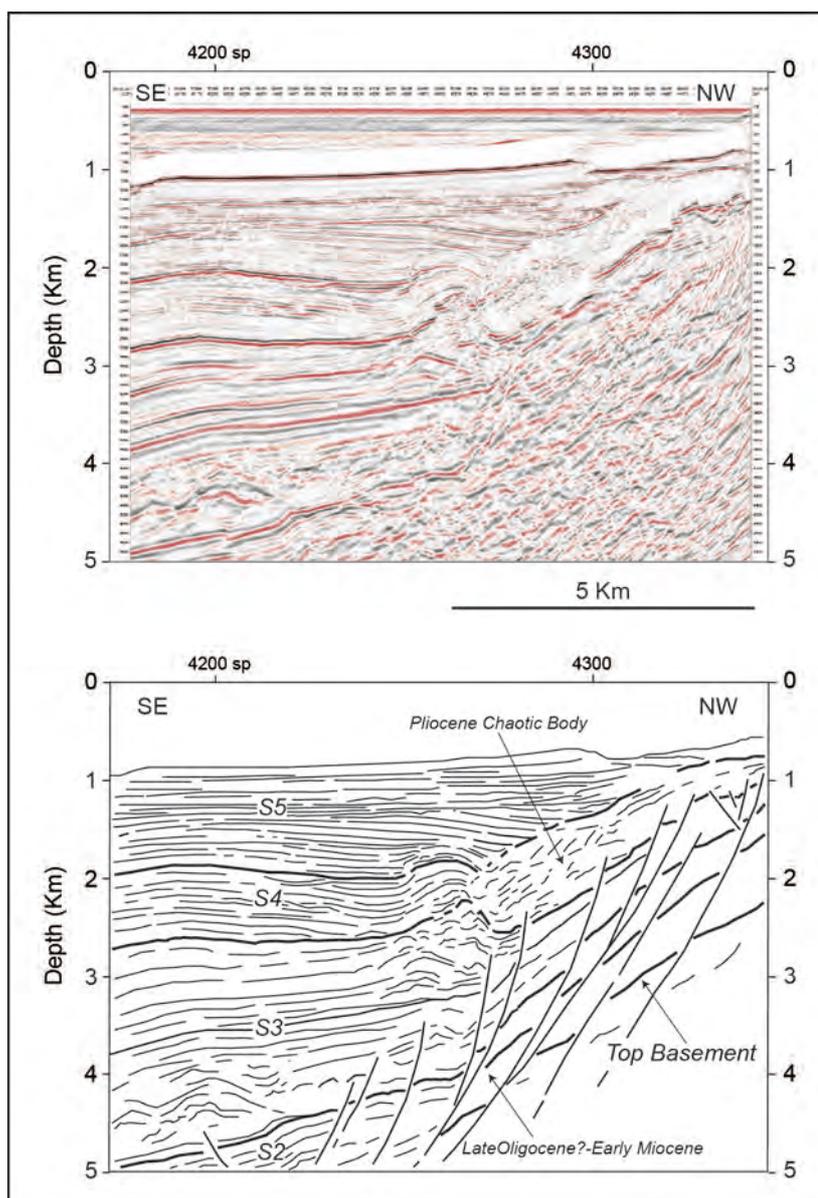


Figura 3.11 Dettaglio del settore nord-occidentale del profilo M4; mostra lo sviluppo di un olistostroma. Per la localizzazione vedi la Fig. 3.3.

Una chiara espressione di questi processi è la generazione dei corpi caotici che sono visibili nel lato nord del profilo CROP M4. La diffusa instabilità della scarpata continentale, dove il segnale sismico di tipo caotico è interpretato come formante corpi di frana e olistostromi, è chiaramente visibile anche negli orizzonti superiori della scarpata inferiore nel profilo J08,

aspetto già evidenziato in Rossi and Sartori (1981). Questi appaiono svilupparsi con una propagazione retrograda verso la piattaforma continentale. La presenza di processi gravitativi superficiali anche nella scarpata medio-superiore (profilo J28) evidenzia il ruolo dell'attuale propagazione delle faglie estensionali in questa direzione.

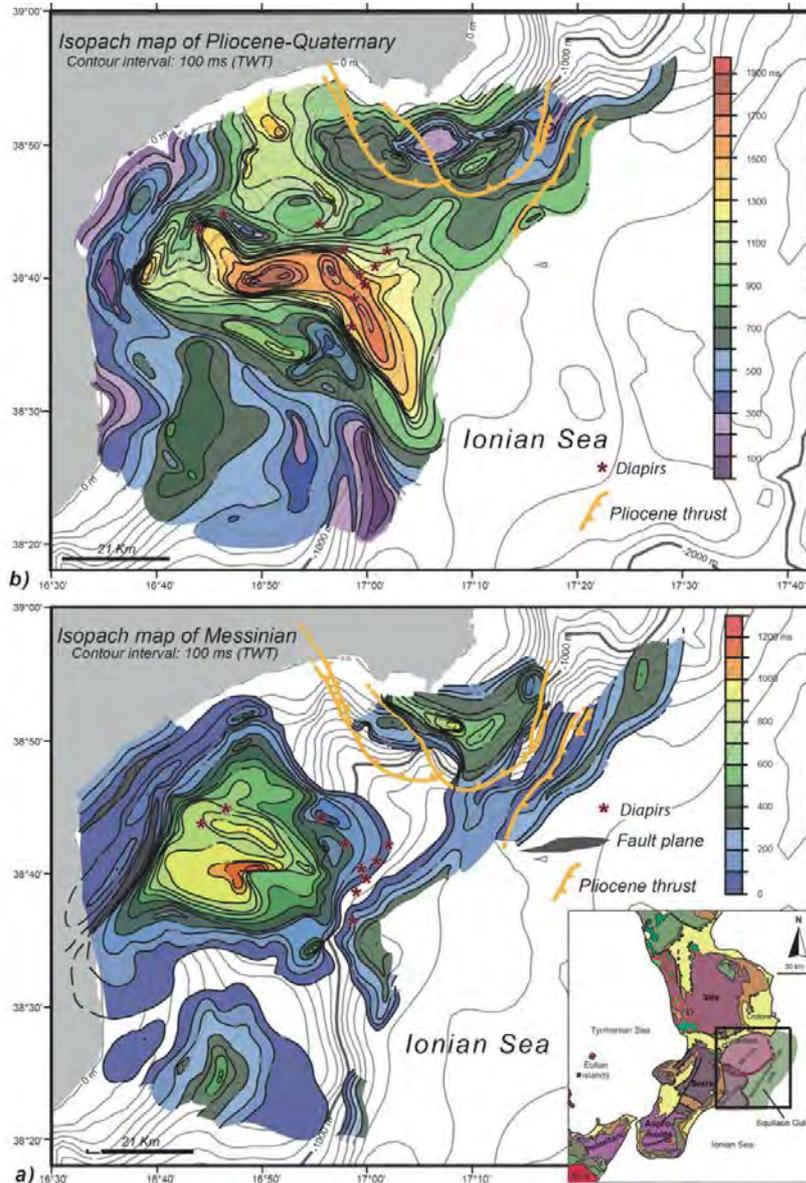


Figura 3.12 Mappa delle isopache in secondi (TWT) dello spessore dei sedimenti a) messiniani e b) plio-pleistocenici. Si notano la migrazione e il differente orientamento delle aree di depocentro.

L'attività attuale dei sistemi di faglie descritti può essere valutata mappando i profondi canyons presenti nell'area, che risultano allineati secondo i maggiori sistemi di faglie osservati. La migrazione delle testate dei canyons verso le zone costiere del Golfo di Squillace conferma la propagazione per back-stepping delle faglie con andamento SO-NE, e incrementa il gradiente batimetrico della scarpata e quindi la sua erosione retrogressiva.

Durante il tardo Pleistocene quest'ultimo processo era accoppiato con le oscillazioni del livello medio marino (Cenciarini et al., 2008), determinando tassi di erosione e apporto sedimentario variabili nel tempo.

3.6 Discussione

La progressiva migrazione dell'Arco Calabro verso SE è stata descritta come un sistema in evoluzione tra zone di trascorrenza regionali che dissecavano i precedenti thrusts della catena appenninica (per esempio Tansi et al., 2007 e referenze presenti). La caratteristica maggiore in quest'area è la presenza di un complesso sistema trascorrente che attraversa l'Arco Calabro circa in direzione NO-SE, e che è stato attivo almeno sino al Tortoniano (Roda, 1964; Van Dijk et al., 2001; Del Ben et al., 2008). In seguito, un forte up-lift dell'intero Arco Calabro è stato correlato con una intensa fase estensionale a scala regionale, secondo un'orientazione ONO-ESE (Cello et al., 1982; Gasparini et al., 1982; Tortorici et al., 1995; Tansi et al., 2007). Tale regime estensionale è responsabile per lo sviluppo delle faglie normali ad andamento SSO-NNE, portando alla formazione del bacino del graben di Crati. Una migliore definizione dell'assetto geologico nelle zone offshore del Golfo di Squillace in corrispondenza del prolungamento della depressione di Catanzaro ha mostrato la presenza di alcuni sistemi di faglie normali che attraversano sia i depositi neogenici che quelli quaternari, spesso interessando anche il fondo mare. Il regime estensionale più recente colloca in un tempo più vicino l'assetto compressivo-transpressivo a cui era sottoposto il bacino di Squillace durante il Miocene. Durante il Messiniano le fasi iniziali di tettonica estensionale (Figura 3.13a) hanno portato alla formazione di un bacino i cui sedimenti hanno raggiunto gli spessori maggiori nelle zone centrali del Golfo di Squillace (Figura 3.12a). Questo bacino è confinato a sud da un sistema di faglie normali orientate ONO-ESE, che dislocano il lato nord del promontorio di Punta Stilo e, nella zona a NO, da un secondo gruppo di faglie normali orientate SO-NE parallelamente alla linea di costa. Nelle zone sommitali del promontorio di Punta Stilo lo spessore dei sedimenti messiniani è esiguo o nullo, mentre nell'area a SE del promontorio di Crotona, il quale rappresenta il bordo a nord del bacino, i sedimenti del Messiniano sembrano essere stati depositati in un bacino al di sopra di un thrust, che si è ulteriormente rimpicciolito durante il Pliocene inferiore. Infine, il confine esterno del bacino messiniano di Squillace sembra essere controllato da alti strutturali delle unità di basamento che sono stati ereditati dalla condizione precedente.

Durante il Plio-Pleistocene il bacino, che era soggetto a subsidenza, mostrava un'orientazione differente rispetto al bacino di età messiniana, in questo modo fornendo alcune informazioni utili per comprendere l'evoluzione dell'attività tettonica nel golfo. A partire dal Pliocene

l'asse bacinale ha parzialmente cambiato la sua orientazione, generando un bacino angolato e stretto orientato circa in direzione NO-SE (Figure 3.12b e 3.13b). La distribuzione delle linee isopache ricavata per il periodo plio-quadernario complessivamente dimostra il progressivo spostamento verso zone più bacinali del depocentro con il passare del tempo. Tale area di maggior accumulo è chiaramente collegata con lo sviluppo delle faglie distensionali plioceniche profonde a direzione NNO-SSE, come ben visualizzabile nei profili sismici CROP M5, F75-121 e J08.

Queste ultime, inoltre, forniscono il confine esterno per la propagazione del sistema di faglie normali che delimita il margine meridionale del bacino messiniano. Il sistema di faglie esterne ad andamento NNO-SSE è stato individuato anche da Doglioni et al. (1999), che le ha interpretate, insieme al bacino associato visibile nel profilo sismico CROP M5, come comparabili alle faglie distensionali che generano i grabens in Campania e Basilicata. All'interno di questo contesto geologico, il vulcanismo di fango è presente principalmente nell'area centrale del Golfo di Squillace in corrispondenza di un punto di minimo nello spessore dei sedimenti messiniani e in posizione più vicina al depocentro plio-pleistocenico. Tale fatto supporta l'ipotesi che l'origine dei fluidi e del fango verso i bordi del bacino debba avere una zona sorgente più profonda degli orizzonti messiniani che mancano in evaporiti. Di conseguenza, il carico dei depositi plio-pleistocenici è responsabile per l'espulsione dell'acqua interstiziale e dei fluidi dagli orizzonti più profondi, corrispondenti ai sedimenti del Miocene medio-superiore, che non sono stati seppelliti sufficientemente durante il Messiniano. Le dinamiche legate ai diapiri di fango sono innescate dalla sovrappressione derivante dal carico differenziale che agisce sulle sottostanti argilliti sotto-consolidate, e la localizzazione dei diapiri mostra una migrazione dei fluidi verso zone caratterizzate da una progressiva diminuzione del carico litostatico. La propagazione dei sistemi di faglie normali verso le zone della scarpata superiore fornisce la principale via utilizzata dai fluidi e dal fango nella risalita verso la superficie del fondo marino. La progressiva deformazione estensionale sviluppatasi durante il Pleistocene (Figura 3.13c), che è associata al diapirismo di fango, influenza in modo significativo l'evoluzione morfologica della scarpata continentale e della zona bacinale. Nei canyons avviene una profonda erosione, inoltre questi ultimi sono allineati in concordanza con le faglie principali e, in alcuni casi, sono delimitati lateralmente dalle deformazioni positive del fondo marino che sono generate dalla risalita dei diapiri.

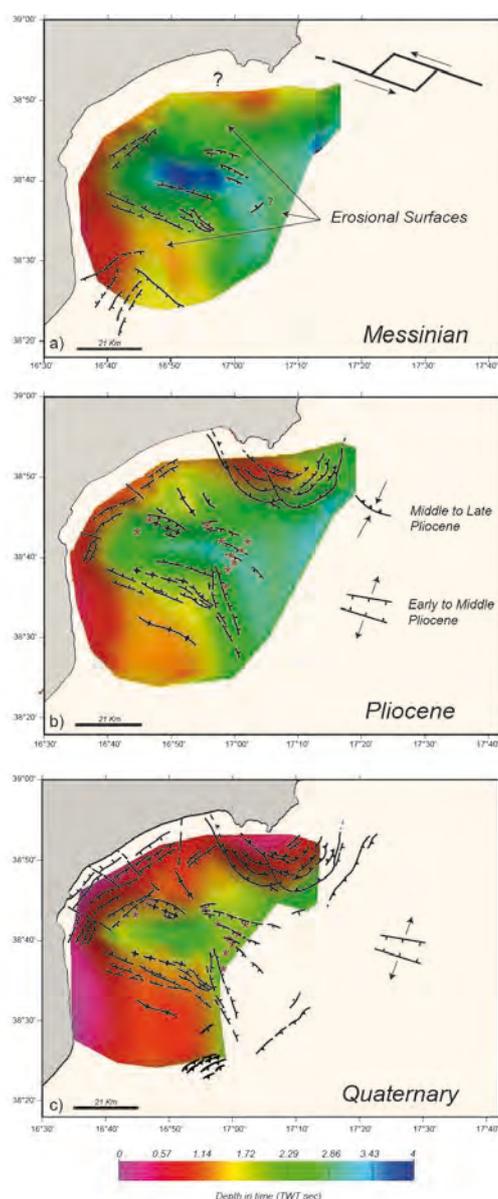


Figura 3.13 Schema dell'evoluzione strutturale dal Messiniano al Quaternario del Bacino di Squillace accompagnata dalle cinematiche delle fasi tettoniche. Le mappe di profondità (in tempi) sono correlate con la base del Messiniano (a), la base del Pliocene (b) e la base del Quaternario (c). Le superfici erosive nel Messiniano sono le principali fonti del riempimento clastico sedimentario del bacino transensivo.

3.7 Conclusioni

In questa parte del lavoro l'attenzione si è focalizzata sull'evoluzione neogenico-quaternaria del Golfo di Squillace, una zona dell'Arco Calabro rientrante nel dominio del bacino di avanarco di Crotona-Spartivento. Nel contesto generale di questa tesi di dottorato, la finalità principale delle indagini condotte in questa zona è l'identificazione dei controlli tettonici e

La migrazione retrograda delle testate dei canyons verso le zone costiere è inoltre fortemente correlata con l'evoluzione di tali faglie estensionali, orientate circa parallelamente alla linea di costa, e associate a vasti processi gravitativi della scarpata (Colizza et al., 2008). In conclusione, la stretta interdipendenza tra la tettonica, la sedimentazione e l'erosione deve essere riconosciuta per determinare l'evoluzione morfo-strutturale del bacino di Squillace. L'attività dei sistemi di faglie normali fornisce uno spazio di accomodamento variabile per la deposizione dei sedimenti a partire dal Messiniano sino al Recente. La distribuzione della sedimentazione post-messiniana e il suo importante seppellimento sono la causa scatenante per la migrazione dei fluidi e la conseguente formazione dei diapiri di fango, che sfruttano principalmente piani di faglia per risalire sino al fondo mare. Sia l'intrusione dei diapiri di fango che la propagazione delle faglie verso le zone della scarpata superiore portano all'aumento dell'instabilità di quest'ultima.

sedimentari che possono essere responsabili per l'instaurarsi della migrazione di fluidi e fanghi profondi e della messa in posto di strutture legate alla loro risalita verso livelli superficiali della successione sedimentaria. Queste analisi, pur essendo specifiche per la definizione dell'assetto all'interno del Golfo di Squillace, costituiscono una linea di indagine generale che può, e deve, venire applicata anche in contesti differenti durante lo studio della migrazione dei fluidi, oggetto principale della tesi. A tale scopo si deve ricordare come lo studio dei processi di migrazione dei fluidi profondi sia una tematica estremamente multidisciplinare, che per l'ottenimento di buoni risultati di ricerca non può prescindere ove possibile dalla coniugazione di comparti differenti, quali per esempio la tettonica, la geologia generale e la geochimica.

Nello specifico di questa parte di lavoro per la tesi di dottorato gli obiettivi erano l'ottenimento di una migliore definizione di quest'area, che rappresenta il prolungamento offshore della depressione di Catanzaro, la comprensione delle tettoniche recenti e tuttora attive e una più approfondita analisi sui processi che portano alla formazione delle grandi strutture diapiriche presenti nell'area, le quali sino ad ora erano solo state osservate e non avevano mai raggiunto una chiara definizione.

La ricostruzione dell'assetto geologico del Golfo di Squillace ha evidenziato la presenza di un generale contesto tettonico di tipo estensionale che ha iniziato a svilupparsi durante in Messiniano ed è continuato nel periodo plio-quadernario. La deformazione è stata controllata dall'attività di diversi sistemi di faglie normali con diverse orientazioni che permettono una estensione di tipo radiale che è verosimilmente correlabile con la rotazione opposta dei blocchi della Calabria, della Sila e delle Serre, appartenenti al prisma appenninico-maghrebide. La complessa ossatura strutturale che è stata ereditata da periodi antecedenti al tardo Miocene ha influenzato la localizzazione di questi sistemi distensionali più recenti.

L'evoluzione del bacino si è sviluppata attraverso la propagazione di faglie normali verso i margini del bacino stesso, dissecando il bordo orientale delle unità di basamento calabre, che corrispondono anche al confine esterno del bacino di Avanzo. La tettonica distensiva ha fornito inoltre l'accomodation space per la deposizione di spesse sequenze sedimentarie che presentano differenti aree depocentrali per il Messiniano e per il periodo dal Pliocene al Recente. La concomitanza della deformazione nella scarpata superiore e nei bordi esterni del bacino di Avanzo di Squillace permette di enfatizzare che l'area indagata rientri all'interno del sistema più vasto a scala regionale nel quale la progressione dei processi tettonici include l'estensione del bacino tirrenico interno e la compressione nell'Arco Calabro esterno. Le prove che questa deformazione tettonica sia ancora attiva possono essere supportate anche

dalla ricostruzione delle vie di migrazione dei fluidi profondi, associate con la formazione di grandi strutture diapiriche, e da una migliore definizione dell'assetto morfo-strutturale del Golfo di Squillace. La localizzazione dei diapiri di fango suggerisce che il livello sorgente del materiale che li alimenta debba essere ricercato all'interno dei livelli fini sottoconsolidati pre-messiniani che sono sovraccaricati dai sedimenti plio-quadernari. Le faglie normali agiscono come via preferenziale per la risalita dei diapiri verso il fondo marino e, inoltre, influenzano la distribuzione e l'evoluzione delle incisioni generate dai canyons. Difatti, la significativa erosione retrograda delle testate dei canyons verso le zone superiori della piattaforma continentale è principalmente correlabile con l'attività delle faglie normali che attualmente si propagano nella stessa direzione. La moderna morfologia del bacino e della scarpata è il risultato del *feedback* negativo tra la deformazione tettonica, il diapirismo di fango e i processi erosionali e sedimentari che portano all'instabilità e ai conseguenti importanti fenomeni gravitativi che interessano la scarpata.

Capitolo IV

Nuove evidenze per i vulcani di fango dell'Appennino settentrionale

Premessa

Parte del lavoro riguardante questo capitolo è stato svolto nell'ambito di un progetto finalizzato all'indagine preliminare sul potenziale di sfruttamento nel permesso Torrente Parma (EDISON). L'elaborazione della ricerca ha visto la collaborazione con il Prof. Vincenzo Picotti (Univ. Di Bologna) per quanto riguarda la ricostruzione della geologia profonda delle aree considerate e la preparazione delle sezioni geologiche di cui qui si presenta qualche esempio. Le indagini geoelettriche nel sito di Nirano sono state possibili grazie a un periodo di apprendistato trascorso presso la Colorado School of Mines con il Prof. André Revil. La modellistica matematica delle emissioni è stata sviluppata, ed è ancora in corso, in collaborazione con la Dott. Micol Todesco (INGV-Bo).

4.1 Introduzione

Il vulcanismo di fango in Italia è un fenomeno ben conosciuto lungo il fronte compressivo dell'Appennino settentrionale (Martinelli, 1999; Martinelli e Judd, 2004; Capozzi e Picotti, 2010). In letteratura sono presenti numerose descrizioni storiche di zone caratterizzate da vulcani di fango (Spallanzani, 1795; Stoppani, 1908) e accurati elenchi di manifestazioni spontanee di idrocarburi (Scicli, 1972; Ferrari e Vianello, 1985).

La *source rock* responsabile per la generazione degli idrocarburi emessi dai vulcani di fango nel settore centrale dell'Appennino settentrionale non è ancora stata individuata con certezza, come discusso in diversi lavori (Picotti et al., 2007; Capozzi e Picotti, 2010). Tuttavia possono essere definite alcune sue caratteristiche. Le analisi geochimiche sugli oli rivelano che la roccia madre è di tipo argilloso e di età presumibilmente cretacea, entrambi aspetti che troveranno conferma nella discussione dei dati acquisiti per questo studio. L'emissione di Radon dagli apparati vulcanici in associazione con il metano (Bonini, 2009), può essere associato alla presenza di Uranio nella zona sorgente del gas, di conseguenza la *source rock*

contiene orizzonti particolarmente ricchi di sostanza organica (black shales). Tali livelli sono stati descritti nella successione stratigrafica nota in Appennino, tuttavia presentano un potenziale di generazione per gli idrocarburi molto ridotto. Di conseguenza si ipotizza la presenza di un bacino tardo cretaceo contenente una successione di rocce ricche in materia organica, analogo a quelli riscontrabili nel settore centrale delle Alpi meridionali (Capozzi e Picotti, 2010). L'evoluzione delle varie fasi di maturazione, espulsione e migrazione della materia organica sono state sintetizzate nel lavoro di Capozzi e Picotti (2010). In sintesi, il ricoprimento delle successioni mesozoiche e terziarie da parte della falda Ligure ha portato velocemente la *source rock* in condizioni di finestra olio e, a partire dal Miocene inferiore, si è avuta l'espulsione degli oli e l'inizio della loro migrazione nelle strutture che si stavano formando nelle varie aree del settore centrale dell'Appennino settentrionale.

Nel contesto nord appenninico i vulcani di fango sono solitamente di piccole dimensioni (2-5 metri di altezza massima) e presentano un'attività modesta che raramente è caratterizzata da episodi parossistici, i quali generalmente possono essere associati a eventi sismici (Capozzi e Picotti, 2002; Bonini, 2009); la presenza di variazioni più o meno regolari nel regime delle emissioni dai vulcani di fango è stata osservata in numerose strutture in diverse zone del globo terrestre.

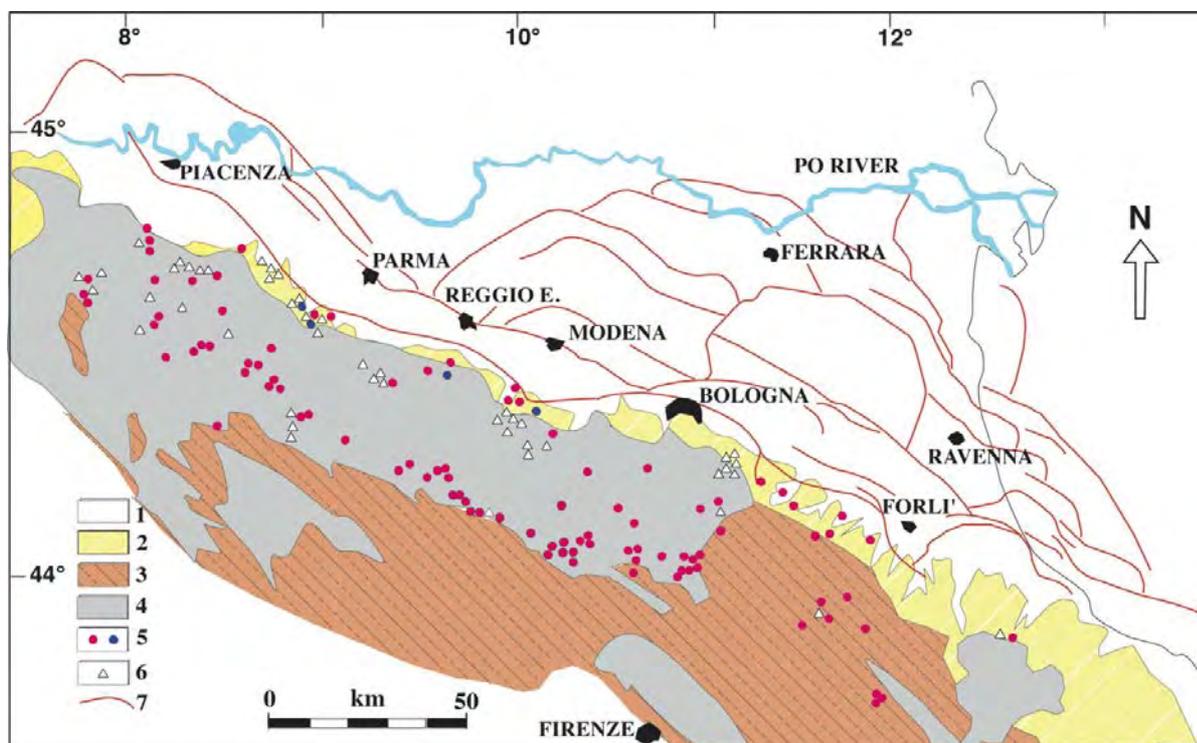


Figura 4.1 Carta geologica sintetica e localizzazione delle emissioni di fluidi dell'Appennino Settentrionale (Modificata da Capozzi and Picotti, 2010). 1: Quaternario continentale; 2: unità di avanfossa marine e continentali plio-pleistoceniche; 3: unità di avanfossa mioceniche; 4: unità Liguri ed Epiliguri; 5: emissioni spontanee di fluidi, in blu quelle considerate in questo studio; 6: manifestazioni di olio e gas da pozzi superficiali; 7: fronte dei thrusts sepolti.

Questa parte del lavoro di dottorato ha riguardato principalmente lo studio dei fluidi campionati in alcuni dei vulcani di fango della fascia pede-appenninica settentrionale (Figura 4.1). La determinazione della composizione chimica e isotopica dell'acqua e dei gas, in unione con l'analisi della componente biomarker degli oli ha permesso di ricostruire e definire il sistema di *source-reservoir*-migrazione dei fluidi. Sono state analizzate tre aree: Nirano (provincia di Modena), Torre e Rivalta (entrambe nella provincia di Parma). Inoltre, ai fini della discussione dei dati sono state incluse le informazioni disponibili riguardo ai siti di Regnano (provincia di Reggio Emilia) e di Salsomaggiore. In particolare il campo di vulcani di fango di Regnano, trovandosi in una zona centrale tra le principali aree oggetto di questa tesi, rappresenta un collegamento tra i vulcani orientali e quelli occidentali e fornisce i dati necessari per una interpretazione continuativa lungo tutta la zona del fronte nord appenninico centrale. Salsomaggiore è un sito di estrema importanza, in quanto è caratterizzato dall'esposizione delle unità che costituiscono il *reservoir* dei fluidi profondi. Tale elemento distintivo, non riscontrabile altrove in questo settore dell'Appennino, permette di osservare le caratteristiche degli end-member non alterati sia delle acque connate che dei fluidi idrocarburici profondi e, di conseguenza, ottenere una migliore interpretazione dei dati ricavati dai vulcani di fango. Le analisi prettamente chimiche sono state affiancate da dati biostratigrafici e, dove presenti, dall'interpretazione di alcune linee sismiche industriali riservate; inoltre, l'integrazione delle diverse tipologie di dato ha permesso di individuare alcuni vincoli fondamentali per la ricostruzione dell'assetto geologico all'origine della migrazione ed emissione in superficie dei fluidi profondi.

In questo capitolo verrà presentata una sezione geoelettrica acquisita in via preliminare su un vulcano di fango del complesso di Nirano, e verranno analizzate le potenzialità dei dati di resistività elettrica nello studio di questo fenomeno. In aggiunta si illustreranno i risultati delle fasi iniziali inerenti lo sviluppo della modellistica matematica quale ulteriore strumento applicato all'indagine della migrazione dei fluidi profondi. Entrambi questi strumenti, geoelettrica e modellistica, in questa tesi di dottorato sono stati valutati in via preliminare per la definizione del loro potenziale applicativo; in futuro entrambi richiederanno un ulteriore sviluppo più approfondito.

4.2 Assetto geologico regionale e descrizione delle aree considerate

L'Appennino settentrionale è una fold-and-thrust belt in evoluzione a partire dal Cretaceo in conseguenza della collisione delle placche Adriatica ed Europea. L'evoluzione tettonica recente e attuale è determinata principalmente dall'inversione, avvenuta durante l'Eocene

medio, del piano di subduzione originariamente vergente verso la placca Europea. Il cambiamento nella direzione di vergenza ha portato la placca Adriatica a subdurre al di sotto della litosfera europea e di conseguenza ha generato importanti aggiustamenti tettonici nell'assetto della catena, causando fasi di deformazione pre e post Eocene medio. In generale, le prime sono responsabili per le deformazioni osservabili nelle unità Liguri appartenenti al cuneo di accrezione mesozoico-cenozoico avvenute nel prisma di accrezione sottomarino, le seconde indicano variazioni geometriche nella coltre ligure in concomitanza con il loro successivo sovrascorrimento sulle unità di avanfossa. In seguito alla collisione delle due placche, il progressivo ritiro dello slab adriatico verso nord-est ha assunto il ruolo principale nell'evoluzione dell'avanfossa migrante dell'Appennino e nella formazione contemporanea delle varie aree di retro-arco (Bacini Liguro-Provenzale e Tirrenico; rispettivamente dal tardo Oligocene al Miocene inferiore e dal tardo Miocene al Pliocene) (Elter et al., 1975; Malinverno e Ryan, 1986). Il suo riaccorciamento ha favorito sia la formazione di bacini di avanpaese soggetti a subsidenza sia la deposizione della spessa successione sedimentaria che colma l'avanfossa, progressivamente incorporata all'interno della catena e attualmente formante gli alti strutturali oggetto di esplorazione petrolifera. Durante la migrazione del sistema di thrust-belt-avanfossa si ebbe la deposizione in bacini minori situati sopra il fronte in spostamento, oggi formanti le successioni Epiliguri eocenico-plioceniche (Ricci Lucchi, 1986). La fase principale della genesi del settore centrale dell'Appennino settentrionale si è avuta tra Oligocene e Miocene inferiore. In seguito, l'evoluzione della catena è andata incontro ad un rallentamento, che ha anche visto diminuire il tasso di avanzamento della coltre ligure sulle unità più recenti sino alla completa cessazione dello spostamento nel Messiniano. Studi recenti hanno mostrato che la maggior parte del rilievo appenninico indagato è interessato da attività tettonica recente dovuta a faglie normali ad alto angolo (Picotti et al., 2009), mentre il fronte montano è correlabile con l'attività di un thrust profondo che deforma l'intera nappe ligure sino ai depositi continentali olocenici (Picotti e Pazzaglia, 2008). Da notare che la rotazione in direzione antioraria della catena durante la sua progressiva migrazione ha portato alla collisione diacrona dell'orogene, apparentemente dovuta all'aumento nell'entità del ritiro dello slab verso sudest, e conseguentemente alla presenza di elementi progressivamente più giovani muovendosi in quella direzione.

L'area caratterizzata dai vulcani di fango denominata "Salse di Nirano" si localizza nella provincia di Modena, nel tratto pedemontano nei pressi di Fiorano Modenese. La zona interessata dalle emissioni di fluidi ha una superficie di circa 75000 m² e rappresenta una delle più vaste aree dove sono presenti vulcani di fango in Italia (Figura 4.2). Nel tratto tra

Nirano e Sassuolo e in particolare nella zona di Montegibbio e del Rio del Petrolio, due siti di emissione limitrofi a Nirano, la quantità di olio nei secoli passati era tale da poter essere facilmente estratto manualmente con l'ausilio di trincee e pozzi superficiali. Le salse di Nirano si sviluppano all'interno dei depositi affioranti plio-pleistocenici appartenenti alle argille del Torrente Tiepido e, nella zona settentrionale, alle argille del Rio del Petrolio. A sud tali successioni sono trasgressive sulle Unità

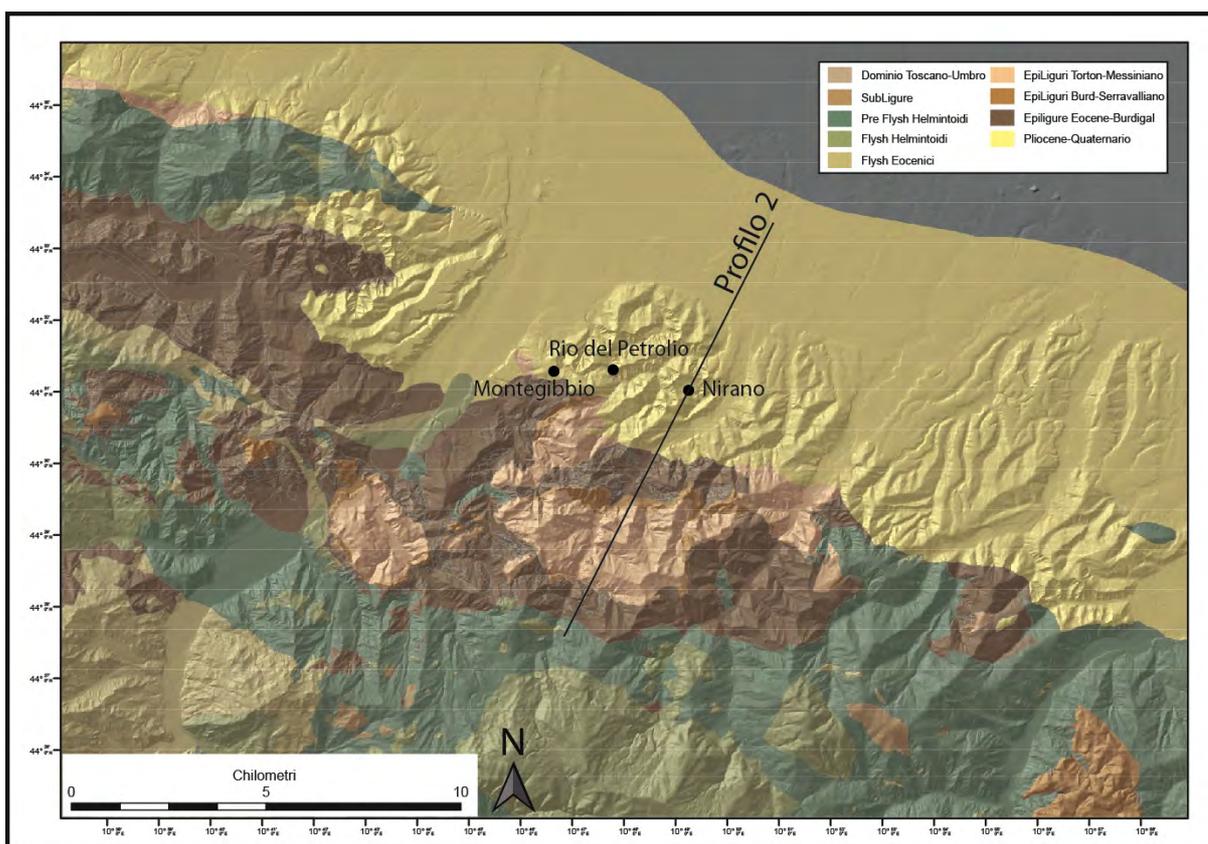


Figura 4.2 Carta geologica schematica del settore interessato dalle Salse di Nirano e delle aree circostanti, tratta dai dati del servizio geologico della Regione Emilia Romagna. Sono indicate, oltre i vulcani di Nirano, anche i principali siti dove è stata documentata un'abbondante emissione di idrocarburi e/o *mud breccia*.

Liguri, mentre a nord sono ricoperte dai depositi alluvionali medio-tardo pleistocenici. I vulcani di fango si sviluppano sul fondo di una struttura depressa con diametro massimo di circa 500 metri (Figura 4.3 a), che richiama morfologicamente una caldera da collasso simile a quelle presenti nei vulcani ignei e, secondo i dati di letteratura, sviluppatasi nei pressi di una struttura anticlinale che deforma la successione plio-pleistocenica (Martinelli e Rabbi, 1998; Capozzi et al., 1994; Accaino et al., 2007; Castalidini, 2008). Alcune tesi cercano di spiegare l'origine e la natura della depressione in cui si trovano i vulcani di fango.

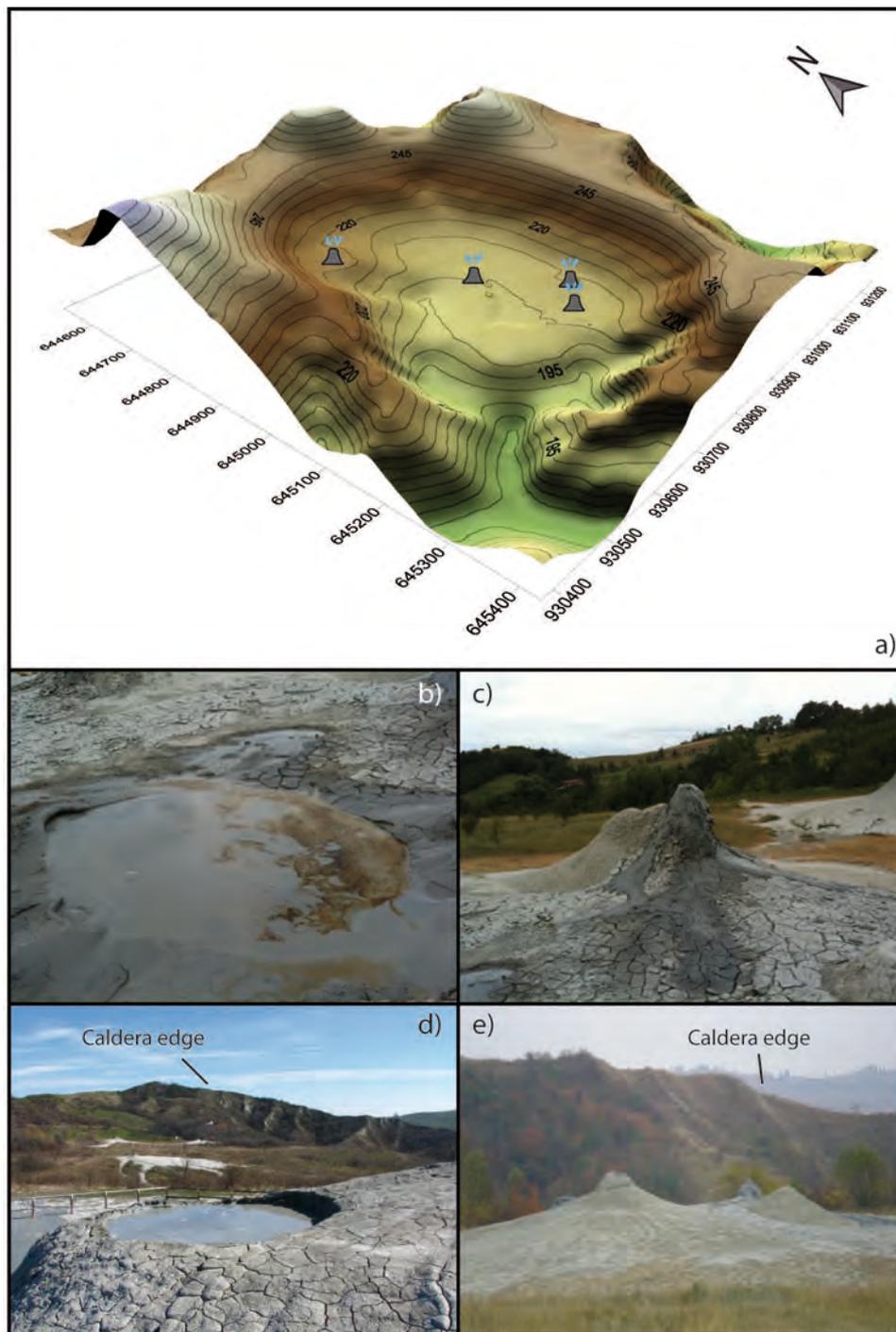


Figura 4.3 Campo delle Salse di Nirano. a) schema tridimensionale della struttura calderica e localizzazione dei vulcani maggiori presenti al suo interno. È chiaramente visibile la zona depressa che permette il drenaggio della *mud breccia* fuori dal complesso. b) esempio di pool che non presenta un rilievo dal suolo nella quale viene emesso fango poco denso in concomitanza con gas e olio degradato (patina marrone). c) piccolo grifone collocato in vicinanza del pool di figura (a) dovuto all'emissione di *mud breccia* a maggiore densità. d) in primo piano il vulcano di fango più grande dell'intero complesso, situato in una posizione rilevata dalla quale è possibile osservare la distribuzione delle altre strutture e il loro presunto allineamento. e) visione d'insieme di un vulcano minore e i grifoni associati.

Bertacchini et al. (1999) e Bonini (2008) ipotizzano che sia dovuta a un collasso gravitativo conseguente alla continua emissione di materiale dalle zone sottostanti, mentre Castaldini et

al. (2005), e sempre Bonini (2008), riportano di un possibile collasso della zona sommitale di una struttura diapirica una volta arrivata in superficie, similmente a quanto accade in alcune strutture sommerse (es. Henry et al., 1990). Il fondo pianeggiante della caldera ospita quattro gruppi di vulcani di fango, il più grande dei quali raggiunge un'altezza di circa 3 metri, oltre a numerose venute secondarie che comprendono pools, salse e grifoni (Figura 4.3 b,c,d,e). La tipologia dei fluidi emessi da questi apparati varia notevolmente anche in strutture limitrofe tra loro, si possono trovare infatti grifoni ben sviluppati e con fianchi ripidi formati dall'emissione di fango molto denso associati a pools nelle quali il materiale in sospensione è scarso e l'emissione di fluidi più abbondante e continua. Nei fanghi emessi si trovano frequentemente frammenti di gusci di molluschi di età pliocenica, a testimoniare il ruolo attivo che i sedimenti di questa età hanno nelle dinamiche di formazione dei vulcani di fango.

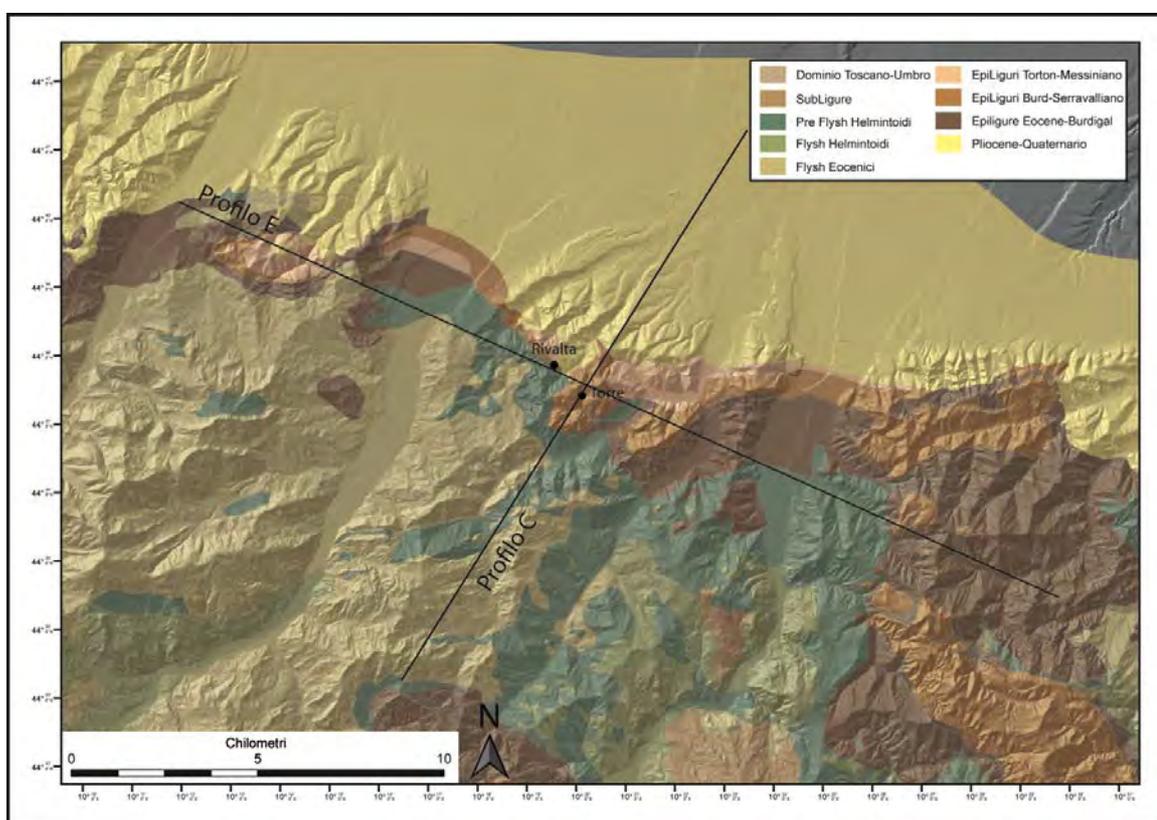


Figura 4.4 Carta geologica schematica del settore interessato dalle venute di Torre e Rivalta e delle aree limitrofe, tratta dai dati del servizio geologico della Regione Emilia Romagna. È indicato l'andamento dei profili di Figura 4.13.

Le zone interessate dalle emissioni spontanee che costituiscono i campi di vulcani di fango di Torre e di Rivalta si trovano nell'area pede appenninica compresa tra il Torrente Parma e il Torrente Enza (Figura 4.4), in una zona più interna rispetto alle Salse di Nirano. Le fuoriuscite di fluidi avvengono all'interno della Successione Epiligure, costituita nella zona dalle marne della Formazione del Termina di età tortoniana, che si sovrappone in concordanza

gli epiliguri appartenenti alle Formazioni del Cigarellino e del Pantano, di età compresa tra il Burdigaliano e il Serravalliano. Alle spalle di queste affiorano le Unità Liguri esterne, mentre nella zona frontale la successione è formata dalle argille plio-pleistoceniche. Entrambi i siti sono di dimensioni modeste se comparati con le Salse di Nirano, e non presentano vulcani con altezza superiore ai 50 cm.

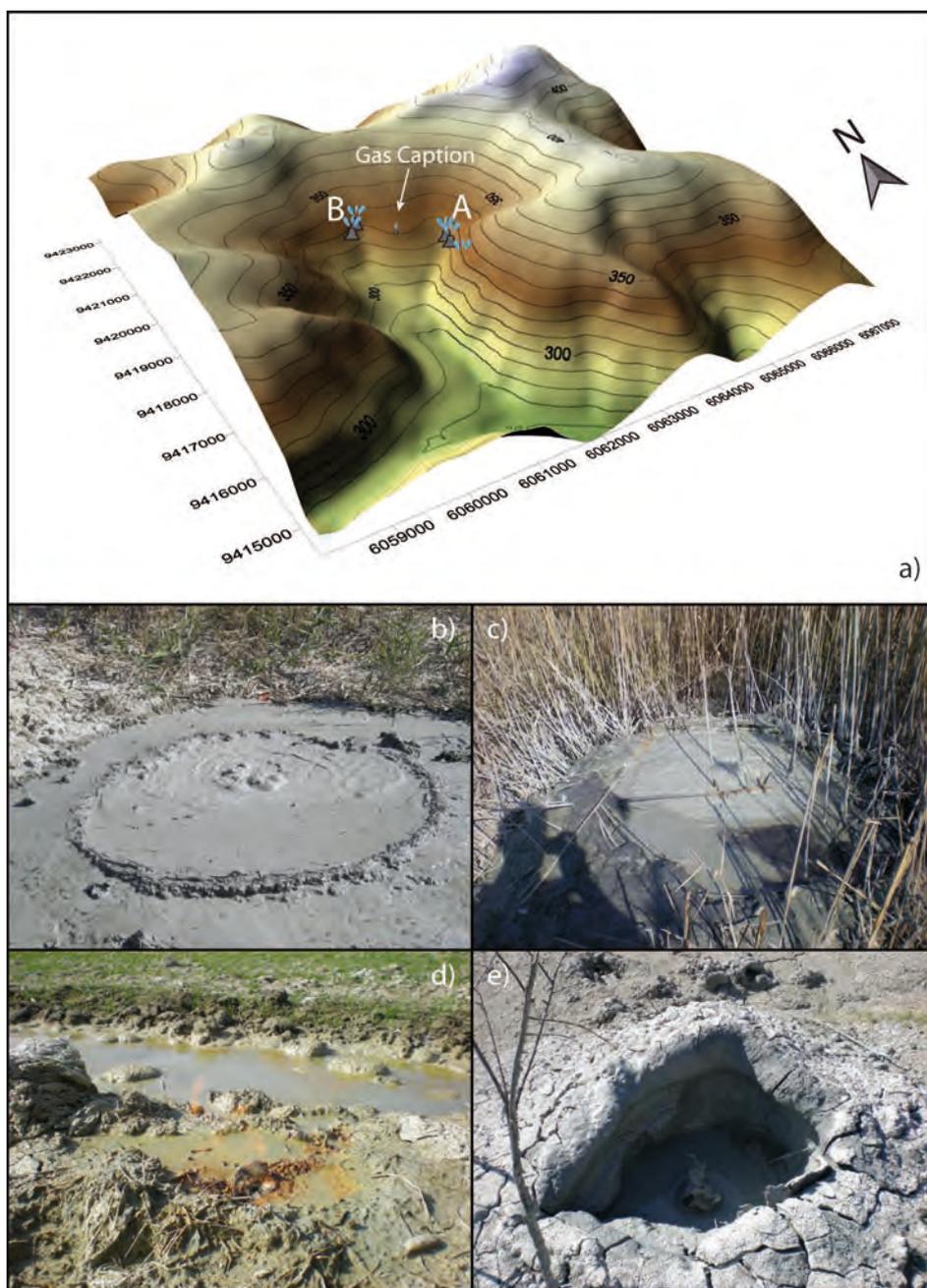


Figura 4.5 Vulcani di fango di Torre. a) schema tridimensionale della zona interessata dalle venute con la localizzazione dei principali vulcani di fango e del vecchio sito di captazione del gas descritto nel testo. b) esempio di pool dove è visibile l'intensa degassazione che ha luogo nel campo di vulcani di Torre. c) Principale vulcanico presente nel sito, dove l'abbondante emissione di gas è accompagnata dalla fuoriuscita di olio. Il fango emesso non presenta un elevato contenuto di sedimenti in sospensione. d) tubo utilizzato in passato per la captazione del gas e oggi dismesso (le fiamme lo associano al metano emesso dai vulcani). Nonostante si trovi all'interno di un campo regolarmente coltivato, la fuoriuscita di fluidi è tale da rendere impraticabile l'area circostante

sebbene non sufficiente per la costruzione di un vulcano di fango. e) vulcano in cui il fango è particolarmente denso così da consentire solo una debole degassazione.

A Torre (Figura 4.5) i vulcani di fango si dividono in due gruppi principali situati su un pendio stabilizzato da colture. Il gruppo A è quello più esteso (superficie di circa 7500 m²), e che presenta diverse morfologie legate all'emissione dei fluidi. Si osservano due vulcani, uno dei quali è il maggiore fra quelli presenti in tutta l'area, e dai quali avviene una modesta emissione di acqua, con un moderato contenuto di materiale fine in sospensione, associata a un'abbondante degassazione.

Nelle zone limitrofe sono presenti alcune pools, la più grande delle quali ha un diametro di circa 3 metri, da cui si ha l'emissione costante di gas, anche se in misura minore rispetto a quanto avviene nei vulcani. I sedimenti superficiali dell'area occupata dalle emissioni sono costituiti dal materiale emesso dai vulcani stessi e sono fortemente impregnati di fluidi, così da rendere la zona difficilmente praticabile. Contestualmente all'emissione di gas e acqua, dai vulcani di fango si osserva la fuoriuscita di composti oleosi (Figura 4.5 b) e fossili di organismi marini. È da notare la presenza di fuoriuscite di acqua in una porzione più elevata del pendio rispetto ai vulcani di fango, che non sembrano associate a gas od oli. Il secondo gruppo di vulcani di fango è di dimensioni più modeste rispetto al gruppo A e include due vulcani principali e un seepage localizzato dal quale vi è l'emissione di gas associato a modesti quantitativi di fango. Le due emissioni principali sono estremamente differenti tra loro (Figura 4.5 b,e), la prima è costituita da un vulcano di fango ben sviluppato in conseguenza della fuoriuscita di fango molto denso, la seconda è formata da un pool con poco materiale fine in sospensione, ma associato ad una intensa degassazione. Le aree circostanti le zone di emissione sono ricoperte da uno strato omogeneo di *mud breccia*, all'interno della quale si possono rinvenire clasti calcarenitici e fossili di gasteropodi, entrambi ascrivibili alla Formazione del Pantano. Il gruppo B è separato dal primo gruppo di vulcani di fango da una zona topograficamente più rilevata, al culmine della quale vi è una modesta fuoriuscita di gas e di acqua salina attraverso un sistema di captazione dismesso, per la probabile presenza di un piccolo accumulo nei primi metri sotto la superficie (Figura 4.5 d). Tale zona di emissione si trova all'interno di un campo regolarmente coltivato, pertanto le operazioni di rimaneggiamento del suolo non permettono la formazione di alcun tipo di apparato superficiale.

I vulcani di fango di Rivalta si sviluppano a nordovest rispetto al sito di Torre, in un'area pianeggiante che interrompe un versante piuttosto acclive (Figura 4.6). Tale morfologia, secondo quanto ricavabile dalla carta geologica della Regione Emilia Romagna e dalle osservazioni di terreno, è da imputarsi alla presenza di una faglia estensionale immergente

verso sud e al successivo riempimento con i depositi di versante della zona depressa generata dal movimento dello *hanging-wall*. Le emissioni, localizzate principalmente in un'area limitata e di entità modesta rispetto a quelle di Nirano e Torre, generano tre vulcani di piccole dimensioni (in media circa 20 cm di altezza). La fuoriuscita di fango denso è associata all'emissione di olio in proporzioni maggiori che nelle altre strutture e ad un seepage di gas generalmente continuo e abbondante. È di particolare interesse la presenza di una diffusa fuoriuscita di fluidi, che spesso generano piccoli coni, nelle aree meridionali della zona pianeggiante; tale evidenza è un probabile indizio di un sistema di risalita più articolato e ampio rispetto a quello rilevabile dall'osservazione dei soli vulcani di fango.

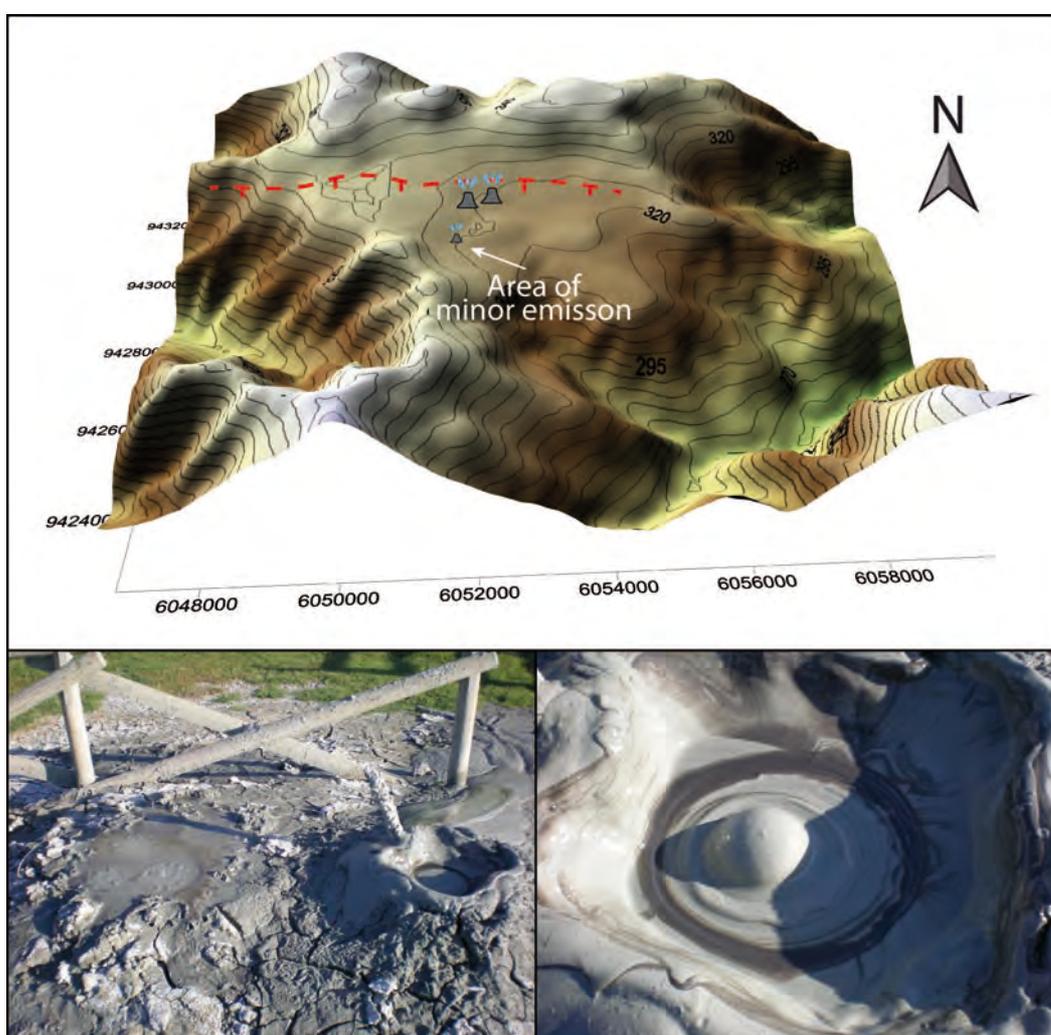


Figura 4.6 Vulcani di fango di Rivalta. Lo schema tridimensionale mostra la zona pianeggiante sulla quale avvengono le fuoriuscite di fluidi. In rosso è indicato il presunto lineamento trascorrente descritto nel testo. i piccoli vulcani di fango di Rivalta sono associati a una degassazione generalmente debole e a una costante emissione di olio.

4.3 Analisi geochimiche dei fluidi emessi dai vulcani di fango

4.3.1 Acque saline

L'analisi delle concentrazioni dei diversi ioni in soluzione nelle acque saline emesse dai vulcani di fango fornisce alcune indicazioni in merito alla loro origine e ai processi che portano alla loro modifica attraverso le interazioni fluido-roccia che avvengono durante la diagenesi e la migrazione dai *reservoirs* profondi verso gli orizzonti più superficiali. L'acqua emessa dai complessi di vulcani di fango di Nirano, Torre e Rivalta è stata campionata periodicamente durante il corso di un anno, allo scopo di verificare la stabilità della composizione e la presenza o assenza di variazioni legate agli apporti meteorici. Nei siti di Torre e Nirano sono state effettuate tre campagne di campionamento, due dopo la stagione invernale, durante l'inizio della primavera del 2009 e del 2010, e una in Ottobre 2009 poco prima dell'inizio della stagione piovosa autunnale. Tali periodi sono stati scelti per valutare al meglio il possibile contributo dell'acqua meteorica connesso ad un eventuale sistema di circolazione superficiale nei vulcani di fango. Il sito di Rivalta è stato campionato solo in due occasioni, nei mesi di Ottobre 2009 e Aprile 2010, a causa della mancanza dei permessi necessari. I risultati ottenuti per i siti oggetto di questo studio sono stati comparati con quelli relativi ai vulcani di fango di Regnano e al sito di Salsomaggiore. Questa discussione farà riferimento ai dati sulle concentrazioni ioniche relativi al campionamento di Aprile 2010, poiché sono i più completi tra quelli a disposizione (Tabella 4.1). I risultati ottenuti sono coerenti per tutti i campionamenti e le analisi confermano in termini generali le informazioni reperibili in letteratura (tra tutti: Minissale et al., 2000; Capozzi e Picotti, 2002, 2010), evidenziando quindi la loro costanza nel corso del tempo nei particolari sistemi di sottosuolo legati ai giacimenti di idrocarburi. Le abbondanze relative degli ioni nelle acque campionate sono il risultato di diversi processi di interazione con le fasi solide, di attività microbiche legate all'associazione con gli idrocarburi e di processi di *water washing* sugli idrocarburi stessi. Un particolare processo che può modificare la composizione chimica delle acque nei contesti analizzati in questo studio è basato sulle litologie presenti e sul presupposto che i sedimenti pelitici non sono ugualmente permeabili a tutti i costituenti delle acque interstiziali, e che alcuni di questi ultimi hanno una maggiore mobilità rispetto agli altri (Hanor, 1987). Questo processo è stato definito come osmosi inversa, osmosi chimica inversa, iperfiltrazione e filtrazione di membrana (White, 1965; Hanor, 1987). I sedimenti pelitici che contengono argille sufficientemente compattate e con una carica netta negativa sulla loro superficie permettono il passaggio delle molecole di acqua neutre, ma ritardano gli anioni per la loro carica negativa.

Tabella 4.1 Analisi delle concentrazioni dei principali ioni in soluzione nelle acque emesse dai vulcani di fango considerati: (a) da Boschetti et al., 2011. (b) da Martinelli et al., 2004. (c) da Minissale et al., 2000. – non determinato; bdl: below detection level; * se non specificato diversamente, da Capozzi e Picotti, 2010.

	T	pH	Eh	COND	Solute concentration (mg/l)																δ ¹⁸ O	δD						
	°C		mV	mS/cm	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	I	Br	NO ₃	SO ₄	NH ₄	B	SiO ₂	S ₂	Li	Fe			Mn					
NIRANO																												
March 2009	7.9	7.6	-122.1	17.0	3828	6.9	100	216	656	5985	50	58.49	3.1	14.4	0.00	-	-	0.000	0.040	0.043	0.057							
October 2009	17.2	8.0	-	13.9	4208	25.0	31	64	1684	5904	11	-	-	-	2.96	-	-	0.012	0.460	0.323	0.009					4.62	-19.5	
April 2010	12.8	8.3	-219	14.5	4783	15.7	32	60	1757	6635	bdl	62.90	3.5	7.2	2.16	117.8	2.9	0.012	0.500	0.076	0.005							
TORRE																												
March 2009	12.3	7.3	-105	19.4	4750	23.0	101	97	2007	6372	55	60.35	1.6	1.5	6.08	-	-	0.000	0.700	0.028	0.007							
October 2009	14.0	7.6	-	19.9	4414	12.6	145	111	1510	6740	56	-	-	-	3.44	-	-	0.028	0.660	0.003	0.037					3.91	-10.3	
October 2009 (new mud cone)	13.6	7.4	-	17.3	4294	18.1	105	92	1800	5834	-	-	-	-	3.52	-	-	-	0.790	-	-							
April 2010	11.4	7.6	-207.5	18.2	4733	9.3	88	95	1358	6082	bdl	60.60	7.5	12.2	2.16	69.25	8.2	0.035	0.720	0.030	0.026							
RIVALTA																												
October 2009	13.7	7.9	-42	21.5	6075	36.6	69	204	1483	8790	-	49.00	-	95.0	2.96	-	-	0.023	1.040	-	-					4.66	-14.1	
April 2010	9.6	7.4	-208.8	18.8	5084	16.7	143	195	1022	7686	47	57.60	4.0	17.2	1.60	53.30	2.3	0.034	0.850	0.013	0.020							
Regnano *	12.2	8.2	-99	22.0	6210	23	58	86	2928	8875	40.5 ^(b)	58.8 ^(b)	7.09	2	0.80	-	3.4	2	0.9 ^(c)	11.53	-					3.05	-22	
Salsomaggiore (Pozzo 93, AGIP) *	17.8	6.9	-103	17.3	60900	269	5852	1556	171	95006	97 ^(a)	360 ^(a)	-	90	135	358 ^(a)	20.3	-	96.4 ^(a)	67	1.33 ^(a)					9.14	-9.2	
Mean Sea Water					10770	380	412	1290	140	19500	0.05	65	0.23	2649	0.07	4.6	7.0	0	0.180	0.02	0.01							

Tabella 4.1 Continuazione.

	NIRANO	TORRE	RIVALTA	REGNANO	SALSOMAGGIORE	SEA WATER
Ca/Cl	0,005	0,014	0,019	0,007	0,062	0,021
Mg/Cl	0,009	0,016	0,025	0,010	0,016	0,066
Na/Cl	0,721	0,778	0,661	0,700	0,641	0,552
K/Cl	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,019
HCO ₃ /Cl	0,265	0,223	0,133	0,330	0,002	0,007
SO ₄ /Cl	0,001	0,002	0,002	0,0002	0,001	0,136
Br/Cl	0,009	0,010	0,007	0,007	0,004	0,003
Mg/Ca	1,905	1,086	1,364	1,486	0,266	3,131

Poiché la soluzione acquosa tende a mantenere la neutralità delle cariche, è ritardato anche il flusso dei cationi. In assenza di altre forze le molecole di acqua tendono a migrare spontaneamente dalla zona meno salina a quella più salina secondo un processo osmotico, tuttavia l'osmosi inversa ha luogo quando si sviluppa una pressione dei fluidi sufficiente a forzarne il movimento in direzione opposta. Le varie specie ioniche attraversano la membrana con gradi differenti di efficienza (Kharaka e Berry, 1973) in funzione della carica, del raggio ionico e delle possibili interazioni con le fasi solide (White, 1965; Kharaka and Hanor, 2007). Esperimenti di laboratorio (es. Demir, 1988; Kharaka e Berry, 1973) e l'andamento del potenziale spontaneo nei *log* di pozzo in argille saturate da brine provano che le *shales* e le argille si comportano come membrane semipermeabili (Hanor, 1994). L'acqua che ha subito questo processo, definita come *Membrane Filtered Connate Water*, mostra un contenuto di *Total Dissolved Salts* (TDS) minore rispetto alla condizione originaria e alla frazione di acqua interstiziale che si trova nel lato inferiore della membrana, la quale diventa progressivamente ipersalina (*Membrane Concentrated Connate Water*). Il processo di microfiltrazione, in seguito al passaggio preferenziale di alcuni ioni rispetto ad altri, crea una differenza di potenziale elettrico tra i lati opposti della membrana accompagnato da un pH più acido nel lato "concentrato" e uno più basico in quello "diluito" (White, 1965). Questo tipo di effetto membrana svolto dai sedimenti pelitici non è un sistema perfetto, specialmente se questi presentano variazioni di permeabilità all'interno della successione sedimentaria o discontinuità di tipo tettonico, cosa che accade nei sistemi studiati nell'Appennino Settentrionale. Le unità che agiscono da principale sistema di filtrazione sono quelle della Coltre Ligure, che costituisce inoltre l'unità di copertura impermeabile dei *reservoir* terziari. Nell'Appennino Settentrionale la migrazione dei fluidi verso la superficie è difatti dovuta in gran parte all'alto livello di fratturazione di tali unità e, in analogia con i dati precedentemente ricavati per le altre strutture appenniniche, la via principale per la risalita dei fluidi è rappresentata da faglie normali sub-verticali (Capozzi e Picotti, 2010).

Le analisi geochimiche sulle acque indagate hanno portato ai seguenti risultati. I parametri fisico-chimici relativi ai vulcani di fango investigati mostrano una variazione nelle temperature delle acque, che sono comprese tra 7,9°C e 17,2°C, entrambi valori misurati nel sito di Nirano (Tabella 4.1). In letteratura sono riportate temperature maggiori, sino a 31°C, registrate durante una campagna di campionamento svolta nella stagione estiva a Nirano (Minissale et al., 2000). Tali differenze sono riconducibili a fattori stagionali e condizioni climatiche locali che, considerate le dimensioni ridotte delle bocche di emissione, portano a un progressivo equilibrio delle temperature con quelle atmosferiche. I valori di pH evidenziano un ambiente leggermente alcalino, mentre il potenziale di ossido-riduzione denota condizioni di marcata riduzione (minimo: -219 mV misurati a Nirano). La conduttività elettrica varia tra un minimo di 13,9 mS a Nirano e un massimo di 21,5 mS a Rivalta; l'acqua di conseguenza è moderatamente salina. Questi dati sono coerenti con gli intervalli riportati in letteratura per le emissioni fredde dell'Appennino Settentrionale (es. Capozzi e Picotti, 2002; 2010; Minissale et al., 2000; Boschetti et al., 2011).

La composizione media dell'acqua marina è rimasta praticamente costante nel corso delle ultime centinaia di milioni di anni (USGS, 2011) ed è quindi possibile prenderla a riferimento per la composizione ionica di quella presente al tempo della deposizione dei sedimenti che costituiscono il *reservoir* delle acque studiate. Le emissioni dei vulcani di fango del Nord Appennino sono caratterizzate da un generale minor quantitativo nel contenuto delle singole specie ioniche disciolte rispetto all'acqua marina di riferimento, nonostante ci siano alcune importanti deviazioni da questa regola generale, come per esempio avviene per HCO_3^- e SO_4^{2-} . Infatti, l'elevato contenuto di HCO_3^- combinato con la quasi completa rimozione di SO_4^{2-} dalla soluzione (Figura 4.7), può essere attribuibile alla riduzione anaerobica dei solfati operata dai batteri solfo riduttori (SRB) presenti nel sistema. Questi degradano il carbonio organico disponibile (idrocarburi presenti e kerogene) in accordo con la reazione generale (Friedman et al., 1992):



L' H_2S derivante dalla riduzione dei solfati è pressoché assente nella soluzione poiché precipita sotto forma di solfuri di Ferro, il quale è ampiamente disponibile in queste unità sedimentarie.

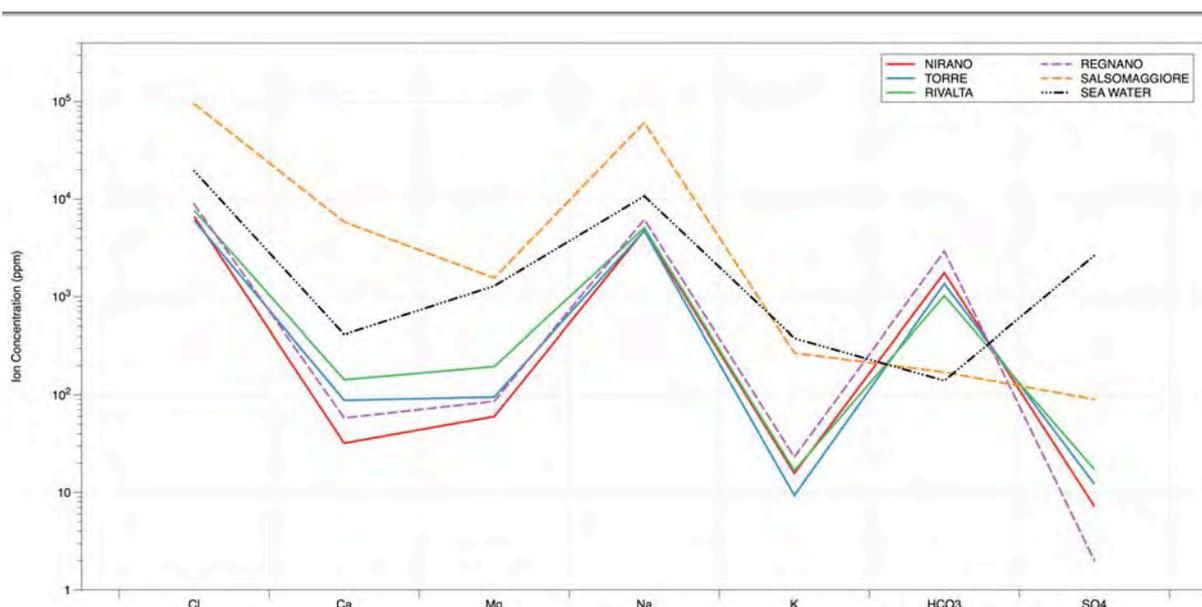


Figura 4.7 Andamento delle concentrazioni degli ioni maggiori determinate per le acque emesse dai vulcani di fango analizzati e dai siti di riferimento considerati per la loro interpretazione.

L'apporto di CO_2 nei sistemi profondi è generalmente imputabile alle acque meteoriche che si miscelano con quelle profonde. Nei vulcani considerati e nelle acque di *reservoir* studiate il contributo di acque meteoriche è assente (vedi discussione sugli isotopi) e la concentrazione di CO_2 rilevata nei gas è molto ridotta (Tabella 4.2). Di conseguenza la concentrazione di HCO_3^- dipende principalmente dai processi mediati dall'attività batterica descritti e dall'equilibrio che è stato raggiunto tra le specie carbonatiche durante la diagenesi.

Le acque del *reservoir* di Salsomaggiore sono un utile paragone per comprendere le caratteristiche delle acque dei vulcani di fango in quanto rappresentano le acque di formazione contenute nelle successioni di avanfossa nord appenniniche. Inoltre, la struttura di Salsomaggiore è la più antica e ha subito la storia diagenetica più lunga tra quelle presenti, raggiungendo un equilibrio geochimico al suo interno. Durante l'evoluzione diagenetica dell'acqua di mare per formare le brine presenti nei *reservoirs* profondi si assiste a un aumento della concentrazione del Ca^{2+} e a una diminuzione del Mg^{2+} in soluzione (Hanor, 2001). Le quantità di Ca^{2+} e Mg^{2+} in soluzione sono generalmente controllate dall'equilibrio dei carbonati attraverso la precipitazione di fasi minerali (Kharaka e Hanor, 2007). Il rapporto Mg/Ca nell'acqua oceanica è 3:1, mentre nei campioni considerati è pari a circa 1:1 a Rivalta e Torre e a 2:1 a Nirano (Tabella 4.1). Salsomaggiore mostra un rapporto di 1:5, riflettendo la rimozione preferenziale del Mg^{2+} se comparato con il Ca^{2+} (White, 1965). La mancanza di successioni carbonatiche nell'area porta alla considerazione che le abbondanze di questi ioni siano state determinate unicamente dalle interazioni con le unità silicoclastiche presenti. I processi di precipitazione e/o dissoluzione di cementi in questa particolare condizione non

sono rilevanti in quanto è stato raggiunto da tempo un equilibrio delle fasi carbonatiche in assenza di scambi con la CO_2 dalla superficie; inoltre, la permeabilità degli orizzonti del *reservoir* è mantenuta proprio grazie alla saturazione dei pori da parte dei fluidi e soprattutto di gas metano. Solo al variare delle condizioni fisico-chimiche possono variare le condizioni di cementazione. I processi responsabili per l'aumento di Ca^{2+} nel *reservoir* di Salsomaggiore possono implicare un sistema che può essere riferito alla presenza di dieci fasi minerali silicatiche e che è concomitante all'aumento del Cloro, come descritto in Hanor (1996). Secondo l'autore, con l'aumento della salinità si assiste a una progressiva solubilizzazione del quarzo, sebbene l'arricchimento di Silice in soluzione sia modesto in quanto subito incorporato in altre fasi minerali argillose, quali quelle generate in conseguenza dell'idrolisi dell'anortite, che allo stesso tempo rilascia ioni Ca^{2+} aumentandone le concentrazioni nella soluzione. Un ulteriore processo che contribuisce all'arricchimento di questo ione nelle acque considerate è la filtrazione di membrana. Il Ca^{2+} ha una ridotta mobilità in conseguenza della doppia carica positiva e del grande raggio ionico nella forma idrata (White, 1965), per cui tende a concentrarsi nelle frazioni ipersaline residuali.

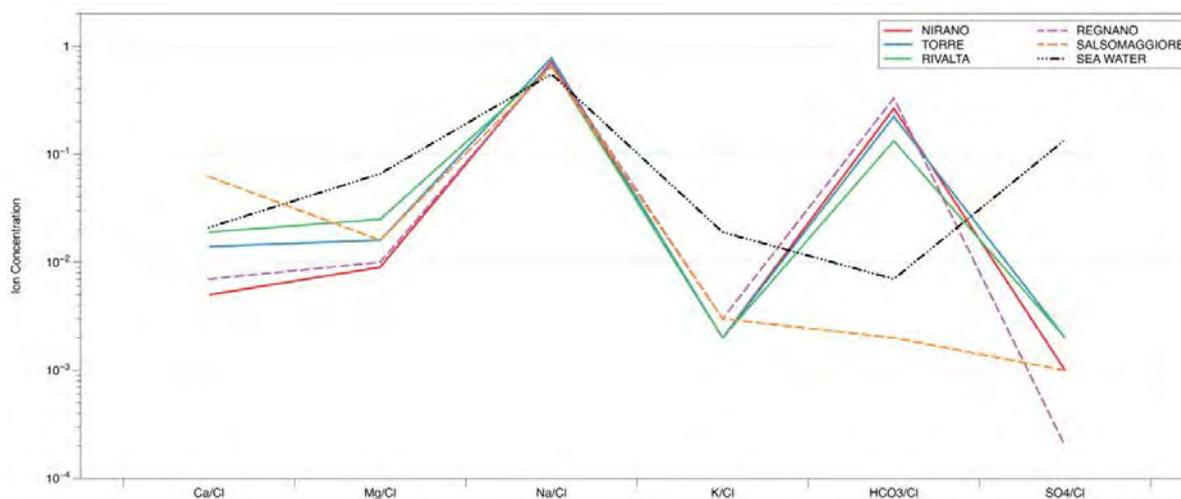


Figura 4.8 Andamento delle concentrazioni normalizzate con il cloro degli ioni maggiori nelle acque dei vulcani di fango e nei siti di riferimento. Nonostante alcune differenze, commentate nel testo, queste caratterizzano le acque saline come appartenenti ad un unico sistema sorgente.

Il Magnesio decresce con la profondità e l'aumento di temperatura, parzialmente a causa dell'inserimento nel reticolo cristallino delle miche dei sedimenti fini (Kharaka e Hanor, 2007; White, 1965) o per le reazioni di precipitazione della dolomite (Collins, 1975). Inoltre, il Mg^{2+} in forma idrata assume una conformazione ad ottaedro che ne aumenta le dimensioni e impedisce una facile migrazione attraverso le membrane pelitiche, come descritto da Collins (1975). Il Sodio è il catione più abbondante nelle acque dei vulcani di fango analizzati. Il rapporto Na/Cl è maggiore se comparato con la composizione originale dell'acqua di mare,

per un possibile contributo derivante dai minerali argillosi presenti e perché è quello che attraversa più facilmente le membrane pelitiche.

Nelle acque saline profonde il Cloro deriva da quello presente al tempo della sedimentazione, dal mescolamento con brine più saline e dalla dissoluzione dei minerali che lo contengono, principalmente alite (Hanor, 1996). Nei casi analizzati la fonte di Cl⁻ si individua nell'acqua marina originaria, poiché gli altri processi non sono applicabili al contesto analizzato. Nelle acque emesse dai vulcani di fango la concentrazione di Cl⁻ raggiunge livelli un ordine di grandezza minore rispetto all'acqua di mare (6635 ppm a Nirano, 6082 ppm a Torre, 7686 ppm a Rivalta e 19500 nell'acqua di mare standard), mentre a Salsomaggiore si ha una concentrazione pari a 95006 ppm. Poiché il Cloro è un elemento conservativo, le variazioni riscontrate nelle sue abbondanze sono imputabili a meccanismi di diffusione e di filtrazione, e non dall'equilibrio termodinamico con una o più fasi minerali (Hanor, 1994).

La geochimica del Bromo è fortemente correlata a quella del Cl⁻ nelle brine bacinali profonde, e il rapporto Br/Cl può essere utile per risalire alla fonte principale di Cloro (Kharaka e Hanor, 2007). I campioni analizzati mostrano alti rapporti Br/Cl, indicativi di brine derivate dall'evaporazione di acqua marina (White, 1965; Kharaka e Hanor, 2007; Hanor, 1994). Tuttavia, questo processo non è pienamente applicabile per le acque saline dell'Appennino Settentrionale. La quantità di Br⁻ nei vulcani di fango esaminati è circa pari a quella dell'acqua oceanica; non si può escludere che quest'ultimo possa in parte subire l'influenza della filtrazione di membrana nonostante non sia stato definito un trend preciso per l'azione di questo processo sullo ione (White, 1965). Di conseguenza, è possibile supporre un contenuto nettamente maggiore nel *reservoir*, come peraltro provato dalla situazione di Salsomaggiore, dove la sua concentrazione arriva a toccare i 360 ppm (Tabella 4.1). L'elevato contenuto di Br⁻ è originato dall'alterazione termica della materia organica durante il seppellimento e la diagenesi; tale processo è responsabile anche dell'alta concentrazione di Iodio registrata. Quest'ultimo ione ha origine nella materia organica marina, dalla quale è rilasciato durante la progressiva degradazione termica (Kharaka e Hanor, 2007). La concentrazione di Iodio a Torre, Rivalta e Nirano è fortemente arricchita rispetto ai valori standard per l'acqua di mare, raggiungendo concentrazioni massime pari nei tre siti a 56 ppm (Ottobre 2009), 47 ppm (Aprile 2010) e 50 ppm (Marzo 2009). La presenza dello Iodio di possibile derivazione dagli idrocarburi oleosi, suggerisce una concentrazione dello stesso in soluzione nell'ambiente profondo superiore a quanto evidenziato dalle acque emesse, come nuovamente confermato dalle acque di Salsomaggiore. L'influenza della materia organica nella composizione delle acque saline è dimostrata anche dall'alto contenuto in ione ammonio (NH₄⁺) a Torre (2,16

ppm), Rivalta (1,60 ppm) e Nirano (2,16 ppm). L'abbondanza relativa di NH_4^+ nelle acque di giacimento deriva dall'ambiente genetico degli idrocarburi, il quale è ricco in NH_3 originato dal decadimento anaerobico delle proteine. Le condizioni di pH acido comunemente osservabili in tale ambiente portano alla trasformazione di NH_3 in NH_4^+ (Collins, 1975). È quindi plausibile che la frazione organica responsabile per l'alto contenuto in Br^- , I^- , e NH_4^+ derivi dalla materia organica presente, sia sotto forma di idrocarburi oleosi che dispersa nei sedimenti.

La geochimica del Boro può rivelarsi utile per chiarire alcuni aspetti circa l'origine delle acque che vengono emesse dai vulcani di fango dell'Appennino Settentrionale. In accordo con alcuni lavori (es. You et al., 1996; Kopf e Deyhle, 2002) il Boro in soluzione deriva principalmente dai processi diagenetici correlati con la trasformazione della smectite in illite. Come conseguenza dell'aumento della temperatura e dello stress tettonico il Boro adsorbito nei minerali viene rilasciato nella fase fluida. Nei campioni analizzati le sue concentrazioni sono alte (117,8 ppm, 69,25 ppm e 53,30 ppm a Nirano, Torre e Rivalta rispettivamente), e può quindi essere associato con un ambiente di origine profondo. Il contributo del meccanismo di rilascio o ri-adsorbimento nei minerali argillosi sulla sua abbondanza non può essere pienamente identificato, anche se l'acqua di Salsomaggiore mostra l'*end-member* per il Boro, le cui concentrazioni sono pari a 358 ppm, che sembrano confermare la trasformazione in profondità della smectite in illite.

Isotopi dell'acqua

Per le acque emesse dai vulcani di fango è stata effettuata l'analisi degli isotopi stabili dell'ossigeno e dell'idrogeno, per valutare il possibile contributo dell'acqua meteorica e l'alterazione nella composizione dovuta al mescolamento di acque profonde di differente origine (Tabella 4.1). Numerosi studi sulla composizione isotopica e geochimica delle acque bacinali hanno mostrato che queste sono frequentemente composte dal mescolamento di acque di origini differenti (Kharaka e Hanor, 2007 e bibliografia contenuta). Le analisi effettuate a scala globale sulla composizione degli isotopi stabili delle brine dei bacini sedimentari hanno evidenziato un progressivo aumento nelle abbondanze di $\delta^{18}\text{O}$ e δD con il tempo e la profondità (Clark e Fritz, 1997).

Le acque di Torre, Rivalta e Nirano mostrano rapporti $\delta^{18}\text{O}$ pari rispettivamente a 3,91‰, 4,66‰ e 4,62‰ V-SMOW, mentre il δD è pari a -10,3‰, -14,1‰ e 1,5‰ (Tabella 4.1). Questi valori ricadono nell'intervallo già individuato per i vulcani di fango dell'Appennino Settentrionale (es: Minissale et al., 2000; Capozzi e Picotti, 2010). Inoltre, dalla Figura 4.9 si

evinces che non hanno subito un mescolamento con la componente meteorica. Come nel caso della composizione ionica, Salsomaggiore si differenzia dalle acque dei vulcani di fango; è caratterizzata da valori doppi di $\delta^{18}\text{O}$ (9,14‰).

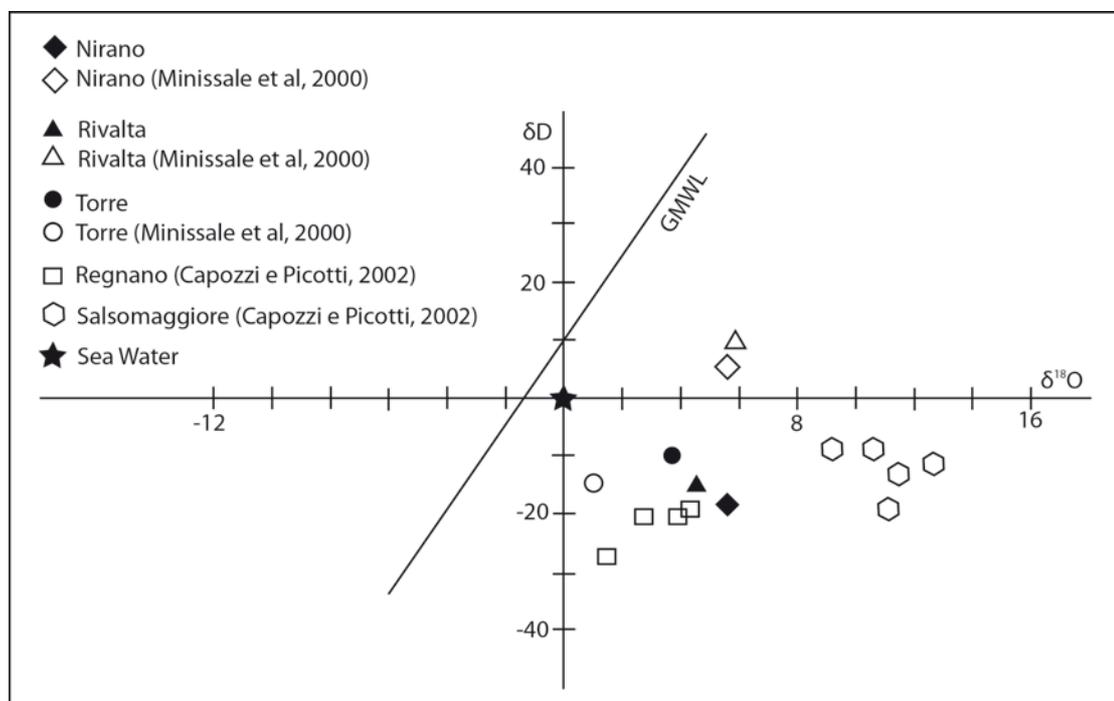


Figura 4.9 Diagramma relativo ai dati isotopici dei siti considerati, comparati con i quelli reperibili in letteratura.

Comunemente vari fattori sono responsabili per la variazione dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e di δD , come le interazioni acqua-roccia da alte temperature, il mescolamento con acque di origine diagenetica, la diluizione con acqua meteorica, il mescolamento con acqua marina parzialmente evaporata e lo scambio isotopico tra l'acqua e gli idrocarburi in essa contenuti (Kharaka e Hanor, 2007; Horita, 2009). Horita (2005) ha dimostrato che per intervalli di temperatura inferiori ai 100°C le interazioni roccia-fluido portano a una diminuzione di $\delta^{18}\text{O}$, mentre a temperature superiori a tale soglia c'è un arricchimento dell'isotopo più pesante. Come conseguenza si manifesta un "oxygen shift" nelle concentrazioni di $\delta^{18}\text{O}$. Basandosi sui dati di fissione dell'apatite è stato dimostrato che il *reservoir* burdigaliano di Salsomaggiore non ha mai sperimentato temperature superiori ai 70°C (Capozzi e Picotti, 2010), escludendo ogni tipo di contributo all'arricchimento in $\delta^{18}\text{O}$ derivante da interazioni acqua-roccia ad alta temperatura. L'arricchimento in δD nelle acque bacinali può essere parzialmente attribuito al mescolamento con l'acqua derivante dalla deidratazione delle argille durante la diagenesi e allo scambio tra l'acqua e gli idrocarburi o l' H_2S , cosa correlata a sua volta ad un arricchimento in $\delta^{18}\text{O}$ (Clark e Fritz, 1997). Molti autori riconoscono l'importanza derivante

dalla filtrazione di membrana sul frazionamento isotopico (es. Kharaka e Hanor, 2007), poiché prove sul campo ed esperimenti di laboratorio dimostrano il generale arricchimento negli isotopi pesanti, specialmente di ^{18}O , nelle acque “concentrate” e la parziale rimozione da quelle filtrate, se comparate (Coplen e Hanshaw, 1973). Ciononostante, il δD mostra solo variazioni di minor entità tra acque a diversa concentrazione ionica. Tuttavia, alcuni esperimenti hanno mostrato risultati contrastanti o incerti (Longstaffe, 2000), generando incertezza circa l’efficienza del meccanismo di filtrazione per il frazionamento isotopico. Il contenuto in δD nelle acque analizzate riflette un parziale contributo di acque derivanti dalla deidratazione delle argille, come confermato anche dalla geochimica del Boro. Questi aspetti confermano la presenza di interazioni fluido-roccia-idrocarburi nei vulcani di fango del Nord Appennino, così come era già stato dedotto con l’analisi della composizione chimica delle acque.

Dai risultati esposti, e dai dati di letteratura (es: Capozzi e Picotti, 2010; Boschetti et al., 2011), si può ricavare che l’acqua emessa dai vulcani di fango dell’Appennino Settentrionale è originata dall’acqua marina inclusa nei sedimenti di avanfossa miocenica durante la deposizione, la quale è stata modificata dai processi di diagenesi all’interno dei *reservoirs* e dalla migrazione verso gli orizzonti più superficiali sino all’emissione in superficie.

4.3.2 Idrocarburi

Durante le fasi di maggior attività sono stati collezionati campioni di olio e gas dalle bocche principali dei vulcani di fango. La scelta di acquisire questi campioni durante fasi di emissione più intense è stata dettata dalla necessità di minimizzare le eventuali alterazioni derivanti dalla lenta risalita degli idrocarburi dal *reservoir* verso la superficie, nonché nel caso degli oli e dei condensati quelle legate alla prolungata esposizione in superficie. Questi ultimi, infatti, possono essere fortemente degradati in conseguenza della permanenza in condizioni ossidanti al contatto con l’atmosfera. Sono stati campionati i gas da tutte le strutture considerate, la frazione oleosa è stata acquisita esclusivamente nei siti di Torre e Rivalta, in quanto Nirano non ha mai presentato una loro emissione in quantità sufficienti al campionamento. Gli idrocarburi presenti nei siti oggetto di questo lavoro sono comparati con i dati disponibili per Regnano e Salsomaggiore.

4.3.2.1 Gas

I risultati delle analisi sulla frazione gassosa degli idrocarburi campionati mostrano la presenza prevalente di metano, seguito dalla CO_2 (Tabella 4.2). Gli *n*-alcani superiori al metano si possono considerare quasi assenti nei vulcani di Nirano, Torre e Rivalta (C_{2+} totali

rispettivamente pari a: 0,067%; 0,068%; 0,034%), mentre nel complesso di Regnano mostrano concentrazioni un ordine di grandezza superiore (0,4% Total C₂₊) (Capozzi e Picotti, 2002).

Tabella 4.2 Analisi della composizione e degli isotopi nei gas campionati. (a) da Minissale et al., 2000. (b) da Capozzi e Picotti, 2002. Bdl: below detection level (5 ppm).

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	nC ₄ H ₁₀	Σ C ₂₊	N ₂	CO ₂	δ ¹³ C CH ₄	δ ¹³ D CH ₄	δ ¹³ C CO ₂
	%	ppm	ppm	ppm	%	%	%	‰ PDB	‰ V-SMOW	‰ PDB
Nirano	98,0	651	14 ^(a)	bdl (5)	0,067	0,82	0,65	-46,87	-191,2	19,9
Torre	95,3	673	4 ^(a)	bdl (5)	0,068	0,71	3,75	-39,31	-169,4	-20,7
Rivalta	89,2	332	4 ^(a)	bdl (5)	0,034	6,95	1,18	-39,6	-206,9	31,31
Regnano ^(b)	96,7	3800	100	100	0,400	0,49 ^(a)	2,83	-44,7	-149	20,07

Altri gas, come CO, H₂S e N₂ hanno una rilevanza minore ai fini di questo lavoro. La composizione chimica dei gas C₁₊ e la presenza visibile di composti idrocarburici più pesanti sulla superficie dell'acqua all'interno delle bocche di emissione dei vulcani di fango suggeriscono una loro origine termogenica associata a condensati, classificando il gas come *wet* e di conseguenza generatosi durante la fase di catagenesi. La bassa concentrazione di C₂₊ nel gas può essere dovuta a differenti processi, tra i quali (1) la progressiva degradazione termica, (2) una *source rock* ad uno stadio di maturità avanzato, che genera progressivamente minori quantità di idrocarburi più pesanti (Schoell, 1983), (3) il frazionamento molecolare dovuto ai processi di filtrazione che agiscono durante la migrazione (Deville et al., 2003; Etiope, 2009). Quest'ultimo processo avviene principalmente per opera di sedimenti fini, nel nostro caso rappresentati dalle Unità Liguri, e preferibilmente non fratturati (4) la degradazione anaerobica con la possibile produzione di metano biogenico secondario operata da consorzi batterici (Etiope et al., 2007). Dalla comparazione dei dati riportati in letteratura con i risultati delle analisi effettuate per questo studio, è verosimile supporre che più processi agiscano contemporaneamente nelle aree considerate.

L'analisi degli isotopi stabili è un valido strumento che permette di chiarire alcuni aspetti della storia evolutiva degli idrocarburi campionati. Sono stati analizzati gli isotopi stabili δ¹³C e δD nel metano e il δ¹³C nella CO₂. In Tabella 4.2 sono elencati i valori misurati. Sulla base del diagramma di correlazione degli isotopi sviluppato da Schoell (1983) (Figura 4.10), il gas dei vulcani di fango analizzati è identificabile come metano termogenico associato ad olio o condensati. Dai dati emerge che un miscelamento significativo con gas di origine microbica può essere escluso poiché, in quest'ultimo caso, il metano dovrebbe essere maggiormente arricchito della frazione isotopica più leggera (¹²C).

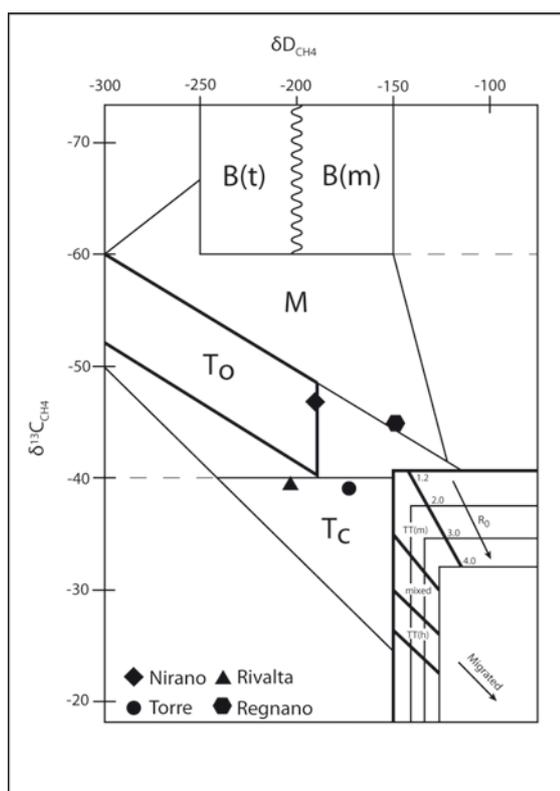


Figura 4.10 Diagramma di Schoell (1983) con la caratterizzazione dei campioni di gas considerati. Si può osservare la differenziazione tra il gruppo di Nirano-Regnano e quello di Torre-Rivalta.

Poiché il $\delta^{13}\text{C}$ del metano non subisce alterazioni durante la migrazione in assenza di un significativo mixing con gas di differenti origini (Schoell, 1983) o per il frazionamento durante la migrazione (Prinzhofer e Huc, 1995; Zou et al., 2007; Prinzhofer e Pernaton, 1997), in questo caso si può assumere che i valori riportati siano molto simili a quelli presenti al momento della sua genesi. Tale evidenza viene meglio mostrata in Figura 4.11. In occasione di un evento parossistico avvenuto a Regnano nel marzo del 1999 fu registrata una concentrazione di C_{2+} pari allo 0,67% (Capozzi e Picotti, 2002), e che Minissale et al. (2000) riporta una concentrazione di C_{2+} pari a 0,98%. Tali dati forniscono una prova del ruolo chiave rivestito dall'intensità dell'emissione fluida sulla qualità e la quantità degli idrocarburi emessi (Etiopie et al., 2007), e di conseguenza delle alterazioni determinate dai sistemi di emissione stessi (Figura 4.11). Il gas di Regnano, pur collocandosi nella zona di miscelamento tra il puro termogenico e il gas biogenico, non presenta un valido contributo di quest'ultimo poiché se si compara il dato con quello relativo all'evento parossistico si nota come quest'ultimo sia meno alterato per la sua rapida risalita dal *reservoir* e si colloca nel campo del puro termogenico.

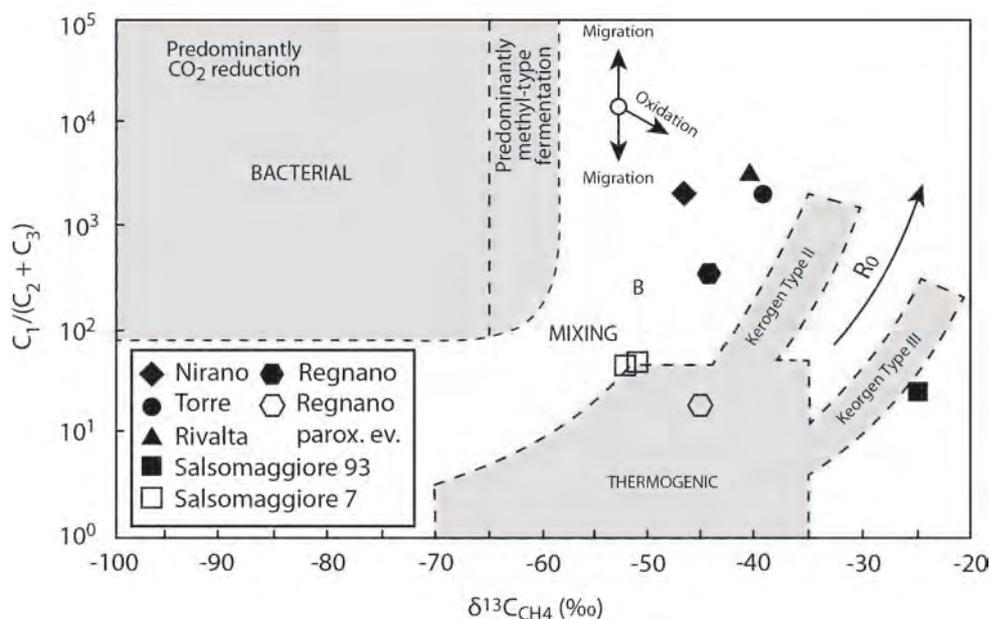


Figura 4.11 Diagramma di Bernard (1978) che mostra i valori isotopici del metano verso il rapporto molecolare tra il metano e il gruppo etano-propano. L'evento parossistico di Regnano (Capozzi and Picotti, 2002) permette di evidenziare la profonda influenza che ha la lenta migrazione sulla composizione del gas, ma non sul valore dell'isotopo.

Sulla base dell'arricchimento del $\delta^{13}C$, i siti di Torre e Rivalta, che rappresentano i vulcani di fango più occidentali, possono essere raggruppati e differenziati dai vulcani di fango di Nirano e Regnano. I primi presentano un maggiore quantitativo di ^{13}C , che può essere correlato con un più alto grado di maturità delle *source rocks*, caratterizzabili nello stadio finale della finestra olio (Schoell, 1983) e corrispondente a temperature nel range 150°-160°C ($R_0=1,1-1,2\%$). Diversamente, i vulcani più orientali sono alimentati da idrocarburi originatisi in rocce nello stadio definibile come maturo, rientrante nel range 120°-130°C ($R_0=0,8-0,9$). Le temperature a cui si trovano le *source rocks*, stimate sulla base del loro grado di maturità, permettono di determinare, anche se grossolanamente, la profondità alla quale si sono originati gli idrocarburi coinvolti nelle venute spontanee. Il gradiente termico medio nelle aree considerate dell'Appennino Settentrionale è pari a circa 23°C per chilometro (Zattin et al., 2002); le *source rocks* dei sistemi di Torre e Rivalta durante la generazione del gas erano a una profondità compresa tra i 5,8 e i 6,3 km, mentre le profondità per i siti di Nirano e Regnano sono di 4,5-5 km. Questi valori riflettono quelli precedentemente stimati da Mattavelli et al. (1983).

Tra i vari fenomeni che possono alterare la composizione dei gas emessi un ruolo particolare è ricoperto dalla biodegradazione anaerobica, la quale può essere associata con metanogenesi secondaria direttamente all'interno del *reservoir* o, in misura minore, durante la lenta migrazione (Etiopie et al., 2009; Milkov, 2010). La valutazione dell'entità di una eventuale

produzione di metano biogenico secondario è estremamente importante per evidenziare le alterazioni nella risposta isotopica del $\delta^{13}\text{C}$ del metano analizzato. La metanogenesi secondaria segue la riduzione della CO_2 , la quale è stata precedentemente prodotta dall'ossidazione anaerobica degli idrocarburi superiori (James e Burns, 1984; Pallasser, 2000). Analisi condotte su numerosi vulcani di fango in tutto il mondo (Etiopie et al., 2009) evidenziano che una concentrazione di CO_2 maggiore del 2% e un arricchimento nel suo $\delta^{13}\text{C}$ superiore a +10‰ sono indice di biodegradazione anaerobica degli idrocarburi. L'isotopo $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 mostra una grande variabilità tra i siti di Rivalta e Nirano rispetto a quello di Torre (Tabella 4.2). I primi (rispettivamente 31,31‰ e 19,9‰ PDB) sono spiccatamente arricchiti nell'isotopo pesante, mentre il secondo (-20,7‰ PDB) ne è depauperato. Tali valori per i siti di Rivalta e Nirano sono indice di un qualche grado di alterazione e degradazione della frazione oleosa più pesante. La metanogenesi secondaria batterica non sembra produrre tuttavia chiare evidenze nel valore isotopico del $\delta^{13}\text{C}$ del metano; non si può quindi definire quantitativamente l'eventuale contributo di gas microbico secondario. Contrariamente ai primi due siti, le venute di Torre presentano un valore $\delta^{13}\text{C}$ spiccatamente negativo, potenziale indice dell'assenza di tali processi. Tale risultato non esclude a priori l'alterazione anaerobica degli oli, in quanto l'arricchimento in $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 testimonia esclusivamente la rimozione di ^{12}C dal sistema in conseguenza della generazione di metano biogenico secondario. Inoltre, dati di letteratura mostrano come le concentrazioni del $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 siano estremamente variabili nel tempo e nello spazio, anche all'interno di una singola area di emissione (Etiopie et al., 2009). Pertanto, l'unica analisi effettuata a Torre non esclude a priori la presenza di metanogenesi secondaria che, per analogia con il vicino sito di Rivalta, rimane plausibile.

4.3.2.2 Olio

Gli apparati vulcanici analizzati non hanno una continua e abbondante emissione di idrocarburi liquidi. I campioni di olio analizzati in questo studio sono stati collezionati nei vulcani di fango di Torre e Rivalta; non è stato possibile ottenere l'olio di Nirano in quanto i volumi emessi sono insufficienti per l'analisi. L'analisi degli oli e la loro correlazione con la *source rock* necessitano che questi non siano stati alterati in modo significativo da processi quali la biodegradazione, l'eccessiva maturazione o il frazionamento evaporativo (Mackenzie, 1984; Peters e Moldowan, 1993). Come confronto con gli oli non fortemente alterati sono stati prelevati due campioni di olio dai pozzi presenti a Salsomaggiore, all'interno del *reservoir* più antico del sistema del pede-appennino.

L'analisi degli Total Ion Cromatograms (TIC) relativi agli oli dei vulcani di fango (Figura 4.12 a,b) ha evidenziato profili molecolari estremamente alterati. Per tali ragioni l'interpretazione delle caratteristiche degli oli che viene qui presentata deve essere considerata con cautela, nonostante offra alcune buone evidenze.

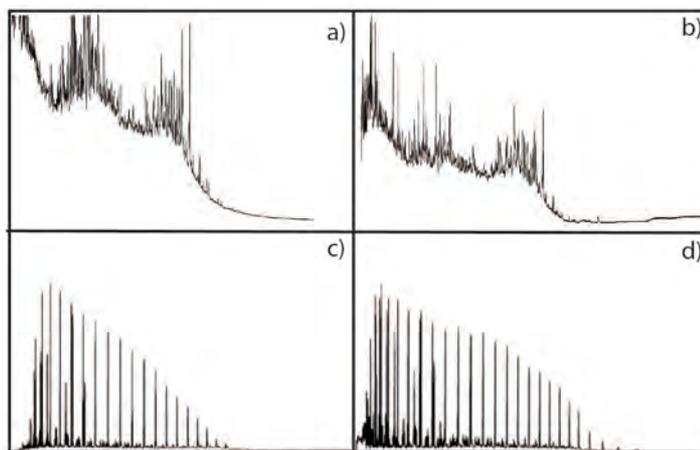


Figura 4.12 Total Ion Cromatograms (TIC) degli oli di Torre (a), Rivalta (b), Salso 93 (c) e Salso 8 (d).

L'analisi mostra una forte biodegradazione in entrambi i siti, corrispondente a un indice PM pari a 6/7 (Peters e Moldowan, 1993), determinato dalla completa rimozione degli *n*-alcani e degli sterani. In conseguenza non è stato possibile determinare la quasi totalità degli indici utili all'interpretazione. Il livello di biodegradazione raggiunto indica un'attività batterica prolungata nel tempo, fatto che porta a escludere una alterazione degli oli avvenuta esclusivamente lungo i condotti di risalita dei vulcani di fango e, di conseguenza, a individuare la presenza di almeno un *reservoir* contenente idrocarburi biodegradati (Peters e Moldowan, 1993). La presenza di olio biodegradato nei vulcani di fango conferma quanto dedotto in precedenza grazie al $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 . In generale, tale processo coinvolge un *reservoir* con temperature inferiori ai 60°-80° C, collocabile nel contesto analizzato a profondità non superiori a 2-3 km (gradiente termico medio regionale 23°/km), oltre le quali non sarebbe consentito lo sviluppo delle comunità batteriche responsabili per la biodegradazione (Etiopie et al., 2009; Feyzullayev e Movsumova, 2001; Pallasser, 2000). Nello specifico, per verificare la presenza di comunità batteriche all'interno dei sistemi in analisi sono state effettuate colture in ambiente anaerobico presso i laboratori ENI. I dati emersi da tali analisi hanno mostrato la presenza di batteri mesofili, appartenenti ai gruppi degli APB (Acid Producing Bacteria) e SRB (Sulphate Reducing Bacteria), responsabili per la degradazione degli oli in condizioni riducenti. La temperatura ottimale per il loro sviluppo è pari a 37°C, si colloca quindi perfettamente nel range proposto. Grazie al valore di

temperatura ricavato dalle colture batteriche, si può supporre la presenza di un *reservoir* a circa 1 km di profondità. Inoltre, Capozzi e Picotti (2002) riportano per il sito di Regnano anche la presenza di cellule di SRB con temperatura di incubazione di 60°C, individuando la possibile presenza zone di accumulo a differenti profondità all'interno di uno stesso sistema di emissione.

L'analisi degli oli di Torre e Rivalta mostra un contenuto di sterano C₂₈ maggiore rispetto agli sterani C₂₇ e C₂₉, indicando che la materia organica originaria è di prevalente origine marina. Numerosi studi hanno evidenziato un generale incremento del contenuto relativo dello sterano C₂₈ e la contemporanea diminuzione dello sterano C₂₉ con la diminuzione dell'età geologica, (Grantham e Wakefield, 1988). I campioni hanno rivelato la presenza di Sterano X e 18α(H)+18β(H)Oleanano. Quest'ultimo deriva dalle angiosperme presenti a partire dal tardo Cretaceo ed è comunemente correlato con rocce madri di età terziaria (Ekweozor e Udo, 1988; Riva et al., 1986).

L'analisi dei biomarkers negli oli ha evidenziato una roccia madre di tipo argilloso (Ts/Tm > 0,6) (Peters e Moldowan, 1993). L'indice Ts/Tm (18α(H)-22,29,30-trisnorhopane/17α(H)-22,29,30-trisnorhopane) è un tipico indicatore molecolare utilizzato per la determinazione della maturità degli oli (Van Grass, 1990). Nei campioni analizzati evidenzia un grado di maturità leggermente inferiore per gli oli del sito di Rivalta rispetto a quelli di Torre, con valori rispettivamente pari a 0,87 e 1,05. Tuttavia, questo parametro è soggetto ad alterazioni dovute all'attività di biodegradazione microbica, che favoriscono l'aumento della concentrazione di Tm lasciando Ts invariato e di conseguenza portando ad una diminuzione del rapporto Ts/Tm (Bao e Zhu, 2010). Considerando questo e il fatto che i valori non differiscono eccessivamente tra loro, il risultato ottenuto può non rappresentare una reale differenza in maturità tra i due siti.

L'isomerizzazione degli sterani C₂₉ 20S/(20S+20R) è un altro indicatore per la maturità degli oli. Il valore ottenuto per il sito di Rivalta è 0,51, mentre per Torre è 0,66. Tale parametro tende ad aumentare con la maturità dell'olio, sino al raggiungimento di uno stato stazionario individuato dal range 0,52-0,55 e corrispondente alla fase principale di generazione degli oli (R_o ≈ 0,8-0,9). Si evince quindi che gli oli di Rivalta hanno quasi raggiunto l'equilibrio, mentre il valore di Torre è nettamente superiore. Anche in questo caso il parametro viene influenzato dalla biodegradazione dell'olio, arrivando alla perdita del suo significato geochimico nel caso di una severa biodegradazione; negli oli parzialmente degradati al contrario questo può essere impiegato senza incorrere in interpretazioni errate (Peters e Moldowan, 1993). Nel nostro caso la maturità degli oli di Torre non può essere desunta sulla

base di questo parametro, in quanto sia il valore ottenuto che il valore di PM 6/7 sono indice di una alterazione rispetto al valore originario. Analogamente anche per Rivalta la degradazione potrebbe portare ad una interpretazione non completamente corretta e affidabile. Tuttavia, a partire dal $C_{29} 20S/(20S+20R)$ di Rivalta si può stimare la riflettanza della vitrinite ottenendo un valore di R_o pari a circa 0,75%, che, pur forse essendo sovrastimato, è inferiore a quello calcolato per questi vulcani attraverso l'analisi isotopica del metano ($R_o \approx 1,2$). La notevole differenza tra i due valori ottenuti per gli oli e il gas dimostra l'assenza di una relazione genetica comune per i due, e descrive la presenza di differenti rocce madri e/o un maggiore grado di maturità durante la generazione del gas rispetto a quello dell'olio. Da queste considerazioni si desume che le differenze osservabili nelle analisi chimiche dei due oli potrebbero non descrivere accuratamente le condizioni all'interno della roccia madre al tempo della loro formazione. L'uso dei diamantoidi potrebbe essere maggiormente indicativo del grado di maturità.

Per confronto con gli oli emessi dai vulcani di fango, e per la necessità di ottenere campioni meno degradati che rispecchiassero la loro condizione all'interno del *reservoir*, sono stati prelevati gli oli da due pozzi perforati a Salsomaggiore, che come nel caso delle acque costituisce l'unico sito da cui è possibile ottenere questa qualità del dato.

I TIC dei campioni Salso 93 e Salso 8 (Figura 4.12 c-d) mostrano dei profili molecolari scarsamente alterati, dai quali non emerge una loro significativa modifica rispetto alle condizioni di generazione. Tuttavia in un campione prelevato in tempi passati è stata verificata la presenza dei più comuni processi di alterazione, quali biodegradazione, *water washing* e frazionamento evaporativo (F. Mosca, comunicazione personale). La mancanza di una biodegradazione significativa è confermata dai rapporti Pr/C_{17} e Ph/C_{18} . Il diagramma di Figura 4.13 fornisce indicazioni circa il livello di biodegradazione, la tipologia di materia organica presente nella *source rock*, l'ambiente di deposizione e la maturità degli oli (Peters et al., 1999).

Tabella 4.3 Analisi della composizione degli oli campionati.

	Salso 93	Salso 8
Bulk parameters		
OEP	0,98	1,00
GCMS Para 1		
PrPh	1,46	1,94
Tri	0,88	0,60
Tet	0,17	0,13
Trit	5,30	4,66
TsTm	0,88	0,80
C29Hop/C30Hop	0,73	0,72
C29ts/C30*	3,90	4,03
C30*/C30Hop	0,07	0,06
Dia	0,46	0,44
GCMS Para 2		
<i>O.M. parameters</i>		
C27/C29 sterane	1,50	1,30
C28/C29	1,31	1,42
%27	39,21	35,02
%28	34,56	38,13
%29	23,23	26,85
sterani/hopani	0,60	0,47
<i>Maturity parameters</i>		
Pr/C17	1,05	0,91
Ph/C18	0,69	0,47
S/S+R terpane	0,59	0,56
S/S+R sterane	0,33	0,32
BB/aa	0,44	0,45
T/TM	0,50	0,40
MPI	1,05	0,91
TsTm	0,88	0,80
<i>Other</i>		
oleanane/30hop	0,22	0,25
31/30	0,30	0,34
Methylhopane	nd	2,85
R _c	0,65	0,65

Da questo e dal rapporto Pr/Ph (1,94) si ricava che gli oli di Salso 8 sono originati da un kerogene misto di tipo II/III, la cui materia organica originaria si è depositata in condizioni sub-ossiche. Il campione Salso 93 mostra un maggiore contributo di materia organica terrigena e la deposizione in un ambiente più ossidante; i due campioni sono in ogni caso comparabili. Le evidenze generali per gli oli della fascia pedecollinare appenninica, l'alto rapporto Pr/Ph (1,46) e i valori dei parametri esposti nei paragrafi seguenti sottolineano una roccia madre a prevalente carattere marino, con apporti terrigeni minori e depositatasi in condizioni sub-ossiche.

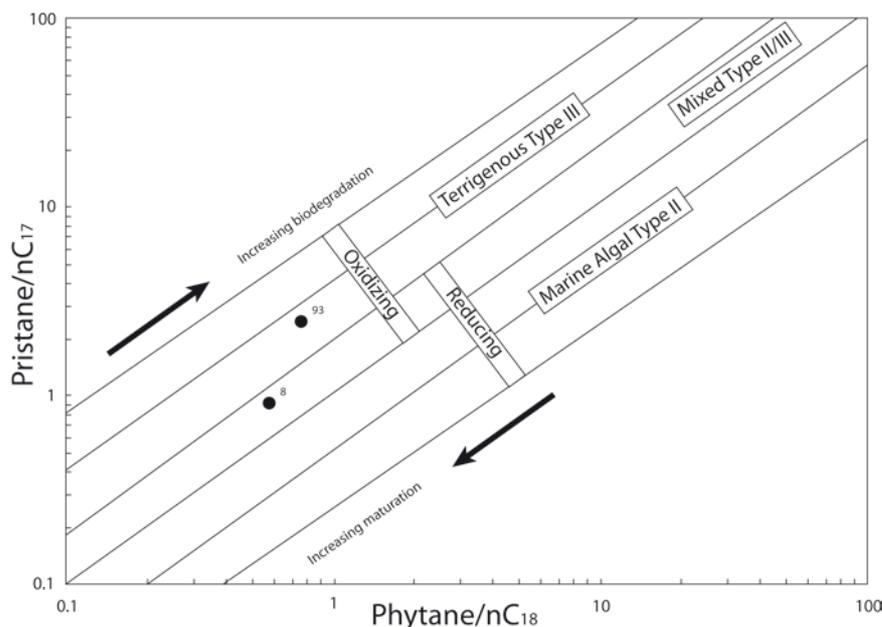


Figura 4.13 Confronto tra i rapporti Pristano/nC17 e Fitano/nC18 per gli oli di Salsomaggiore.

L'alto *Diasterane Ratio* (Dia) per entrambi i campioni (Tabella 4.3) indica una *source rock* ricca in argilla, come confermato dagli alti rapporti Ts/Tm. Quest'ultimo rapporto è sensibile alle reazioni catalizzate dalle argille (Rullkotter et al., 1985) e, ai bassi valori di maturità (R_0 0,65%), è influenzato esclusivamente dalla tipologia della roccia madre (Van Grass, 1990). La distribuzione degli sterani regolari C_{27} - C_{28} - C_{29} permette di ricavare la tipologia di materia organica presente nelle *source rocks*. In entrambi i campioni si ha una netta prevalenza di materia organica marina, con un contributo secondario di origine terrigena, per la prevalenza di C_{27} e C_{28} sul C_{29} . Inoltre, l'origine marina è confermata anche dagli elevati rapporti $C_{29}\text{Hop}/C_{30}\text{Hop}$ (Burgan et al., 2010).

La presenza di Oleanano all'interno degli oli analizzati porta a rapporti Oleanano/(Oleanano+ C_{30} Opano) (*Oleanane Index*) che sono diagnostici di *source rocks* di età terziaria, in quanto superiori a 0,20 (Peters e Moldowan, 1993; Peters et al., 1999). Nonostante il massimo sviluppo delle angiosperme che contengono questa molecola si sia verificato durante Terziario, la loro presenza è documentata anche durante il Cretaceo superiore, che non può venire escluso a priori dalle nostre valutazioni. In taluni casi si può verificare la contaminazione degli oli da parte dell'Oleanano presente nelle rocce con cui essi vengono in contatto durante la migrazione o nel *reservoir*. Tuttavia, tale evento è raro in quanto i biomarker presenti negli oli che migrano generalmente sovrastano per abbondanza quelli contenuti nelle rocce povere di materia organica attraversate (Peters e Moldowan, 1993) e potrebbe produrre una segnale di maturità alterato (Peters et al., 1999). Le analisi isotopiche evidenziano che i rapporti $\delta^{13}\text{C}$ per l'olio di Salso 8 corrispondono a -23,52‰ per

la frazione satura e a -22,63‰ per quella aromatica, indicativi di una roccia madre di età terziaria. Sembrano quindi escludere il Mesozoico come zona di origine dell'olio considerato. L'origine dell'Oleanano nelle piante superiori è considerata anche indice di un apporto di materia organica terrigena al sistema di generazione degli oli. I bassi valori del rapporto, di poco superiori alla soglia di 0,20, confermano il contributo secondario di kerogene di tipo III determinato precedentemente.

Un aspetto essenziale per la caratterizzazione degli oli indagati è il loro grado di maturità, che mostra una perfetta equivalenza tra i due campioni. I valori di OEP (*Odd-Even Predominance*) ottenuti suggeriscono oli termicamente maturi. I valori di R_0 equivalente che sono stati determinati grazie ai rapporti di isomerizzazione degli steranoi sono pari a 0,65%, identificando oli poco maturi e nelle fasi di generazione iniziali. La conversione degli $\alpha\alpha$ sterani da $C_{29} 20R$ a $20S$ porta ad un aumento del rapporto $20S/(20S+20R)$ con il grado di maturità, solitamente giungendo a uno stato di equilibrio per valori di circa 0,52-0,55, quando viene raggiunta la fase principale nella generazione degli oli ($R_0=0,8/0,9$) (Peters e Moldowan, 1993). I rapporti $C_{29} 20S/(20S+20R)$ sono pari a 0,33 per Salso 93 e a 0,32 per Salso 8, rimanendo abbastanza inferiori ai valori relativi al picco di generazione e identificando quindi un olio poco maturo. L'isomerizzazione degli sterani C_{29} nelle posizioni C_{14} e C_{17} dalla configurazione $\alpha\alpha$ a quella $\beta\beta$ è espressa dal rapporto $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, il quale raggiunge uno stadio stazionario intorno al picco di generazione degli oli corrispondente a un valore di 0,70 (Mackenzie et al., 1980). Anche in questo caso i valori ottenuti collocano i campioni in un range di bassa maturità.

Dalle considerazioni ricavate sulla base dei vari indici considerati emerge che non vi sono sostanziali differenze tra i due campioni di Salsomaggiore, i quali sono perfettamente comparabili. Nonostante le scarse informazioni disponibili riguardo gli oli emessi dai vulcani di fango, si può ricavare che questi sono generati da *source rocks* simili a quelle che alimentano il sistema di Salsomaggiore con l'unica differenza che risiede nel grado di maturità, sebbene questo dato sia da considerare con riserva in quanto ricavato dai valori di isomerizzazione degli sterani, che sono stati alterati in seguito alla notevole biodegradazione. Una sostanziale differenza, tuttavia, risiede nell'assenza di Sterano X a Salsomaggiore. Benché non se ne conosca il suo significato esatto, la sua assenza negli oli di Salsomaggiore pone seri dubbi su una facile e positiva correlazione con gli oli di Torre e Rivalta. Il valore di riflettanza della vitrinite equivalente determinato per gli oli del sito di Rivalta è pari a circa 0,75% (dato da considerarsi con le dovute cautele) e corrisponde a una temperatura di formazione compresa nel range tra 100° e 110°C. Le profondità ricavabili individuano una

source rock che al tempo di generazione degli oli si trovava alla profondità di circa 3,7-4,1 km, attualmente corrispondenti alle successioni di avanfossa serravalliane o subito precedenti. L'olio di Salsomaggiore presenta un R_0 pari a 0,65% ricavato dai dati di isomerizzazione degli sterani, le cui temperature corrispondenti sono di circa 95°-100°C, equivalenti a profondità di 3,4-3,7 km. Nell'area indagata attualmente a tali profondità si trovano le successioni di avanfossa di età burdigaliana, che costituiscono il principale *reservoir*. Mosca comunicazione personale, ENI S.p.A.) ha determinato valori di riflettanza della vitrinite per gli oli di Salsomaggiore superiori a 1%, testimoniandone un alto grado di maturità, come riportato anche da Picotti et al. (2007). Questa evidenza sembra essere confermata da dati recenti relativi ai diamandoidi dell'olio di Salso 8, ancora in fase di studio. Attualmente tale scenario indica una profondità di generazione di circa 5,4 km (temperatura \approx 140°C); secondo la sezione geologica riportata nello stesso lavoro questa corrisponde alle successioni del Cretaceo Superiore o della base dell'avanfossa terziaria.

In accordo con l'interpretazione comunemente accettata per gli oli della Pianura Padana, le considerazioni esposte per gli oli sia dei vulcani di fango che di Salsomaggiore potrebbero suggerire che possano essere correlati al gruppo della Formazione Marnoso-Arenacea (Miocene), e di conseguenza con il gruppo degli oli di Cortemaggiore (Riva et al., 1986), a conferma della comune considerazione che tali oli siano omogenei e associati con un sistema *source/reservoir* di età Langhiano-Serravalliano. È stata riscontrata una leggera differenza tra i biomarkers di Cortemaggiore e di Salsomaggiore, probabilmente imputabile alla diversa età delle rocce coinvolte. Secondo quanto riportato per anni in relazione alla classificazione e all'origine degli oli, questi dovrebbero avere origine direttamente nelle unità del *reservoir* terziario (Riva et al., 1986). In realtà, le analisi degli oli di Salsomaggiore mostrano differenze da questo gruppo e si trovano all'interno di un *reservoir* di età burdigaliana, mentre gli oli di Cortemaggiore sono all'interno di un giacimento più recente, prevalentemente Tortoniano-Messiniano. Inoltre, secondo i dati ricavati dai diamandoidi gli oli di Salsomaggiore si sono formati a temperature maggiori rispetto a quelle dell'attuale *reservoir* burdigaliano. Questo dato porta a due scenari alternativi, il primo vede la presenza di due differenti *source rocks* di cui una più antica e profonda e una più recente e superficiale che alimentano il *reservoirs*, il secondo di una sola roccia madre che ha generato prima gli oli che si sono accumulati precocemente nel *reservoir* di Salsomaggiore e poi quelli legati a una fase di generazione successiva dovuta a un maggior seppellimento. Le variazioni laterali di seppellimento (lungo l'asse della catena) e la diversa età di deformazione delle unità di avanfossa sono responsabili

della migrazione in tempi diversi in unità di *reservoir* di età diversa, suggerendo la presenza di una *source* comune da cui questi idrocarburi sono stati espulsi.

A sostegno di questa ipotesi è da mettere in evidenza che non è verosimile la costante presenza di gas profondo termogenico in associazione a un olio che dovrebbe, invece, essere generato in orizzonti terziari decisamente più superficiali. La spiegazione più semplice è che il sistema presenta olio e gas generati da una *source* comune e profonda, probabilmente riferibile a orizzonti tardo mesozoici (Cretaceo superiore) in base a quanto ricavato dalle analisi discusse sopra. Questa ipotesi è supportata dalla mancanza di intervalli ricchi in materia organica all'interno delle successioni mioceniche presenti nelle aree considerate (TOC < 0,5%) (Capozzi e Picotti, 2010). Secondo i dati ricavati da questo studio gli oli di Salsomaggiore si sono formati a temperature maggiori rispetto alle rocce del *reservoir* attuale, migrando probabilmente in diverse fasi da orizzonti più profondi (Figura 4.14). Particolarmente rilevante è il risultato che la migrazione degli idrocarburi sarebbe responsabile delle diverse caratteristiche degli oli illustrate.

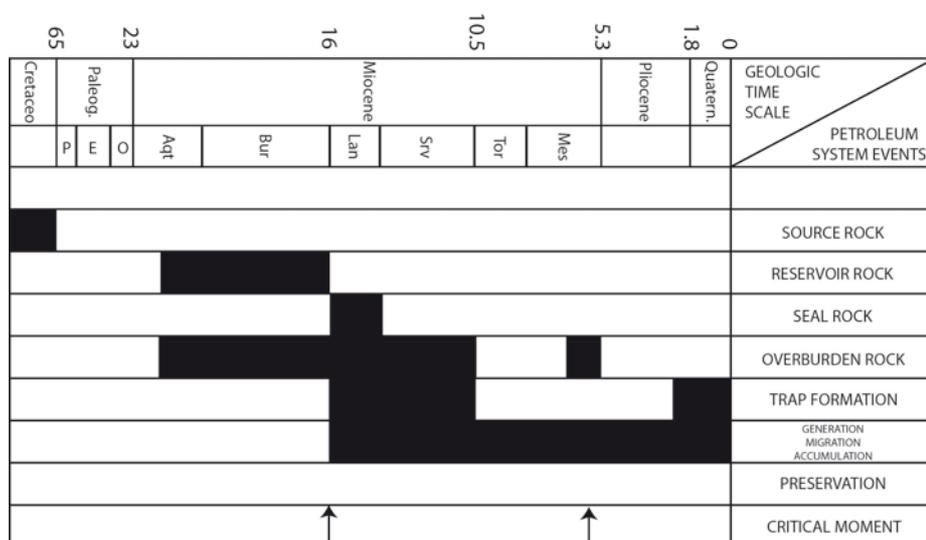


Figura 4.14 Total petroleum chart relativa agli oli campionati a Salsomaggiore.

4.4 Importanti informazioni per la ricostruzione della geologia profonda dei siti considerati

Lo studio dei risultati ottenuti con l'analisi chimica dei fluidi è stato impiegato per una migliore ricostruzione delle sezioni geologiche che descrivono le zone di emissione. I siti scelti presentano caratteristiche tettonico-stratigrafiche comparabili e individuano un meccanismo di migrazione dei fluidi che è simile per le emissioni presenti nella fascia

pedeappenninica. La struttura del sistema di emissione è generalmente formata da un reservoir principale all'interno delle successioni deformate dell'avanfossa miocenica sulle quali le Unità Liguri agiscono da seal e impediscono la dispersione dei fluidi, composti da acqua salina, gas e in misura minore olio. La presenza di una faglia estensionale sub-verticale funge da dreno, così da costituire per i fluidi una via di migrazione preferenziale verso la superficie. Durante la risalita i fluidi vengono progressivamente filtrati dalle unità pelitiche del seal e modificano le loro caratteristiche composizionali. Gli stessi sono responsabili per il trasporto del sedimento fino attraversato e la costruzione i vulcani di fango in superficie.

Nella determinazione dell'assetto profondo relativo alle emissioni si deve affrontare un problema principale: la localizzazione del *reservoir* dei fluidi all'interno della successione sedimentaria. Pur possedendo un profilo sismico che individua le strutture ipoteticamente idonee a tale ruolo, per ottenere una identificazione certa del *reservoir*, si possono sfruttare le informazioni ottenute dall'analisi delle componenti emesse in superficie, siano esse fango, acqua o idrocarburi. Di seguito vengono illustrati tali aspetti, prima per i siti occidentali e poi per Nirano.

L'analisi del nannoplancton calcareo contenuto nel fango dei vulcani dei siti di Torre e Rivalta ha evidenziato la presenza di forme riconducibili al Cretaceo superiore, al Paleocene/Eocene e al Serravalliano/Tortoniano. Nell'area considerata il Cretaceo è rappresentato dai complessi di base appartenenti all'Unità Tettonica Grotta, complesso di Case Boscaini, caratterizzato prevalentemente da breccie argillose costituite da blocchi calcarei immersi in una matrice argillosa. Le associazioni a nannoplancton dominanti sono di età paleocenica/eocenica, riconducibile ai flysh terziari di Monte Sporno. Questi sono composti prevalentemente da marne, a volte calcaree e a volte argillose, alle quali sono intercalati livelli di arenaria e argilla. Le caratteristiche litologiche e stratigrafiche di questi flysch portano al frequente accumulo di fluidi all'interno dei livelli più grossolani, come già documentato da Scicli (1972) che illustra il ritrovamento di idrocarburi in pozzi poco profondi perforati in tali unità. Pertanto, può essere ipotizzabile che al loro interno siano presenti dei *reservoirs* secondari a bassa profondità che si sviluppano all'interno delle zone a maggiore permeabilità e contenenti i fluidi che alimentano i vulcani di fango di Torre e Rivalta. Le forme attribuite al Serravalliano/Tortoniano sono facilmente ascrivibili alla successione epiligure,

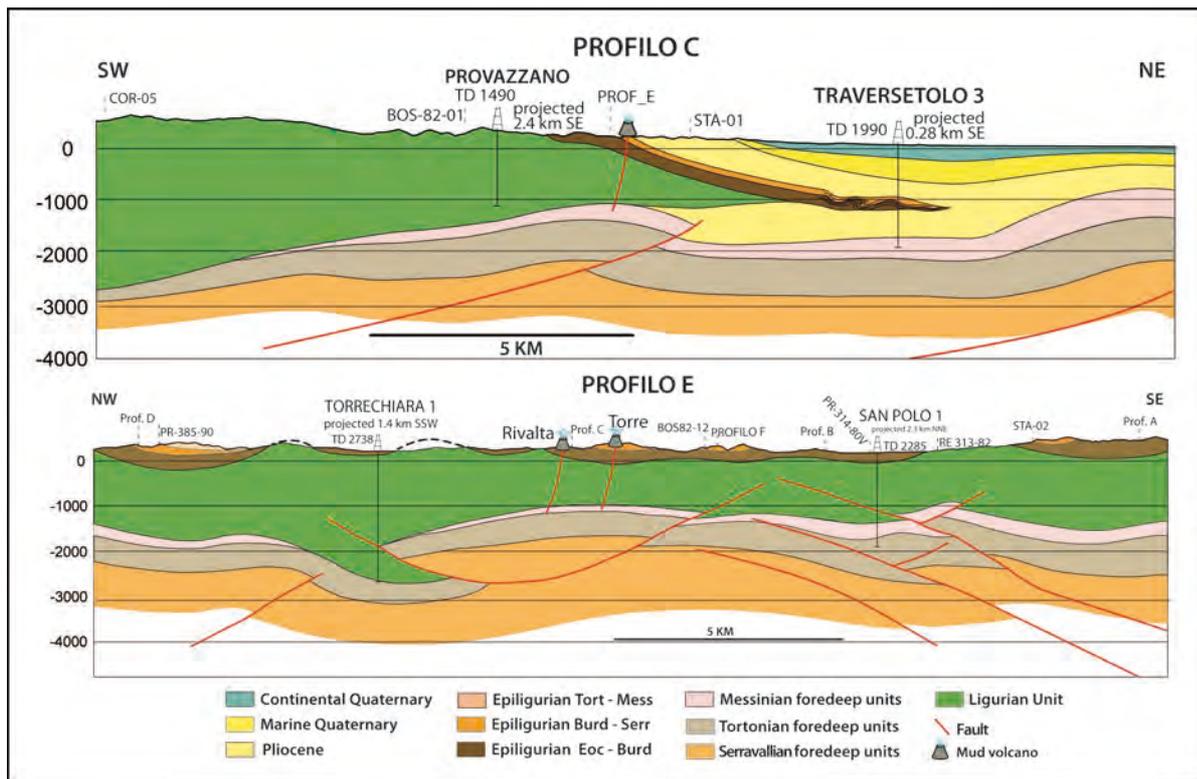


Figura 4.15 Sezioni geologiche relative all’area dei vulcani di fango di Torre e Rivalta (modificate da Picotti et al., 2011), che evidenziano la presenza di un *reservoir* profondo costituito dalle unità di avanfossa mioceniche deformate, il quale è drenato da faglie normali che permettono la risalita dei fluidi in superficie.

costituita dalle formazioni del Pantano, del Cigarello e del Termina. Le specie nannoplanctoniche individuate testimoniano quindi che le acque responsabili per la risalita del fango hanno origine nelle successioni sedimentarie sottostanti la copertura ligure, e sono pertanto acque di formazione di età miocenica. L’impossibilità che derivino dalle Unità Liguri è insita nel fatto che queste ultime hanno espulso in epoche passate tutta l’acqua interstiziale contenuta in origine; inoltre sulla base dei risultati chimici è evidente come non derivino dalle successioni epiliguri. L’origine profonda delle acque emesse dai vulcani di fango è stata confermata, come esposto nel capitolo precedente, anche dalle abbondanze relative dei diversi ioni in soluzione. Le acque di formazione originarie si presentano complessivamente meno saline una volta raggiunta la superficie; dati pregressi mostrano che per ottenere i cambiamenti composizionali riscontrati queste devono aver subito un processo di filtrazione ad opera di membrane pelitiche con uno spessore complessivo di circa 1000/1500 metri, qual è quello ricostruito per la base della coltre ligure e degli epiliguri sovrastanti presenti nell’area. Inoltre, è bene ricordare che questa profondità è suggerita dalla temperatura dell’attività batterica accertata.

Le informazioni derivate dalle analisi micro-paleontologiche, geochimiche e microbiologiche sono servite come integrazione dei dati di geologia noti nell’area e all’interpretazione di

alcune linee sismiche industriali. Le sezioni geologiche risultanti, e che descrivono l'assetto nella zona di emissione, sono rappresentate in Figura 4.15. Il profilo C evidenzia un assetto molto interessante in quanto il fronte di deformazione è meno deformato rispetto alle aree limitrofe, probabilmente per l'assenza di una sua riattivazione con uno scollamento alla base del Ligure (V. Picotti, comunicazione personale). Quest'ultima è sovrapposta ad un thrust che interessa le successioni di avanfossa, il quale costituisce la trappola strutturale per i fluidi che sono emessi nei siti di Torre e Rivalta. Il Profilo E mostra una sezione con andamento NO-SE, quindi circa parallela al fronte appenninico, che taglia quella precedente all'altezza della culminazione della struttura di *reservoir*. Sono evidenziabili un insieme di rampe laterali ovest-vergenti, la più superficiale delle quali corrisponde alla linea Cisa-Enza (Papani et al., 1987), oltre che i rapporti strutturali tra il thrust e le strutture adiacenti. Come già documentato per il sito di Regnano, la formazione dei vulcani di fango è da imputarsi alla risalita dei fluidi attraverso una faglia estensionale sub verticale che radica in profondità (Capozzi e Picotti, 2002), interessando il *reservoir* miocenico. La possibile presenza a Rivalta di una struttura estensionale è stata descritta nel Capitolo 4.3 ed è plausibile che anche a Torre si osservi un meccanismo di risalita simile, probabilmente ad opera della stessa faglia presente a Rivalta, che in questo caso potrebbe congiungere i due siti di emissione.

La ricostruzione dell'assetto geologico profondo a Nirano presenta alcuni interrogativi ancora non risolti, principalmente perché a differenza delle altre aree analizzate che sono interessate dal vulcanismo di fango si colloca in una zona più esterna della fascia pedecollinare e, di conseguenza, risulta più complicato definire le caratteristiche del *reservoir* dei fluidi. Come nel caso precedente i dati chimici rappresentano un valido strumento a supporto, circoscrivendone l'appartenenza alle successioni mioceniche di avanfossa e identificando lo spessore delle unità Liguri in circa 1/1,5 km. Anche in questo caso le comunità batteriche sono tipiche di un ambiente alla profondità di circa 1 km. La determinazione biostratigrafica individua la predominanza di forme appartenenti al Pliocene inferiore, che costituisce la successione all'interno della quali si trovano i vulcani e ne è quindi la principale zona sorgente per quanto riguarda il fango emesso. Le forme cretacee sono in quantità sufficiente per dimostrare un apporto della copertura Ligure (circa il 10%), anche limitando lo spessore della successione di questa età attraversato ai valori già individuati con la chimica delle acque. La componente eo-oligocenica attribuibile alla successione epiligure (circa il 1,3%) circoscrive la presenza di quest'ultima a qualche centinaio di metri, tanto da non lasciare chiari markers stratigrafici.

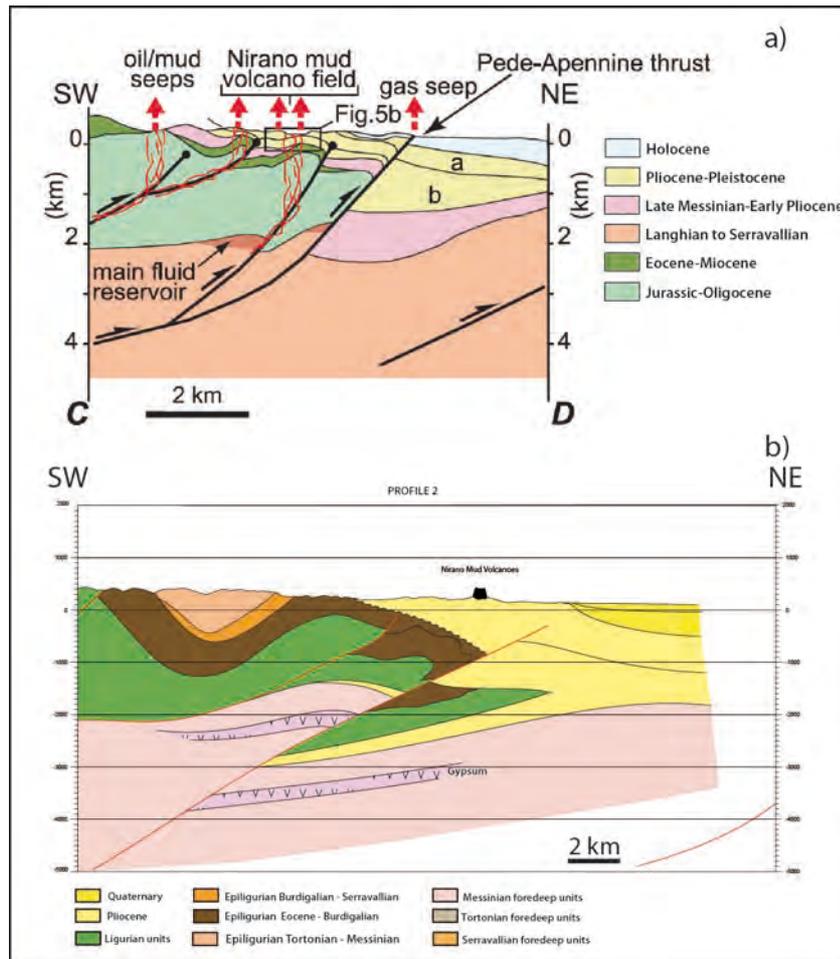


Figura 4.16 Comparazione tra la sezione sviluppata da Bonini (2007) (a) e quella proposta in questo studio (b), vedi Figura 4.2 per la localizzazione.

Le caratteristiche chimiche delle acque e degli idrocarburi emessi e le comunità batteriche presenti sono ampiamente confrontabili con gli altri siti analizzati in questo studio, confermando lo schema generale già ipotizzato. Tale considerazione permette di supporre in questo caso l'esistenza di un *reservoir* di età tortoniano/serravalliana, in una posizione leggermente più esterna rispetto al fronte di deformazione. Tuttavia non si è ancora giunti a una ricostruzione univoca dell'assetto geologico profondo. In letteratura la strutturazione alla base delle emissioni di Nirano è presentata principalmente nel lavoro di Bonini (2007), che può essere un buon punto di partenza nella ricostruzione di una sezione geologica ad hoc (Figura 4.16a).

Tuttavia, questa ricostruzione mostra alcune incongruenze con i modelli individuati in questa tesi, come la profondità del *reservoir* (2000 metri invece che circa 1000), l'eccessivo spessore della successione Ligure e il meccanismo di migrazione dei fluidi verso la superficie, che prevede la risalita attraverso faglie di tipo compressivo e non distensivo. Questi elementi portano a supporre che, benché il modello presentato dall'autore sia plausibile da un punto di vista geologico, debba essere adeguato alle nuove informazioni disponibili. La difficoltà

maggiore nella costruzione di una sezione geologica che descriva adeguatamente l'assetto profondo in corrispondenza del sito di Nirano è rappresentata dall'individuazione di un *reservoir* con le caratteristiche sino a qui esposte che sia raggiunto da una faglia estensionale sub verticale, vista come l'unico mezzo plausibile di migrazione dei fluidi siccome si considerano i lineamenti compressivi non idonei a tale scopo vista la loro ridottissima permeabilità. Da un primo tentativo di ricostruzione (Figura 4.16b) appare difficoltoso identificare un *reservoir* che rispetti le caratteristiche necessarie. Solo recentemente si è avuto occasione di prendere visione di alcune linee sismiche localizzate in prossimità dei vulcani di fango di Nirano, le quali hanno permesso di identificare una piccola struttura anticlinale profonda che potrebbe costituire il *reservoir* dei fluidi che alimentano gli apparati di emissione in superficie. Una fase di studio successiva permetterà di ottenere il risultato desiderato.

4.5 Valutazione preliminare di tecniche di indagine non comunemente applicate allo studio dei vulcani di fango

4.5.1 Geoelettrica

Le finalità dello studio geoelettrico applicato ai vulcani di fango risiedono nella necessità di definire l'architettura del vulcano in termini di colate, di eventi eruttivi nel tempo o di strutture sub-superficiali che non sono altrimenti osservabili, quali camere di accumulo superficiali o faglie che localizzano le zone di emissione. Durante questo lavoro di dottorato sono state acquisite due linee di resistività elettrica in corrispondenza di un apparato vulcanico del complesso di Nirano, per testare l'applicabilità e l'effettiva utilità di questo metodo ai fini del loro studio. L'acquisizione di questa tipologia di dato nel contesto considerato presenta alcune difficoltà insite nelle caratteristiche stesse delle aree interessate dalle emissioni, la più rilevate delle quali è la generale elevata imbibizione con fluidi salini dei livelli superficiali, che ha la sua massima rappresentazione nelle colate di fango recenti, e quindi inconsolidate. Questo aspetto potrebbe creare alcune difficoltà non facilmente ovviabili per quanto riguarda la corretta iniezione della corrente nel terreno, poiché in tale caso quest'ultima viene dispersa nei primi centimetri senza che si ottenga un'adeguata penetrazione. Per tale ragione si è scelto di applicare questa tipologia di indagine in corrispondenza di strutture che presentano un contenuto di fluidi in superficie scarso, se non assente. Anche in questo caso, tuttavia, la forte imbibizione di fluidi nelle prime decine di

metri che è caratteristico di un vulcanesimo di fango alla scala di quello dell'Appennino settentrionale, potrebbe causare alcuni fenomeni di dispersione della corrente e produrre dei risultati poco attendibili. Pertanto, i dati ottenuti devono essere valutati con le opportune cautele, e comparati con quelli derivanti dall'osservazione di superficie. Un esperimento analogo è stato effettuato sul vulcano maggiore di Nirano da Accaino et al. (2007), che hanno accoppiato la geoelettrica a un rilievo di sismica 3D. Grazie a questo approccio è stato possibile individuare non solo diversi condotti di risalita e zone di accumulo superficiali, ma anche la presenza di un *reservoir* a circa 25 metri di profondità che è responsabile per il controllo delle dinamiche delle venute a breve scala temporale e in un raggio di circa 70 metri dalla bocca di emissione principale.



Figura 4.17 Immagine satellitare delle Salse di Nirano con la collocazione dei profili geoelettrici descritti nel testo.

La finalità delle indagini geoelettriche è la determinazione della distribuzione dei valori di resistività sotto la superficie del piano di campagna. La resistività è determinata da diversi parametri geologici, quali il contenuto in minerali e in fluidi, la porosità e il grado di saturazione delle rocce (Daniels e Alberty 1966; Keller e Frischknecht 1966). Ad esempio il suolo bagnato e l'acqua dolce hanno valori di resistività compresi tra 1 e 100 Ohm/m; i sedimenti argillosi normalmente hanno resistività minori che la sabbia a causa della minore porosità, del grado di saturazione in acqua e della salinità di quest'ultima. Di norma le rocce sedimentarie mostrano valori compresi tra 50 e 4000 Ohm/m. le misure di resistività sono effettuate generalmente per mezzo dell'iniezione di corrente nel terreno attraverso due

elettrodi di corrente e misurando la differenza di voltaggio risultante in due elettrodi di potenziale. Dai valori di corrente (I) e di voltaggio (V) si può calcolare la resistività apparente: $p_a = k V/I$, dove k è il fattore geometrico che dipende dalla disposizione degli elettrodi. La resistività apparente è un valore medio per il suolo considerato come un semispazio omogeneo (Loke, 2000). La qualità e le caratteristiche del dato ottenibile attraverso una indagine geoelettrica dipendono non soltanto dalle proprietà del mezzo attraversato, ma anche dalla tipologia di tecnica utilizzata per l'acquisizione. Esistono diverse geometrie che possono essere impiegate al momento della misura per la disposizione degli elettrodi, le più comunemente impiegate sono: Wenner, dipolo-dipolo, Wenner-Schlumberger, polo-polo e polo-dipolo. La scelta della migliore geometria da utilizzare per un determinato sondaggio dipende dal tipo di struttura che deve essere mappata, dalla sensibilità dello strumento e dal grado di rumore di fondo presente. I profili presentati in questo capitolo sono stati acquisiti con la geometria dipolo-dipolo, in quanto questa è molto sensibile ai cambiamenti orizzontali di resistività piuttosto che a quelli verticali. Ciò implica una migliore definizione delle strutture verticali, quali i condotti di risalita dei fluidi o le camere di accumulo sottostanti i vulcani di fango. Una discussione esaustiva delle caratteristiche di tutte le geometrie di acquisizione che è possibile impiegare è oltre la finalità di questa tesi, e può essere ritrovata in Loke (2000). Una volta acquisito il dato, per determinare la resistività "vera" è necessario effettuare una inversione della misura di resistività apparente per mezzo del *smoothless-constrained least-squares method* a blocchi regolari (deGroot-Hedlin e Constable 1990; Sasaki 1992), così da ottenere il profilo finale.

A Nirano sono stati acquisiti due profili di resistività elettrica con geometria dipolo-dipolo, secondo quanto suggerito da Accaino et al. (2007), utilizzando un set di 32 elettrodi spazati 3 metri (profilo 1) e 2 metri (profilo 2). I due sono in corrispondenza del vulcano centrale del complesso (Figura 4.17). La scelta di questo apparato è stata determinata poiché presenta il terreno circostante nelle migliori condizioni essendo relativamente pianeggiante e consolidato, ad eccezione di un settore ricoperto dalla colata di fango attuale. I profili sono rappresentati in Figura 4.18 e 4.19.

Il profilo 1 è il più esteso, attraversa il vulcano in direzione NE-SO per tutta la sua estensione. La sezione geoelettrica, nella quale è stata inserita la topografia, mostra chiaramente un condotto di risalita per i fluidi in corrispondenza dell'unica bocca di emissione del vulcano di fango, che si approfondisce sino alla profondità di circa 8 metri per poi deviare e congiungersi a una zona di accumulo superficiale che si sviluppa a tale profondità nel settore nord-orientale della struttura. Il profilo non individua lo sviluppo del condotto che porta i fluidi in superficie

dalle zone profonde poiché questo si sviluppa nelle aree non visualizzate. L'acquisizione di una serie di profili che interessino tutta l'area del vulcano non rientra nello scopo attuale di questo lavoro. Nella zona superficiale soprastante questo piccolo *reservoir* i valori di resistività sono bassi a causa della presenza della colata attuale. È interessante notare come proprio in questa zona si abbia una minore risoluzione dei livelli sepolti, a testimoniare l'attiva influenza esercitata dai sedimenti fortemente imbibiti nella dispersione in superficie della corrente.

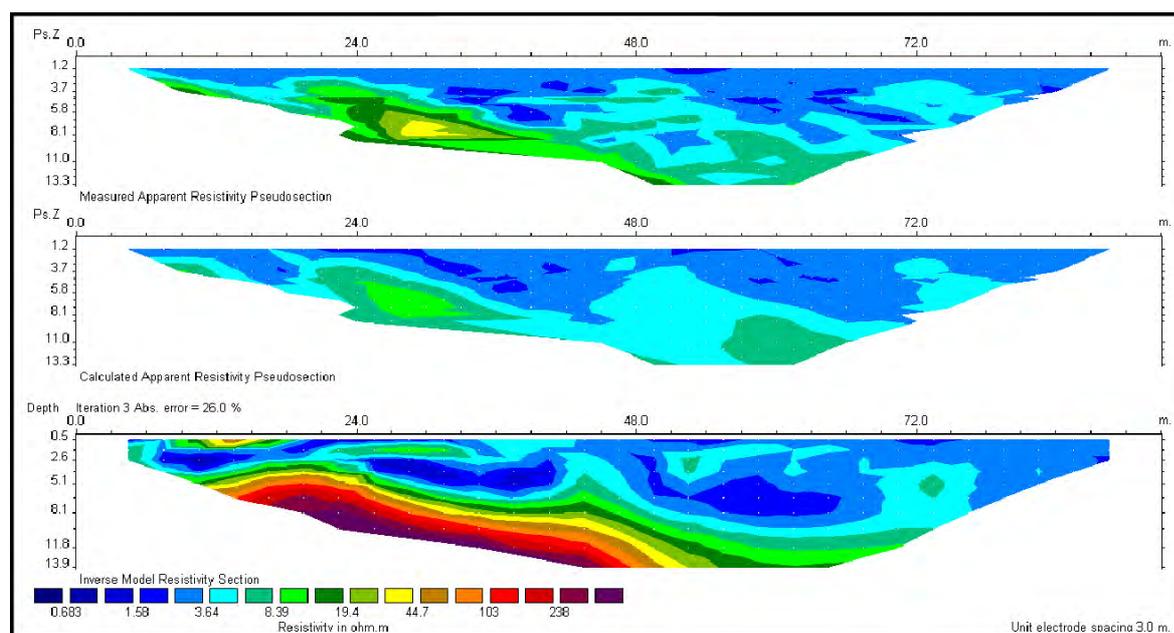


Figura 4.18 Esempio di dato relativo all'elaborazione della sezione geoelettrica del Profilo 1. Si osservano, dall'alto, gli andamenti dei valori di resistività apparente misurati sul campo, una fase di calcolo e la sezione finale con i dati di resistività vera calcolati.

Questo settore del vulcano, inoltre, mostra uno spessore maggiore dei sedimenti più conduttivi, che diminuisce progressivamente spostandosi verso SO. Questa geometria indica verosimilmente la successione delle varie colate che costituiscono l'edificio vulcanico, il quale si sviluppa su un corpo abbastanza resistivo che si immerge in direzione NE e che costituisce un alto che ha portato alla crescita preferenziale del vulcano in questa direzione. Tale corpo rappresenta il substrato sopra al quale si sviluppa il vulcano, e in accordo con la litologia affiorante nell'area è da identificarsi con le argille plioceniche. A circa 10 metri dall'inizio del profilo si osserva in superficie un'area più resistiva; questa identifica l'inizio della zona marginale del vulcano, attualmente coperta dalla vegetazione e non interessata da colate recenti. La presenza in quest'area di una zona conduttiva a circa 1 metro di profondità non è spiegabile con solo questa sezione.

Il profilo 2 è orientato in direzione NO-SE ed è perpendicolare al precedente (Figura 4.19). A differenza del profilo 1 non attraversa l'intero edificio vulcanico, ma mostra lo sviluppo del fianco della struttura a partire da una zona prossima alla bocca di emissione sino al margine delle colate non interessate dalla crescita della vegetazione. Questo profilo è stato acquisito con una minore spaziatura tra gli elettrodi (2 metri al posto di 3 metri) il che ha determinato una minore penetrazione in profondità, ma anche una maggiore risoluzione.

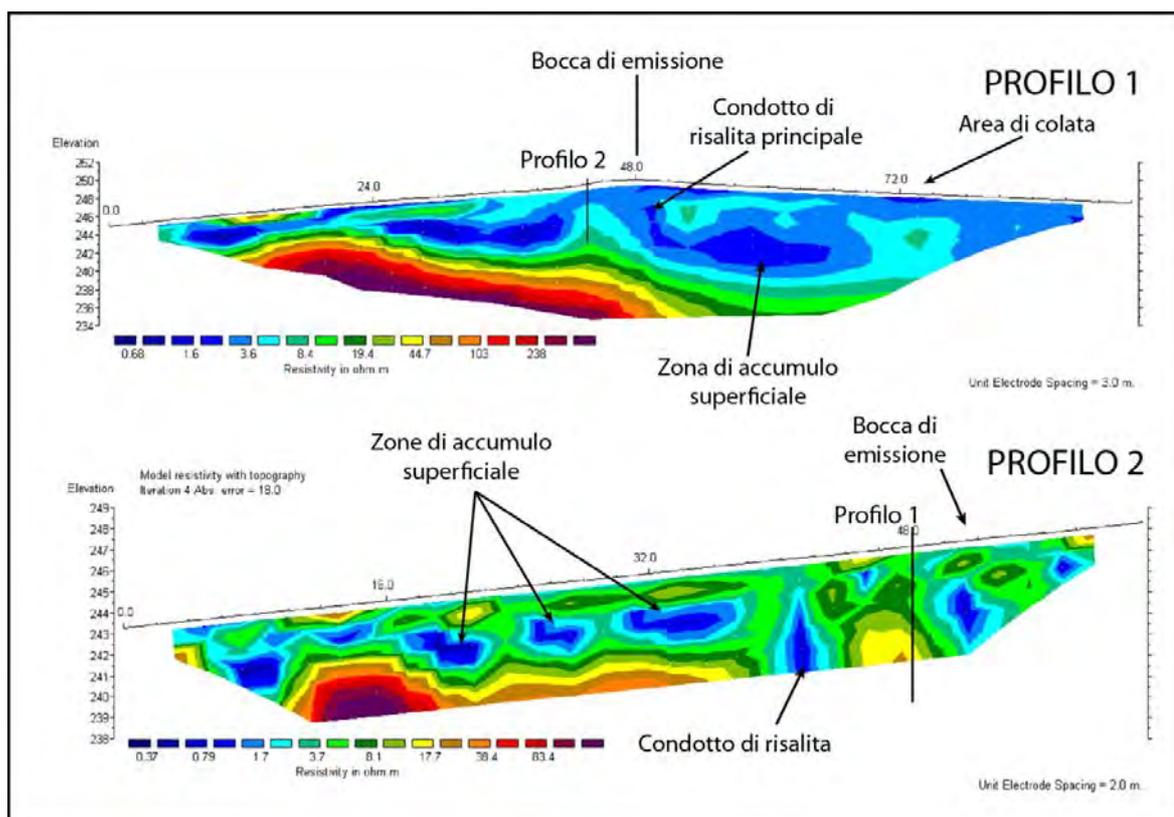


Figura 4.19 Sezioni geoelettriche acquisite a Nirano che mostrano gli elementi sepolti associati al vulcano di fango indagato. Le immagini non sono in scala, in particolare da notare come il Profilo 2 si estenda in profondità in misura minore.

Anche in questo caso viene evidenziata parte del condotto di risalita principale, ma non la sua espressione in superficie, fatto che conferma come i fluidi risalgano verso la superficie in una zona specifica e non in modo diffuso. Muovendosi lungo il profilo verso le zone marginali del vulcano si incontra una struttura verticale che può essere interpretata come un ulteriore punto di risalita del fango, che in questo caso non raggiungono la superficie; sul terreno non sono osservabili zone di emissione.

La presenza di tre aree ad elevata conducibilità può essere interpretata con la presenza di zone di accumulo localizzate a bassa profondità, di cui non sembra presente la fonte di alimentazione. La loro origine potrebbe quindi essere imputata a canali sottosuperficiali all'interno dei quali si ha la migrazione dei fluidi in zone differenti dell'apparato vulcanico, e

che eventualmente fungono da zona di alimentazione per emissioni localizzate in aree periferiche, come sembra apparire nei primi 16 metri del profilo in questione. Anche in questo caso è visibile un corpo più resistivo che individua il basamento sul quale si sviluppa il vulcano.

Dalle indagini geoelettriche proposte emerge che questa tecnica di studio può avere delle buone potenzialità nello studio delle aree di emissione e nella definizione delle vie di migrazione comprese nelle prime decine di metri di profondità. In particolare, come evidenziato dai profili proposti, la capacità di individuare il basamento sul quale si sviluppano gli edifici vulcanici consente di stimare le dimensioni e l'estensione effettive dell'area di accumulo della *mud breccia*. Se tali misure sono ripetute ad intervalli appropriati, e tenuto conto dei possibili effetti di erosione ad opera delle precipitazioni atmosferiche, potrebbe essere possibile ricavare delle stime circa il volume di *mud breccia* emesso dagli apparati vulcanici. L'individuazione di *reservoir* sepolti può essere un indizio per la predizione dell'eventuale sviluppo di nuovi punti di fuoriuscita, o per la valutazione delle fluttuazioni nell'attività di emissione dalle bocche principali esistenti legata principalmente alle variazioni di pressione atmosferica di cui sembrano risentire gli apparati analizzati. Disponendo di una copertura sufficientemente ampia, i profili di resistività possono essere di aiuto nel risolvere la distribuzione delle zone contenenti acqua in tutta l'area; ciò è particolarmente utile in caso di incertezze circa il possibile contributo di acqua meteorica al sistema. Dalle prime indagini effettuate si è avuta la conferma che un aspetto che presenta qualche difficoltà riguarda l'acquisizione dei dati laddove il terreno è ricoperto da uno strato di fango inconsolidato, come nelle zone di colata attive, in quanto si ha una dispersione della corrente nei livelli superficiali senza la penetrazione in profondità. Questo problema, tuttavia, si presenta come una tendenza generale nelle aree di emissione, in quanto la grande imbibizione del terreno al di sotto della superficie opera il medesimo effetto. Per cercare di ovviare a questo inconveniente, una soluzione può essere quella di iniettare quantitativi elevati di corrente nel sottosuolo, ma riducendo notevolmente l'autonomia delle batterie e di conseguenza limitando il tempo di acquisizione.

4.5.2 Modellistica matematica

Durante questo lavoro di dottorato sono state intraprese le fasi preliminari di un progetto volto all'applicazione della modellistica matematica per lo studio della migrazione dei fluidi dalla zona di accumulo in profondità sino all'emissione in superficie. Tale metodologia non è

ampiamente documentata in letteratura per quanto riguarda la sua applicazione allo studio del fenomeno qui oggetto di indagine, pur avendo notevoli potenzialità applicative. L'utilizzo di un modello matematico che descriva con accuratezza le caratteristiche del sistema profondo permette la stima di numerose variabili che sarebbero altrimenti difficilmente ricavabili in altro modo, quali per esempio le variazioni nel corso del tempo del regime di pressione all'interno del *reservoir* o la velocità di risalita dei fluidi, e che sono alla base di una migliore, e più accurata, interpretazione di quanto osservabile in superficie in presenza di vulcanismo di fango. Il processo di formazione dei vulcani di fango è complesso: fluidi costituiti da acqua e idrocarburi prevalentemente gassosi migrano dalle parti più profonde fino alle zone più superficiali grazie alle elevate pressioni a cui sono soggetti per mezzo di moti di filtrazione, e solo da un certo punto in poi si caricano di fango modificando il loro valore di viscosità e probabilmente anche la reologia del flusso. La progressiva rimozione di sedimento forma condotti sufficientemente larghi, portando la risalita a non avvenire più per filtrazione attraverso i pori della roccia, ma come vero e proprio flusso attraverso un condotto, che si riversa poi in superficie con le colate di fango. Nel modello studiato per questa tesi viene considerata la migrazione di acqua e metano per filtrazione; non sono pertanto calcolati il trasporto solido e la presenza di condotti di risalita.

Il simulatore numerico utilizzato in questo studio è TOUGH2, concepito in origine per i flussi non isotermici dei fluidi multicomponenti e multifase all'interno di mezzi porosi e fratturati, da una a tre dimensioni. I campi applicativi per cui questo simulatore è stato concepito sono l'ingegneria dei *reservoirs* geotermici, lo stoccaggio delle scorie nucleari, la valutazione ambientale e l'idrologia delle zone satura e insatura (Pruess et al., 1999). Il codice generale prevede la presenza di una serie di moduli concepiti specificamente per l'applicazione in differenti contesti; in particolare è stato utilizzato il modulo EOS7C, sviluppato per le miscele gassose nei sistemi CO₂-CH₄ e CO₂-N₂, con o senza una fase acquosa associata. EOS7C modella il flusso e il trasporto della miscela delle fasi di gas e acqua all'interno di un vasto range di pressioni e temperature che sono appropriate per i siti deputati al sequestro della CO₂ e per i *reservoirs* di gas naturale. Le varie componenti considerate nel modulo sono acqua, brine, gas non condensabili, gas in tracce, metano e, in opzione, calore; è quindi adatto per il sistema in analizzato in questo studio. Le equazioni generali che sono alla base delle simulazioni sono esposte in Pruess et al. (1999) e in Oldenburg et al. (2004).

Nella fase del lavoro svolta durante il dottorato e volta all'impostazione del modello, è stato scelto di descrivere una situazione relativamente semplice al fine di individuare i maggiori

elementi di controllo sul sistema di migrazione e di poter dare maggiore risalto all'influenza che le varie componenti hanno nel corso della simulazione, lasciando fasi future il compito di "complicare" il sistema rendendolo sempre più simile alla situazione reale. Il dominio considerato, a due dimensioni, è basato su uno schema generale del sistema di giacimento-migrazione-emissione ricavato dai siti di emissione analizzati nell'Appennino Settentrionale (Figura 4.20), nei quali si ha un *reservoir* profondo alla culminazione dei *thrust* all'interno delle successioni mioceniche che è sigillato dalle Unità Liguri a bassa permeabilità. Sopra queste si collocano le formazioni Epiliguri. La via di risalita dei fluidi è costituita da una faglia normale sub verticale che congiunge la superficie direttamente con il *reservoir*.

Lo svolgimento delle simulazioni numeriche richiede la definizione di alcune proprietà fisiche delle rocce, ed in particolare della loro permeabilità, porosità e densità. La prima fase del lavoro, di conseguenza, è stata rivolta all'identificazione dei valori ottimali da attribuire a questi parametri, per ottenere un modello di partenza sul quale impostare le simulazioni. In Tabella 4.3 sono indicati i valori assegnati alle varie litologie presenti nel modello.

	Densità Kg/m ³	Porosità	Permeabilità m ²
Epiliguri	2100	0,07	6 E-15
Ligure	1800	0,5	0 E-51
Reservoir	1800	0,5	1 E-14
Faglia	1800	0,5	5 E-14

Tabella 4.4 Valori di base assegnati ai parametri relativi alle rocce.

L'applicazione del modello richiede inoltre di indicare le condizioni iniziali e al contorno. Le prime descrivono il sistema nel momento iniziale della simulazione, e specificano i valori di pressione, la distribuzione delle fasi e la presenza e quantità di ciascun componente considerata in ogni punto del dominio (Figura 4.20).

Le condizioni iniziali sono state ottenute simulando per un tempo molto lungo l'evoluzione del serbatoio perfettamente sigillato, ovvero senza inserire la presenza della faglia. Il lungo tempo di simulazione ha consentito di raggiungere condizioni stazionarie all'interno del sistema, che definiscono lo stato iniziale, prima che il serbatoio venga messo in comunicazione con l'esterno. Il *reservoir* ha una pressione iniziale omogenea di 4 MPa. Le saturazioni di liquido (Sl) e gas (Sg), in questo caso metano, al suo interno sono pari rispettivamente a 0,9 e 0,1. Gli altri due componenti del dominio, il Ligure e gli Epiliguri, si trovano entrambi a condizioni di pressione atmosferica (0,1 MPa). Il primo è completamente saturo in liquido (Sl: 1,0) e privo della fase gassosa, mentre il secondo è saturo in aria (Sg: 1,0) e non mostra presenza di liquido.

Le condizioni al contorno descrivono i valori delle variabili principali lungo i margini del dominio per l'intera durata della simulazione. Nel nostro caso, sia il tetto che la base del dominio sono aperti allo scambio di fluidi e di calore e alle condizioni date di pressione e di composizione delle fasi (Figura 4.20). I margini laterali sono impermeabili e adiabatici.

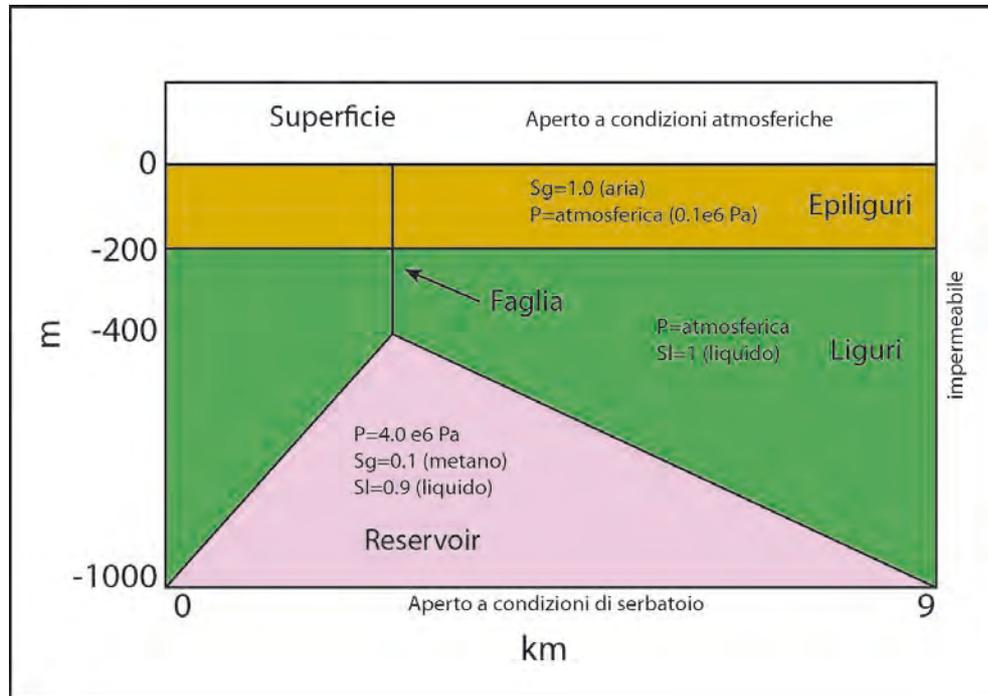


Figura 4.20 Schema del dominio utilizzato per il modello. Sono indicati i valori alle condizioni iniziali per i parametri inseriti nel modello e le condizioni al contorno.

Per simulare l'evolversi del sistema, a partire da queste condizioni iniziali è stata inserita nel modello la presenza di una sottile zona permeabile, a rappresentare la faglia che connette il serbatoio con la superficie. L'apertura della faglia consente la risalita dei fluidi del serbatoio verso la superficie. Si osserva quindi un progressivo aumento della pressione sia all'interno di quest'ultima che nelle zone epiliguri sovrastanti, sino al tempo di 1500 anni quando in queste ultime si raggiunge una fase circa stazionaria (Figura 4.21).

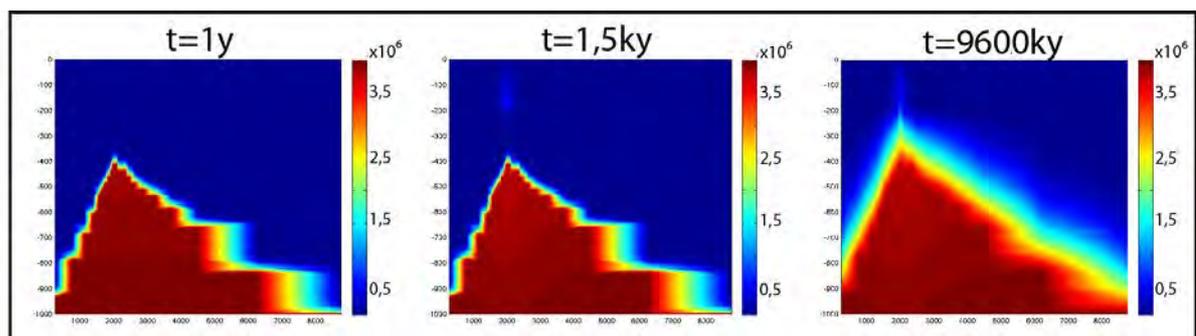


Figura 4.21 Distribuzione dei valori di pressione a tempi selezionati della simulazione. In particolare si nota il suo aumento nelle zone del Ligure adiacenti alla faglia e al giacimento a fine simulazione.

Contemporaneamente la pressione all'interno del giacimento diminuisce nell'area sottostante la faglia, come risposta al rilascio di P nelle zone superiori del dominio. Oltre la soglia temporale dei 1500 anni la pressione tende ad aumentare anche nelle zone del Ligure prossime al giacimento e alla faglia, ma non negli Epiliguri, sino alla situazione descritta dalla figura 4.21 a circa 9600 ky.

La pressione esercita un controllo primario sulla risalita della componente liquida (SL: frazione di volume di poro occupata dalla fase liquida). Inizialmente tutto il dominio è saturo d'acqua ad eccezione delle Epiliguridi, che sono sature d'aria. Nonostante sia noto che la successione Ligure non contenga acqua al suo interno, se non quella presente nelle discontinuità, nella simulazione questo dominio è completamente impermeabile; dunque la sua saturazione di acqua, mentre garantisce una maggiore stabilità numerica durante il calcolo, non altera in alcun modo l'evoluzione del sistema. Il liquido inizia a risalire nel primo anno di simulazione lungo la zona di faglia e una volta raggiunte le Epiliguridi, più permeabili, si propaga lateralmente (Figura 4.22).

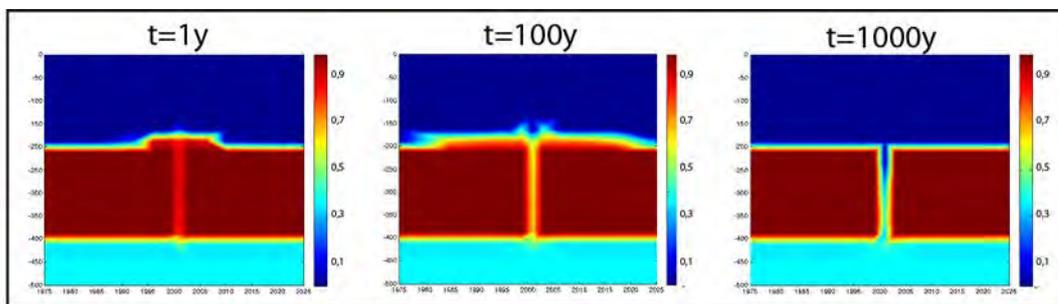


Figura 4.22 Particolare della distribuzione della frazione di liquido nei pori a tempi selezionati della simulazione nella zona di faglia. In particolare si nota la sua progressiva diminuzione all'interno della faglia e la sua assenza dalla successione epiligure a partire dai 1000 anni. Nota: i due assi non sono in scala.

Dopo 100 anni di simulazione si ha la massima penetrazione della fase liquida all'interno di questa unità, dove occupa la zona al contatto con il Ligure sottostante per una estensione laterale e verticale di circa 50 metri (i due assi del dominio non sono in scala). Contemporaneamente all'aumento della frazione liquida negli Epiliguri, si osservano una sua progressiva diminuzione all'interno della faglia e una situazione circa invariata nella zona sommitale del *reservoir*. Mano a mano che i fluidi risalgono e si propagano nelle zone più superficiali, la pressione nel serbatoio diminuisce portando e esaurendo l'iniziale spinta propulsiva. (Figura 4.23).

Una componente fondamentale dei sistemi di emissione spontanea studiati è il metano. Il metano può essere presente nel sistema sia in fase gassosa, sia disciolto nella fase liquida. Questo dipende naturalmente dalle condizioni di pressione e dalla quantità di metano e di acqua presenti nel dominio.

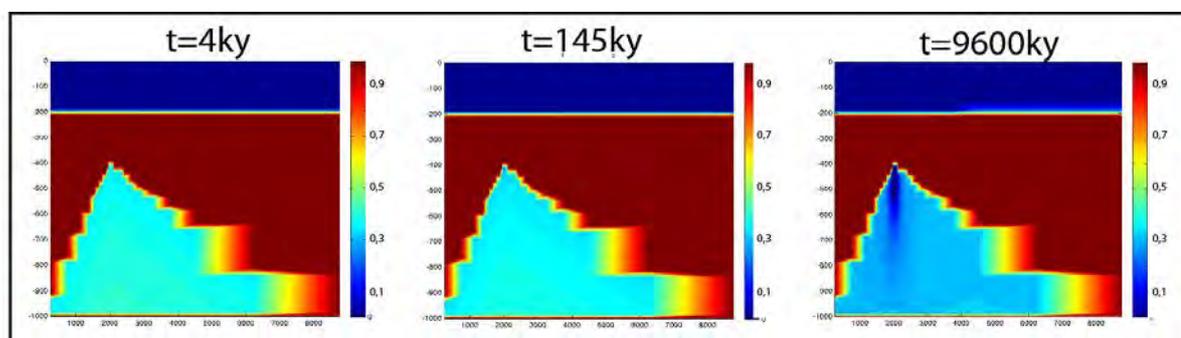


Figura 4.23 Distribuzione della frazione dei liquido nei pori a tempi selezionati della simulazione. In particolare si nota la sua progressiva diminuzione all'interno del giacimento ad elevati tempi di simulazione. Da notare che a questa scala non si apprezza la presenza della faglia, visibile nell'ingrandimento della figura precedente.

La Figura 4.24 mostra la distribuzione della frazione di massa di metano disciolto in acqua (CH₄liq) all'interno del dominio considerato. A inizio simulazione il metano disciolto è confinato all'interno del *reservoir* ma nelle fasi immediatamente successive tende a migrare nelle zone superiori. Dopo 1500 anni diventa evidente la progressiva diminuzione di metano disciolto nella fase liquida all'interno del serbatoio, dovuta alla decompressione e alla risalita di parte del liquido verso le zone più superficiali.

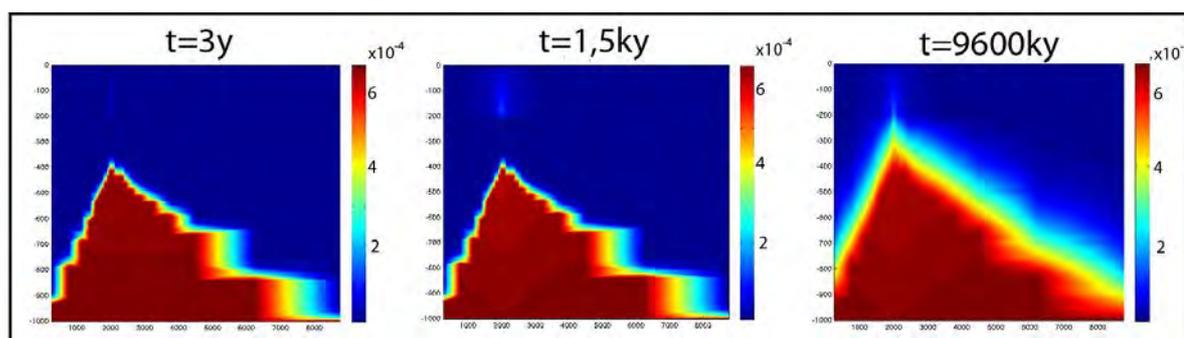


Figura 4.24 Distribuzione della frazione di massa di metano disciolto in acqua a tempi selezionati della simulazione. Dopo i primi tre anni si hanno le prime emissioni in superficie. Si osserva una sua diffusione nelle zone del Ligure circostanti il giacimento a fine simulazione.

La propagazione di metano in forma gassosa (CH₄gas) verso le zone superiori della successione ha luogo subito dopo l'inizio della simulazione (Figura 4.25). La sua presenza interessa aree vaste all'interno degli Epiliguri, e a due anni si ha una emissione in superficie consistente. A 1500 anni si ha la massima estensione laterale delle aree di Epiligure

interessate dalla presenza di metano nel gas. L'emissione diffusa di metano in atmosfera si estende per circa 2300 metri totali. L'emissione diffusa di metano in atmosfera si estende in superficie per circa 2300 metri intorno alla zona di faglia. A fine simulazione (9600ky) il metano si è propagato per diffusione anche all'interno del Ligure.

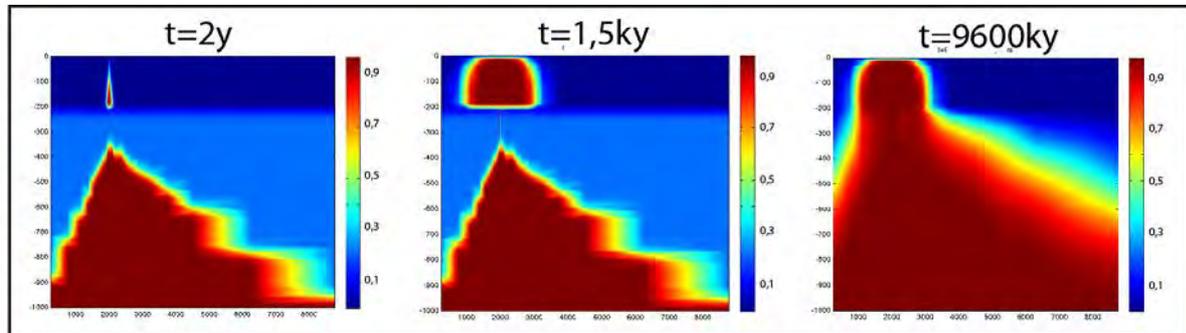


Figura 4.25 Distribuzione della frazione di metano all'interno della miscela gassosa a tempi selezionati della simulazione. Dopo i primi due anni si hanno le prime emissioni in superficie, mentre 1500 anni la sua diffusione negli Epiliguri si stabilizza. Si osserva una sua diffusione nelle zone del Ligure circostanti il giacimento e la faglia a fine simulazione.

Questa prima simulazione ha permesso di evidenziare alcuni dei fattori di controllo principali che regolano la migrazione e la risalita dei fluidi nei sistemi studiati, quale ad esempio la pressione nel giacimento. Questa si è rivelata insufficiente per garantire una netta mobilizzazione della fase liquida verso le zone più superficiali del dominio, benché adeguata per quanto riguarda il metano gassoso e quello disciolto. Per tale ragione sono state effettuate nuove simulazioni innalzando il valore della P iniziale da 4 MPa a 4,5 MPa. La bassa pressione potrebbe non essere l'unico fattore responsabile per la mancata migrazione verticale del liquido. Da alcune prove emerge che anche la permeabilità della successione epiligure può ricoprire un ruolo importante nelle dinamiche di migrazione verticale e laterale, favorendo o impedendo la diffusione laterale dei vari fluidi all'interno della successione, e quindi in alcune circostanze mantenendo la pressione sufficientemente elevata per permettere la risalita sino in superficie. La permeabilità degli Epiliguri potrebbe essere anche all'origine della stabilizzazione dei vari fluidi all'interno di un'area ben definita e che raggiunge l'estensione massima in tutti i casi a 1500 anni. In futuro sarà sicuramente interessante valutare gli effetti di un cambio di permeabilità di questa successione, nonché della faglia per la simulazione di un lineamento tettonico compressivo a minore permeabilità, che in teoria non dovrebbe agire da dreno per i fluidi. Il tempo impiegato dai fluidi per arrivare in superficie a partire dalle condizioni iniziali di simulazione può rappresentare un elemento interessante nel caso si debba valutare la risposta superficiale del sistema a cambiamenti nelle forzanti profonde.

Il continuo lavoro su questo modello, affrontato nelle fasi preliminari durante questo lavoro di dottorato, ha ottime potenzialità per lo sviluppo futuro di scenari sempre più complessi e per la definizione più accurata di tutte le variabili in gioco.

4.6 Conclusioni

Le analisi chimiche dei fluidi emessi dai vulcani di fango analizzati e il loro confronto con dati già acquisiti nei siti limitrofi del margine appenninico padano hanno permesso di fornire un quadro interpretativo sul sistema di *source/reservoir*, migrazione ed espulsione in superficie. La periodica osservazione delle aree caratterizzate dalla presenza di vulcani di fango durante questo studio ha rivelato una grande variabilità nella quantità e nella tipologia dei fluidi emessi. Si è assistito su base regolare a fluttuazioni nel tasso di emissione dei fluidi, che è variato da una degassazione intensa, accompagnata o meno dalla presenza di emissioni di acqua, a periodi di quiescenza dei sistemi associati a scarse fuoriuscite di fluidi.

Le aree studiate presentano caratteristiche geologiche che individuano un meccanismo di migrazione ben definito e comune per le emissioni lungo la fascia pedeappenninica considerata. Queste comprendono un *reservoir* collocato nelle successioni mioceniche deformate di avanfossa che sono anche le principali responsabili per l'origine delle acque connate, dal quale i fluidi migrano verso la superficie. Pur non essendo particolarmente evidente dall'osservazione in campagna, la risalita avviene lungo linee tettoniche estensionali essenzialmente sub-verticali, responsabili per la rottura della copertura impermeabile. Sembra verosimile che la formazione dei vulcani di fango in quest'area possa avvenire solo in presenza delle condizioni descritte, non essendo documentati siti in cui queste non vengano rispettate. Le acque profonde che raggiungono la superficie sono alterate durante la migrazione attraverso le unità di copertura, costituite dalla Coltre Ligure, secondo un processo di microfiltrazione. Tale processo fornisce una interpretazione delle abbondanze relative degli ioni in soluzione, come emerge dal confronto tra le acque emesse dai vulcani di fango e l'*end-member* profondo rappresentato da Salsomaggiore. Inoltre, i rapporti isotopici evidenziano una chiara origine profonda, dove si ha il contributo dei fluidi interstiziali derivanti dai processi diagenetici che coinvolgono le argille, e l'assenza di un miscelamento con acque meteoriche.

L'analisi del gas associato alle emissioni rivela la presenza prevalente di metano e quantità molto modeste di omologhi superiori. È significativa l'impronta isotopica del metano, che denota un'origine termogenica con piccole variazioni in termini di maturità. In tutti i casi considerati il gas è generato a profondità superiori a 4000 metri. In quest'area del margine

pedeappenninico questa profondità è maggiore della base delle unità terziarie che costituiscono il *reservoir*, anche considerando che la migrazione dei fluidi possa avvenire lateralmente dalle aree più depresse delle strutture plicative dell'avanfossa. Quindi le successioni mioceniche di avanfossa non possono rappresentare un sistema in cui *source* e *reservoir* per il gas coincidono. Inoltre, è stato documentato un grado di maturità inferiore muovendosi verso est, a testimoniare il carattere meno maturo della *source rock* in questa direzione. Dai rapporti isotopici $\delta^{13}\text{C}$ per la CO_2 e dalle analisi sugli oli emerge che i siti analizzati sono soggetti a processi di degradazione batterica degli idrocarburi. Questi avvengono in condizioni anaerobiche a temperature almeno pari a 37°C , come evidenziato dalle colture batteriche effettuate. Si può ipotizzare quindi la presenza di un *reservoir* alla profondità di circa 1 Km.

Gli oli campionati nei vulcani di fango si sono rivelati molto degradati, tali da rendere difficile la loro interpretazione; ciononostante hanno permesso di ricavare alcuni elementi utili al confronto con gli oli di Salsomaggiore, poco degradati. Questi ultimi hanno consentito, in associazione con quanto dedotto con il gas, di formulare alcune ipotesi circa il sistema generazione-espulsione-migrazione per gli idrocarburi presenti nelle aree considerate. In particolare le conclusioni qui ricavate non concordano con l'interpretazione classica del *petroleum system* pede-appenninico secondo il quale si ha una coincidenza tra *source rock* e *reservoir*, collocati all'interno delle successioni di avanfossa terziaria. L'interpretazione che si ricava è che ci sia una roccia madre comune che potrebbe essere entrata in finestra olio, e successivamente aver generato gas termogenico, in relazione a diverse fasi di seppellimento, migrazione e accumulo legate alla deformazione delle unità di avanfossa e al seppellimento dovuto alla coltre ligure.

Il sistema di espulsione e migrazione dei fluidi si è sviluppato a partire dalle fasi deformative dell'avanfossa terziaria e contestualmente all'avanzamento della copertura ligure su questa e sulle successioni mesozoiche che si trovano in profondità. Il sistema di emissioni attuale si è impostato in tempi più recenti con una nuova fase di deformazione del fronte dell'Appennino settentrionale che ha portato all'assetto attuale ed è collegato al riarrangiamento e all'accentuazione delle strutture compressive ovest vergenti. Espulsione e migrazione sono avvenute in tempi diversi in relazione a diverse età di deformazione delle strutture del bordo appenninico, implicando i processi di dimigrazione osservabili.

Capitolo V

Vulcanismo di fango in Turkmenistan

5.1 Introduzione

Il Bacino del Mar Caspio Meridionale (South Caspian Basin, SCB) è una regione unica e da tempo studiata per della presenza di vasti giacimenti di idrocarburi, i quali frequentemente si manifestano in superficie attraverso i vulcani di fango. L'importanza del vulcanismo di fango in questo bacino sedimentario è legata alla quantità di strutture presenti, che in alcune occasioni danno luogo a intense e spettacolari eruzioni, e alle notevoli dimensioni che queste possono raggiungere. Le strutture legate all'emissione di fluidi profondi all'interno del SCB sono centinaia, tanto da rappresentare circa il 30% dei vulcani di fango documentati sul pianeta (Guliyev e Feyzullayev, 1995; Kopf, 2002); di conseguenza ne sono state osservate differenti tipologie, che comprendono apparati sia estinti che attivi e sia sottomarini che in terra emersa, la maggior parte dei quali sono caratterizzati da una intensa attività di emissione di *mud breccia*, gas e idrocarburi superiori (Es.: Kolodov, 1987; 2002; Hovland et al., 1997; Huseynov e Guliyev, 2004; Mazzini et al., 2010; Yusifof e Rabinowitz, 2004). L'analisi dei dati di sismica a riflessione e delle stratigrafie dei pozzi esplorativi ha evidenziato che l'attività dei vulcani di fango nel South Caspian Basin è iniziata a partire circa dal Miocene inferiore, con una fase di massima intensità associata alla forte diminuzione del livello del Mar Caspio avvenuta al passaggio tra Miocene superiore e Pliocene inferiore, come dimostrato dagli edifici vulcanici sepolti chiaramente visibili nelle sezioni sismiche in Azerbaijan (Huseynov e Guliyev, 2004). Uno degli aspetti che rendono lo studio di questo fenomeno importante da un punto di vista applicativo è la loro possibile associazione, spaziale e genetica, con i giacimenti di idrocarburi, dei quali forniscono indicazioni sul potenziale di sfruttamento. È da notare come nel bacino del Mar Caspio meridionale l'emissione di idrocarburi in superficie non sia sempre legata alla presenza di un giacimento in profondità (Huseynov e Guliyev, 2004).

L'area del South Caspian Basin orientale compresa all'interno dei territori del Turkmenistan è stata oggetto di una indagine preliminare svolta durante questo lavoro di dottorato. L'opportunità di accedere all'interno dei confini nazionali di tale Stato, grazie alla

collaborazione tra l'Università di Bologna e l'Istituto del Deserto turkmeno, ha permesso di condurre una campagna esplorativa preliminare nel mese di ottobre 2010. Tale attività è stata indirizzata prevalentemente all'inquadramento generale del vulcanismo di fango nella regione e alla definizione di alcune ipotesi preliminari sulle relazioni intercorrenti tra le emissioni spontanee e il contesto geologico in cui queste si sviluppano. In questo capitolo verranno inizialmente introdotti gli elementi utili alla conoscenza delle caratteristiche geologiche delle aree indagate e in seguito saranno presentati i dati ottenuti dall'analisi di alcuni campioni di acque saline, gas e olio che sono stati collezionati con la finalità di ottenere una parziale e iniziale definizione delle caratteristiche dei fluidi coinvolti nella risalita ed emissione spontanea in superficie.

5.2 Contesto geologico regionale del South Caspian Basin

5.2.1 Evoluzione geodinamica

Il South Caspian Basin (SCB) è un bacino intermontano localizzato nella catena Alpino-Himalayana originatosi durante il Mesozoico in tre differenti fasi come bacino di retro-arco (Zonenshan e Le Pichon, 1986). Il bacino comprende l'area meridionale del Mar Caspio e le adiacenti zone costiere di Azerbaijan, Iran e Turkmenistan. A nord è confinato dall'Apsheron-Pribalkhan Ridge, che rappresenta il prolungamento verso sudest della catena orogenica del Gran Caucaso; a est dalla catena del Kopet-Dag; a ovest dalle montagne del Caucaso Minore, a sud-sudovest dal Talesh Range in Azerbaijan e a sud dalla catena dell'Elburz in Iran (Figura 5.1). Di seguito viene presentata una sintesi dei principali eventi geodinamici avvenuti durante l'evoluzione del SCB; per una trattazione più ampia e completa, che esula dal fine ultimo di questa tesi, si rimanda alla letteratura citata nel testo.

A partire dal Carbonifero inferiore uno stadio di rifting ha coinvolto il margine settentrionale di Gondwana, separando le zolle Cimmeriche dalla placca indiana e portando alla formazione, nel Permiano inferiore, dell'oceano della Paleo Tetide. Le zolle Cimmeriche nel loro spostamento verso nord dovuto alla subduzione che avveniva in questo oceano hanno colliso con la Placca del Turan generando la sutura di Aghdarband nel nordest dell'Iran (Alavi, 1991; Brunet et al., 2003; Ruttner, 1993), la sutura del Rasht nel nordovest dell'Elburz (Brunet et al., 2003; Davies et al., 1972; Sengor, 1984) e alcune altre strutture minori nell'area del SCB. In seguito all'accrescimento delle zolle Cimmeriche la subduzione si è spostata lungo il loro bordo meridionale, diventando il margine attivo dell'oceano Neo Tetideo. Tale processo ha

portato alla formazione delle cinture vulcaniche calc-alcaline mesozoico-paleogeniche a nord (Smith-Rouch, 2006) e, come conseguenza delle varie fasi di estensione e parziale riaccorciamento che hanno avuto luogo a partire dal Giurassico inferiore sino al Cretaceo inferiore (Brunet et al., 2003; Smith-Rouch, 2006), e possibilmente anche durante l'Eocene nella regione del Caucaso Minore (Nikishin et al., 1998a; Nikishin et al., 1998b; Nikishin et al., 2001), all'apertura dei bacini di retro-arco del Mar Nero – Grande Caucaso – SCB (Brunet et al., 2003). Il tasso di spreading era maggiore nelle zone orientali, e ha portato alla formazione di una crosta oceanica di cui è ancora presente un lembo nel Mar Caspio meridionale. Zonenshan e Le Pichon (1986) hanno suggerito che tali bacini si siano formati durante tre fasi tettoniche distinte: nel Giurassico medio-inferiore, nel Giurassico superiore e nel Cretaceo superiore.

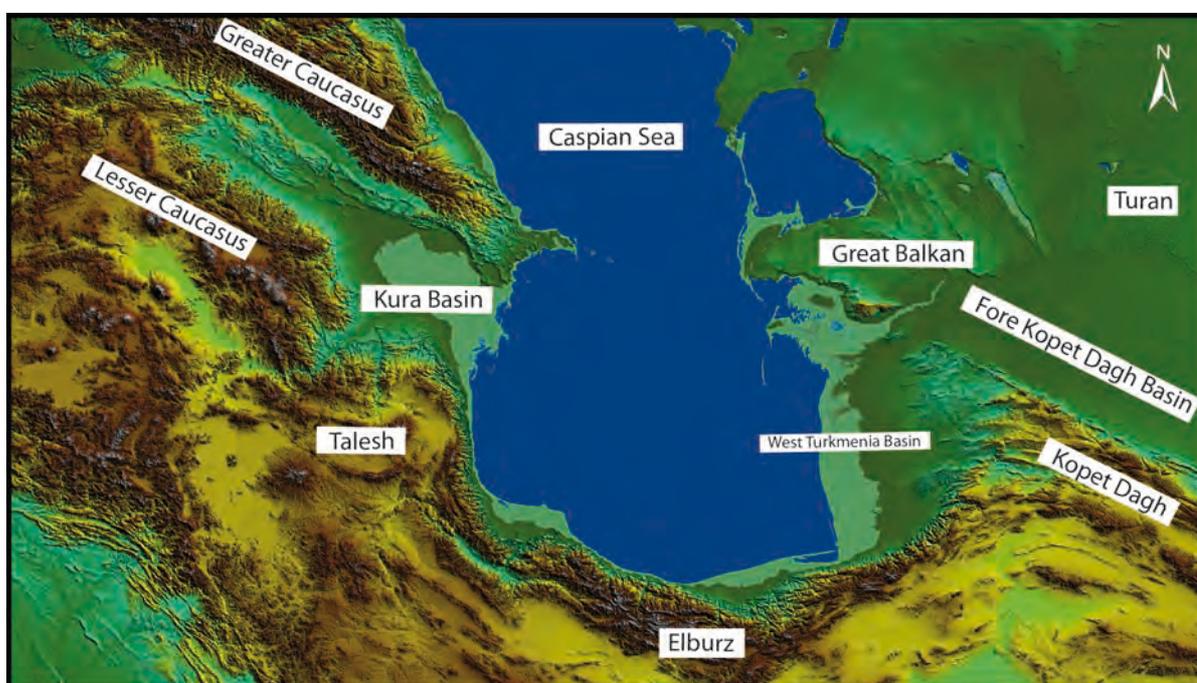


Figura 5.1 Localizzazione geografica del South Caspian Basin con indicate le principali catene lo delimitano e i bacini compresi all'interno dei suoi margini.

Durante il periodo Giurassico il SCB era in una fase di protobacino e la regione del Mar Caspio era coperta da un mare basso che si estendeva dal Caucaso all'attuale catena dell'Elburz, con solo alcune piccole aree emerse nella parte meridionale e nell'attuale catena del Kopet-Dag. Durante il periodo compreso tra il Cretaceo inferiore e tutto il Paleocene la piattaforma Scitico-Turan era caratterizzata da una tettonica relativamente stabile e non era influenzata a scala regionale da eventi compressivi o distensionali (Golonka, 2004). Tra il tardo Cretaceo e il Paleocene si verificarono delle fasi convergenti nelle regioni meridionali degli attuali Grande Caucaso e Mar Nero. L'Eocene ha visto lo spostamento della zona di

subduzione lungo il margine Scitico-Turan, differenziando il movimento di tutte le placche comprese tra il Mar Nero e l’Afghanistan (Golonka, 2004); questo evento e le differenze che ne sono derivate sono all’origine della formazione di importanti sistemi trascorrenti orientati secondo una direzione SO-NE, i più importanti dei quali sono la Araks Fault, che separa il Caucaso minore dalla placca del Talesh, e la Lahijan Fault all’interno della catena dell’Elburz e nella porzione centrale del bacino (Figura 5.2).

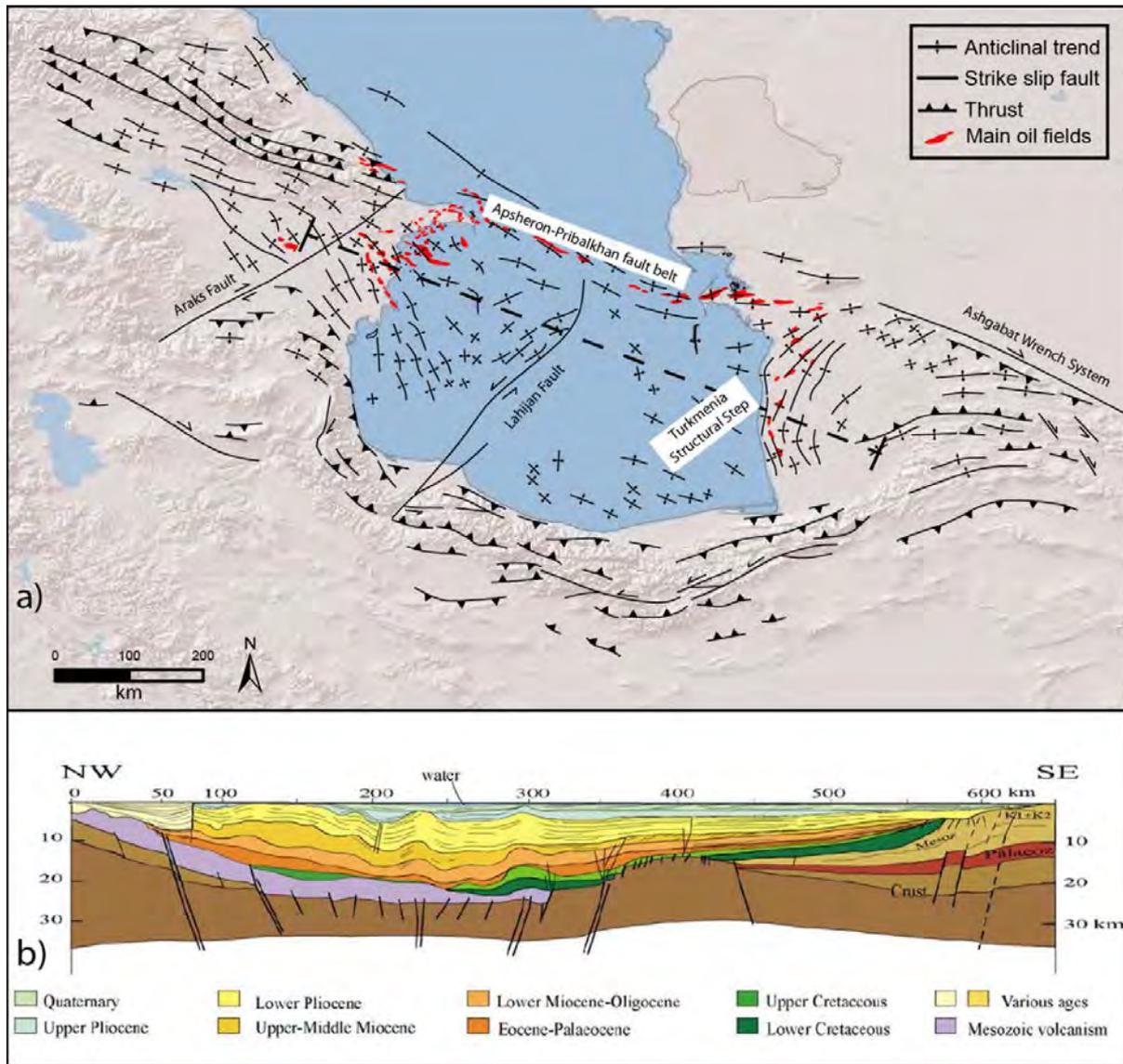


Figura 5.2 a) Mappa strutturale del South Caspian Basin. Sono indicati i maggiori lineamenti trascorrenti che caratterizzano il bacino. La distribuzione delle strutture anticlinaliche che deformano i sedimenti pliocenici delinea la presenza dei principali giacimenti di idrocarburi conosciuti e sfruttati (in rosso nella figura). L’Apsheron-Pribalkhan Fault Belt è una struttura transpressiva a flower positiva che connette la catena del Great Balkan a quella del Greater Caucasus, e genera numerose anticlinali dove si accumulano gli idrocarburi. Gli elementi tettonici sono stati ricavati da: Allen et al., 2003; Jackson et al., 2002. b) Sezione geologica attraverso il SCB (da: Brunet et al., 2003).

Una nuova fase di convergenza tra le placche euroasiatica, indiana e araba durante l’Eocene-Oligocene ha causato il riaccorciamento del bacino e l’uplift della regione caucasica

e del Turan, con la progressiva separazione dei mari Nero e Caspio (Philip et al., 1989) e la formazione della Paratetide. La collisione continentale della placca iraniana ha generato le montagne dell'Elburz, e a partire dal Miocene medio un ulteriore innalzamento del Grande Caucaso, che ha raggiunto la sua massima intensità nel tardo Pliocene-Quaternario (Brunet et al., 2003; Nikishin et al., 1998a; Nikishin et al., 2001), ha definitivamente separato i due mari. Questo evento ha portato all'isolamento della Paratetide dall'oceano mondiale durante l'Oligocene-Miocene, generando le condizioni favorevoli per la deposizione in condizioni anossiche di importanti facies pelitiche ricche in materia organica. Tali successioni costituiscono attualmente la principale *source rock* per gli idrocarburi all'interno del SCB, la Maykop-Diatom Suite (Smith-Rouch, 2006). Nel periodo del Pliocene-Quaternario la collisione del continente indiano con l'Eurasia ha causato la deformazione della regione centro asiatica e lo sviluppo di un sistema di faglie trasversi con direzione NO-SE, che hanno ricoperto un ruolo predominante nelle dinamiche tettoniche delle placche (Golonka, 2004). La zona di subduzione divenne passiva probabilmente alla fine del Miocene, a causa del movimento SE-NO delle placche litosferiche. Durante il Pliocene, inoltre, si è avuta la massima subsidenza del SCB. Attualmente la regione orientale del Caucaso è ancora interessata dalle fasi iniziali di una collisione continentale, limitata a est dalla crosta oceanica del Mar Caspio (Philip et al., 1989).

5.2.2 Assetto tettonico e sedimentario

Il basamento nella zona centrale del SCB è costituito da una crosta oceanica formatasi nel medio-tardo Giurassico e da una crosta continentale proterozoica-paleozoica lungo i suoi confini. La mancanza quasi completa di attività sismica a bassa profondità all'interno del SCB indica la presenza di un blocco rigido all'interno della zona di collisione, a differenza di quanto accade nelle catene circostanti, il quale si sta spostando verso ovest rispetto alle placche Euroasiatica e Iraniana (Allen et al., 2003; Jackson et al., 2002). Il bacino centrale del SCB può essere diviso in diversi bacini secondari caratterizzati da una differente profondità della crosta e, di conseguenza, da differenti spessori del riempimento sedimentario. Il bacino più profondo si trova nella zona nord, dove il basamento raggiunge la profondità di circa 26 km nei pressi dell'Apsheron Ridge; la zona a minore profondità crostale si localizza nel Turkmenia Structural Step (offshore del Turkmenistan), dove viene registrata a circa 15 km (Figura 5.2).

Le varie unità tettoniche che caratterizzano il SCB sono state generate e modificate dalle differenti fasi della sua evoluzione e la loro analisi permette una migliore comprensione dell'assetto geologico generale dell'area. Nel SCB sono presenti due piattaforme, del Turan e la Scitica, le cui parti meridionali costituiscono rispettivamente i bacini di avanpaese delle catene orogeniche del Kopet-Dag e Grande Caucaso. Dopo il periodo di deformazione iniziale, durante il periodo dal Triassico al Terziario, ci fu un continuo accumulo di sedimenti sia marini che continentali in un vasto e profondo bacino sviluppatosi all'interno dei suoi margini. La catena del Kopet-Dag fu piegata a partire dall'Eocene, con un evento principale durante la fase tardo orogenica alpina (Smith-Rouch, 2006), e durante il Plio-Pleistocene (Allen et al., 2003). Nella zona a ovest del Kopet-Dag si trova il West Turkmenia Basin (Figura 5.1), che comprende sia aree emerse che sommerse, il cui basamento è in parte formato dal Turkmenia Structural Step (Figura 5.2). Questo bacino fu caratterizzato da una rapida subsidenza iniziata nell'Oligocene durante la deformazione del Kopet-Dag e proseguita nel Pliocene, permettendo la deposizione delle spesse successioni plioceniche che formano gli attuali giacimenti (Smith-Rouch, 2006). La prosecuzione verso nordovest del bacino giurassico del Kopet-Dag è costituita dal Great Balkan, il cui prolungamento congiunge le catene orogeniche orientali con le montagne del Grande Caucaso in Azerbaijan attraverso l'Apsheron-Pribalkan Fault Belt (Figura 5.2). La Apsheron-Pribalkan Fault Belt mostra nelle sue parti più superficiali le tipiche caratteristiche di una *flower structure* transpressiva (Abrams e Narimanov, 1997), dove sono visibili il piegamento delle serie produttive del tardo Miocene-Pliocene inferiore (Jackson et al., 2002) e l'approfondimento del basamento del SCB, che viene interpretato come subduzione sotto di essa (Knapp et al., 2004). Alcuni profili di sismica profonda disponibili nell'area evidenziano la presenza di un regime tettonico estensionale al top del basamento, il quale influenza le geometrie dei sedimenti che lo ricoprono (Granath et al., 2000). A ovest del SCB si trova la catena orogenica del Grande Caucaso, formatasi in conseguenza della parziale chiusura del bacino di retroarco mesozoico. Tra gli orogeni del Grande Caucaso e del Caucaso Minore si localizza il Bacino di Kura, che inizialmente costituiva il margine della fossa del Grande Caucaso e in seguito parte di un bacino di avanpaese colmato principalmente da molasse. Nel bacino di Kura i complessi vulcanici mesozoici si trovano al di sotto dei livelli sedimentari cenozoici e le cui successioni diventano progressivamente meno spesse spostandosi verso est (Berberian, 1983). Il margine meridionale del SCB è bordato dalla catena dell'Elburz, evolutasi in conseguenza della deformazione del basamento tardo precambriano e della sua copertura sedimentaria devoniana-medio triassica. La sedimentazione non fu continua in tutto l'orogene; in

particolare sono rilevabili alcune discordanze oltre il limite settentrionale, dove i sedimenti del Giurassico medio sono pressoché assenti. Nello stesso periodo nel lato orientale la continuità della sedimentazione ha portato alla deposizione di facies tipicamente trasgressive. La formazione delle successioni dal Giurassico al Cretaceo si è avuta nell'Elburz nord-centrale e orientale, consistendo di spesse serie carbonatiche e marne. I sedimenti paleocenici e dell'Eocene inferiore hanno una distribuzione irregolare e indicano la prossimità di un arco vulcanico (Smith-Rouch, 2006). I bacini di avampaese associati a queste catene orogeniche sono due: il Terek-Caspian e il Fore Kopet-Dag. Il primo costituiva inizialmente il bacino di avanarco durante la deformazione giurassica del Grande Caucaso, diventando successivamente un'area di piattaforma associata alla fossa profonda formatasi nel frattempo. Quest'area ha subito fasi discontinue di subsidenza a partire dal Calloviano-Oxfordiano sino all'Eocene; successivamente è divenuta un nuovo bacino di avanarco dal Miocene medio, durante la fase più intensa della collisione alpina. Il Fore Kopet-Dag Basin è colmato da depositi giurassico-paleogenici ai margini del Kopet-Dag, i quali sono ricoperti da molasse marine e continentali dell'Oligocene superiore-Quaternario.

Nel SCB sono presenti diverse catene vulcaniche e bacini associati alla loro attività. Il margine occidentale è caratterizzato dalle catene del Karabakh, delle Pontidi orientali e dalla Achara-Trialet Zone, che sono andate incontro a differenti fasi evolutive a partire dal Mesozoico (Brunet et al., 2003). Il bacino di Erevan-Ordubad si trova a sud del Blocco Armeno. I suoi sedimenti più antichi comprendono facies calcaree del Giurassico medio-Cretaceo superiore, mentre i flysch più recenti di età Paleogenico-Eocenica sono associati ai prodotti di vulcanismo basaltico, andesitico e dacitico dovuti alla rapida subsidenza del bacino durante l'Eocene medio. Nel tardo Eocene-Oligocene inferiore iniziò una fase compressiva che raggiunse la massima deformazione durante quest'ultimo. Un ulteriore bacino è il Talish, collocato in prossimità del margine sud-occidentale del SCB. Tale bacino di retroarco andò incontro ad una inversione durante il tardo Eocene e il Neogene, la cui rapida subsidenza durante l'Eocene fu accompagnata dalla deposizione di spesse sequenze sedimentarie vulcanoclastiche. Alcuni autori suggeriscono che tutti i bacini compresi tra la regione del Caucaso e la catena dell'Elburz potrebbero avere caratteristiche simili tra loro (Nikishin et al., 2001). La loro evoluzione è iniziata come conseguenza del rifting mesozoico e furono soggetti ad un regime tettonico compressivo durante la chiusura del domino di retroarco legato alla subduzione dell'oceano neo tetideo nel tardo Cretaceo-Paleogene (Zonenshan e Le Pichon, 1986). In seguito, una fase comune di estensione e subsidenza durante l'Eocene medio si sviluppò in una serie di bacini marini profondi in concomitanza

con un vulcanismo di tipo calc-alcantino. La fase finale ha visto la loro inversione durante il tardo Eocene, Oligocene e Neogene (Nikishin et al., 2001).

Nell'area nord del SCB l'attività dell'Apsheron-Pribalkhan Ridge ha forzato il movimento dei sedimenti finì in zone di debolezza strutturale favorendo la formazione di numerose strutture diapiriche, *mud walls*, e vulcani di fango nelle parti centrale ed occidentale del bacino (Smith-Rouch, 2006). I fluidi coinvolti nella migrazione verso livelli meno profondi della successione sedimentaria perforano gli orizzonti sedimentari sovrastanti e/o sfruttano la presenza di vie preferenziali quali faglie e fratture. La presenza di tali strutture deriva da numerosi fattori che agiscono in concomitanza, tra i quali i principali sono il thrusting obliquo lungo i piani di faglia e l'elevato carico sedimentario, con la conseguente sovrappressione, sui sedimenti inconsolidati sottostanti. Le aree di diapirismo, sia sulle coste occidentali che orientali del SCB, sono inoltre caratterizzate dalla presenza di numerose pieghe originatesi dalla deformazione dell'importante copertura sedimentaria su un livello di scollamento all'interno dei livelli finì della Maykop Formation, oltre che dalla deformazione generata dal diapirismo stesso (Devlin et al., 1999). L'offshore del Turkmenistan è caratterizzato da una zona di instabilità gravitativa dei sedimenti originatasi durante il tardo Pliocene nel margine della piattaforma (Abdullayev, 2000). Il movimento fu innescato dall'azione congiunta della compressione tettonica, vergente verso ovest, sopra il livello di scollamento basale nelle sequenze della Maykop (Devlin et al., 1999; Lawrence e Babaev, 2000) e dal diapirismo generato dal movimento verso nord della catena dell'Elburz (Devlin et al., 1999). Tale tettonica di scollamento fu attiva anche nelle aree dell'attuale zona costiera del Turkmenistan, risultando in una serie di pieghe passive parallele con andamento N-S e NE-SO (Torres, 2000) (Figura 5.2). La direzione N-S indica un accorciamento crostale in direzione E-O, e nonostante non siano disponibili meccanismi focali a supporto (Allen et al., 2003), Jackson et al., (2002) indicano una componente di movimento verso ovest delle pianure costiere nel Turkmenistan occidentale, in accordo con lo scenario generale del SCB. Spostandosi verso nord la fascia interessata da tali pieghe è deflessa verso nordest dall'Ashgabat Convergent Wrench System (Smith-Rouche, 2006), una faglia estensionale giurassico-cretacea riattivata a partire dal Neogene come thrust obliquo con una componente trascorrente destra (Berberian, 1983; Lyberis e Mamby, 1999). Lawrence e Babaev (2000) hanno descritto nelle aree marine del Turkmenistan meridionale una zona di thrust vergenti verso sudovest, che deformano i sedimenti sino alle Red Bed Series, e che rappresentano probabilmente la prosecuzione della catena del Kopet-Dag in profondità.

5.2.3 *Stratigrafia generale del SCB e delle aree adiacenti*

Un quadro stratigrafico generale del SCB si rivela molto utile per comprendere e determinare appieno i livelli sorgente e gli orizzonti attraversati dai fluidi che vengono emessi dai vulcani di fango. Il SCB è uno dei bacini sedimentari più profondi sulla Terra, colmato in alcune zone da più di 25 km di sedimenti depositatisi a tassi di accumulo eccezionalmente alti, sino a 4,5 km/my (Smith-Rouch, 2006) (Figura 5.2b). Tale rapida sedimentazione ha portato a una loro bassa compattazione e alle conseguenti anormalmente alte pressioni in determinate aree del bacino, dando luogo alla formazione di diapiri e vulcani di fango.

Permiano

Le rocce permiane sono costituite prevalentemente da calcari, marne e siltiti carbonatiche, che provano le probabili condizioni marine prima dello sviluppo del SCB (Smith-Rouch, 2006).

Giurassico

Durante il periodo giurassico il SCB si è evoluto da uno stadio di proto bacino con vaste aree emerse a quello di bacino carbonatico marino. Durante il Giurassico inferiore la regione del Caspio era coperta da un mare basso che si estendeva dal Caucaso all'Elburz, con poche zone emerse nella sua parte meridionale e nel Kopet-Dag Range. Il confine nord era caratterizzato da vaste zone emerse che agivano come zona sorgente per i sedimenti che vi si accumulavano. La litologia dominante è costituita da rocce vulcanoclastiche con abbondanze minori di argilliti, shales, calcari e arenarie calcaree. Nel Giurassico medio il SCB aumentò la sua profondità portando alla deposizione di sedimenti vulcanoclastici e, marginalmente, di sottili interstrati di sedimento fine e sabbia grossolana. La zona meridionale del Grande Caucaso è composta rocce flyschoidi silicizzate e da shales carbonatiche. Durante questo periodo le coste del Turkmenistan meridionale e del nordest dell'Iran furono soggette a una fase trasgressiva che sommerse completamente la precedente piattaforma. Il tardo giurassico fu caratterizzato dalla formazione di una piattaforma carbonatica che si estendeva dall'attuale Kopet-Dag sino alle aree occidentali del SCB (Figura 5.3). Tali rocce sono attualmente emesse come *mud breccia* da alcuni vulcani di fango (es. Kholodov, 1987). L'area dell'Elburz era il sito di deposizione ciclica di carbonati e minerali silicei (Frydl et al., 1995), mentre l'area del Grande Caucaso continuò a ricevere principalmente flysch e marne. Frydl et al. (1995) hanno discusso circa la presenza di evaporiti lungo il margine nord del bacino (per una trattazione completa del problema si veda la discussione nel lavoro).

Cretaceo

Generalmente all'interno del SCB le rocce appartenenti al Cretaceo inferiore sono formate da flysch calcarei nel Grande Caucaso, da rocce tufacee, clastiche e calcaree nel Caucaso Minore e nella depressione del Lower Kura (Berberian, 1983), da shales intercalate con arenarie e marne in alcune aree diffuse nelle restanti zone del bacino; tutte queste rappresentano una fase di relativa stasi tettonica (Smith-Rouch, 2006). Il SCB nel Cenomaniano era il bacino di retroarco dell'attuale complesso Pontidi-Caucaso, dove vi era la deposizione di successioni terrigene e gessose. Il Maastrichtiano fu caratterizzato dalla deposizione di carbonati pelagici, basalti e ofioliti nel lato occidentale del SCB dall'Azerbaijan meridionale sino al nordovest dell'Iran, dimostrando un'aumentata attività tettonica in queste aree rispetto all'Elburz centrale e orientale, che presentano una quantità inferiore di rocce di origine vulcanica (Berberian, 1983).

Paleocene e Eocene

L'aumento dell'attività tettonica durante questo periodo ha portato alla progressiva separazione del Mar Nero dal Mar Caspio, favorendo la deposizione di spesse successioni fluvio-deltaiche lungo tutti i margini del SCB. Le zone sorgente di tali sedimenti erano il Kopet-Dag e l'Elburz Range a est e sud e la regione del Caucaso a nordovest. La successione dell'Eocene inferiore è costituita da shales con intercalazioni di arenaria, marne, calcari e tufi vulcanici che sono passati durante l'Eocene medio principalmente a rocce tufacee e terrigene e a sequenze argillose nell'Eocene superiore (Smith-Rouch, 2006). Nelle zone meridionali della catena dell'Elburz sono stati descritti basalti (Annels et al., 1975).

Oligocene e Miocene

La maggioranza del riempimento sedimentario del SCB inizia in questo periodo; nelle zone centrali del bacino le successioni oligo-mioceniche possono raggiungere i 3000 metri di spessore (Eyer et al., 1995) e una potenza finale media di 15 chilometri sui 25 totali dell'intera successione presente all'interno del bacino (Smith-Rouch, 2006). L'assetto tettonico era caratterizzato dalla separazione tra il Mar Nero e il Mar Caspio, fatto che ha portato alla deposizione delle black shales appartenenti alle serie produttive della Maykop Suite in tutto il SCB. I sedimenti medio miocenici che giacciono sopra questa suite sono formati da una sequenza di shales e marne alternate da arenarie e siltiti. Inoltre, durante il Miocene medio si è avuta la deposizione della Diatom Suite, che consiste di shales, arenarie e carbonati con intercalazioni di polveri vulcaniche, e che rappresenta la seconda roccia sorgente del SCB (Smith-Rouch, 2006).

Age	Stratigraphy	Lithology	Aver. thick.
Holoc.			0,6
Pleist.	Apsheron Fm.		0,6
Pliocene	Akchagyl Fm.		0,3
	Upper Red Color Fm.		1,0
	Lower Red Color Fm.		1,5
Miocene	Dagadzhik Fm.		0,5
	N2		
Oligoc.	Maykop Fm.		?
Cretaceous	Danian Senon.	K2	1,4
	Cenom. Apt.	K1	1,3
	Up. Jur. to neoc.	J3-K1	1,5
Jurassic	Lower to Middle	J1-J2	2,4
Tr. ?			0,8

Figura 5.3 Colonna stratigrafica relativa alla provincia petrolifera del Gograndag-Okarem, Turkmenistan occidentale. Si riconoscono le principali unità che costituiscono le successioni presenti nella zona, con gli importanti spessori medi caratteristici del South Caspian Basin (modificata da Torres, 2007).

Pliocene

Il Pliocene nel SCB fu caratterizzato dalla completa separazione dai mari limitrofi in conseguenza dell'up-lift del Caucaso, dell'Elburz e del Kopet-Dag. La grande quantità di sedimento che è derivato dall'erosione di queste catene e la riduzione delle aree marine ha

permesso la progradazione di numerosi sistemi deltizi in tutto il bacino, i più importanti dei quali sono il delta del Volga nell'area nord (Mamedov, 1994), il Kura a ovest e l'Amu Daria a est (Torres, 2007). I depositi del Pliocene inferiore sono prevalentemente argillosi e mostrano una tendenza all'aumento della granulometria spostandosi verso le aree orientali del bacino a causa della progradazione dei grandi sistemi deltizi. Nell'area del Turkmenistan occidentale si osserva una diminuzione del contenuto di sabbia spostandosi verso sud, a causa del progressivo allontanamento dal principale sistema deltizio dell'Amu Daria. Il Pliocene medio-superiore è costituito dalle *Pliocene Productive Series*, nominate *Red Bed Series* in Turkmenistan, e dalla Akchagyl Formation del Pliocene Superiore (Torres, 2007). Queste serie sono caratterizzate da sequenze cicliche fluviodeltaiche formate da arenarie, siltiti e shales depositatesi inizialmente in un ambiente lagunare o costiero e successivamente in uno puramente deltizio. In accordo con Smith-Rouch (2006) i depositi gravitativi nel centro del SCB formati da questi sedimenti potrebbero essere una buona frontiera esplorativa. All'interno delle Serie Produttive si trovano dei livelli contenenti fossili rimaneggiati pelegonici e neogenici, come foraminiferi e ostracodi. Le Serie Produttive si dividono in una unità superiore e una inferiore. Quella inferiore, che potrebbe essere almeno parzialmente attribuita al Miocene (Torres, 2007), è prevalentemente costituita da arenarie e shales depositate in un ambiente deltizio dominato dal fiume, prossimale alla costa e in un bacino marino poco profondo. Le arenarie appartenenti al membro inferiore delle Red Bed Series in Turkmenistan sono prevalentemente quarzose, con poca frazione litica e a granulometria fine. I grani sono poco arrotondati ed è comune trovare pirite e miche. Inoltre, si presentano poco cementate da carbonati e con uno scarso contenuto di matrice argillosa (Torres, 2007). La componente argillosa di queste successioni è poco calcarea e micacea. All'interno di questa successione si è osservata la presenza di livelli inferiori al metro di anidriti. L'unità superiore delle Serie Produttive caratterizza il passaggio a un ambiente di bassa energia maggiormente dominato dal fiume che si trasforma in una piana costiera spostandosi verso sud. In tali ambienti si sono depositate arenarie a granulometria medio-fine intervallate da livelli di siltiti e argilliti (Figura 5.3). Tali arenarie si presentano quarzose, con poco cemento carbonatico e con una comune componente di pirite e miche. Anche in questo caso si osservano sottili livelli di anidrite (Torres, 2007). La parte superiore della successione pliocenica del Turkmenistan occidentale è costituita dalla Akchagyl Formation (Figura 5.3), formata da argilliti e marne ricche di frammenti di gusci di bivalvi con intercalazioni minori di arenarie. Da notare come in alcune zone del Turkmenistan occidentale le *Red Bed Series* poggino in discordanza su una superficie erosiva di età cretacea-paleogenica (Smith-Rouch, 2006), in accordo con l'evidenza

generale che le successioni del Pliocene superiore mostrano al loro interno diversi eventi trasgressivi lungo i margini del SCB (Zubakov e Borzenkova, 1990; Smale et al., 1997). Le litologie dominanti sono shales intervallate ad arenarie, conglomerati e polvere vulcanica.

Quaternario

I sedimenti del Quaternario sono principalmente arenarie, carbonati e shales depositatisi in condizioni deltizie; nelle zone marine sono inoltre presenti torbiditi e sequenze formate da accumuli gravitativi. Il periodo Apsheroniano è caratterizzato dalla dominanza di shales arenacee, che sono alternate a sottili livelli di gesso, carbonati, polvere vulcanica e arenarie quarzose fini con cemento carbonatico, matrice argillosa e piritizzate. Durante il Quaternario il paleo delta del Volga si è ritirato verso nord riducendo il volume di sedimenti provenienti da queste aree, ma allo stesso tempo vi fu un incremento dell'input sedimentario nelle zone orientali del bacino grazie al paleo delta dell'Amu Daria. Abdullayev (2000) ha proposto un sistema a tre fasi per la deposizione dei sedimenti pleistocenici nelle zone occidentali del Turkmenistan. All'inizio lo shelf break era localizzato in una posizione più profonda rispetto all'attuale, causando la formazione di strutture diapiriche e la deposizione di lobi deltizi. La seconda fase ha coinvolto alcuni movimenti tettonici che hanno portato allo sviluppo di canali con andamento verso ovest e, nell'ultima fase, alla rapida progradazione del paleo delta dell'Amu Daria. Le arenarie dell'olocene sono caratterizzate da sabbie oolitiche e frammenti di organismi marini provenienti dalle aree di piattaforma e da oozes organogeni di aree marine più esterne (Lebedev et al., 1987).

5.3 Oligocene-Miocene Maykop/Diatom Total Petroleum System

Il bacino del Mar Caspio meridionale annovera abbondanti riserve di olio e gas, la cui produzione ha rivestito un ruolo commercialmente importante nel corso degli ultimi 150 anni nelle regioni dell'Azerbaijan e del Turkmenistan (Smith-Rouch, 2006), portandolo al 23° posto nella classifica mondiale delle provincie petrolifere (Katz et al., 2002). Nel corso dei decenni sono stati condotti numerosi studi riguardanti i diversi aspetti del sistema petrolifero, tuttavia la letteratura disponibile al momento si focalizza quasi esclusivamente nelle zone occidentali del Mar Caspio, e particolare nella regione dell'Azerbaijan.

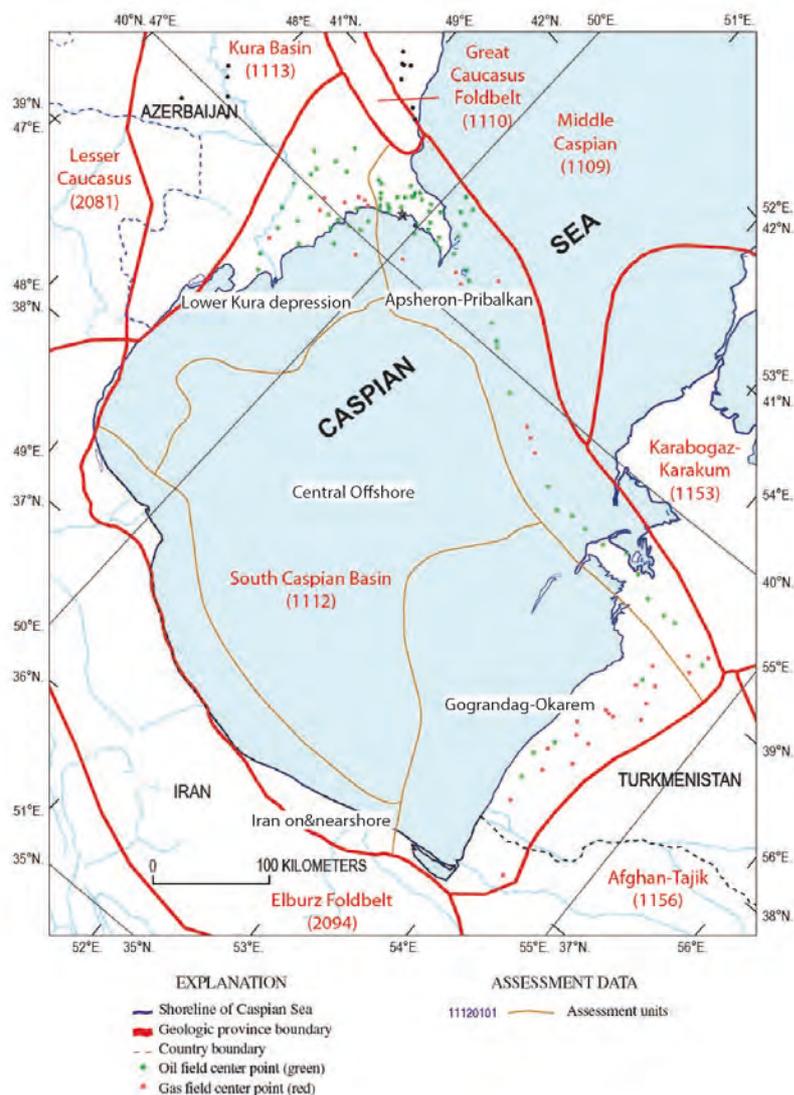


Figura 5.4 Assessment units all'interno del SCB (da: Smith-Rouch, 2006).

I lavori recenti che riguardano la sponda orientale del SCB, e illustrano quindi le caratteristiche della fascia costiera del Turkmenistan, sono scarsi. Molta della letteratura presente appartiene prevalentemente alle ricerche russe dei decenni passati; non si rivela quindi aggiornata ed è di difficile reperibilità. L'analisi delle informazioni riguardanti le caratteristiche del sistema petrolifero generale del SCB possono risultare utili per fornirne un inquadramento, e in taluni casi è possibile trovare delle correlazioni con gli elementi presenti in Turkmenistan.

L'*Oligocene-Miocene Maykop/Diatom Total Petroleum System* all'interno del SCB si divide in cinque *assessment units* principali: Apsheron-Pribalkan Zone, Lower Kura Depression e piattaforme adiacenti, Iran onshore-nearshore, Central Offshore e Gograndag-Okarem Zone (Smith-Rouch, 2006) (Figura 5.4). In questo lavoro verranno considerate principalmente la

Gograndag-Okarem Zone e la Apsheron-Pribalkan Zone, in quanto collocate all'interno delle zone indagate del Turkmenistan occidentale. Le *source rocks* principali nel sistema petrolifero del SCB si estendono in tutta l'area del bacino, la più importante delle quali è la Maykop-Diatom Suite. La presenza di possibili rocce madri secondarie è legata alle successioni carbonatiche del Giurassico/Cretaceo (Guliyev et al., 1997) e alle argilliti eoceniche e plioceniche in Turkmenistan (Smith-Rouch, 2006). In accordo con i dati ricavabili dai pozzi petroliferi, gli affioramenti e l'analisi delle breccie emesse dai vulcani di fango, le *source rocks* appartenenti alle Maykop e Diatom Suites hanno spessori medi che variano da 100 metri sino a 2800 metri all'interno del SCB, con un generale accordo circa il loro inspessimento verso le zone centrali e orientali del bacino. Alizade et al. (1966) hanno suggerito che gli spessori maggiori siano localizzati nel Caucaso Minore, dove raggiungono i 3500 metri totali. Localmente la Maykop Formation può essere sepolta a profondità elevate; per esempio nelle aree dell'offshore di Baku, in Azerbaijan, si trova tra gli 8,5 e gli 11 km. Alcuni studi hanno dimostrato che l'intervallo realmente produttivo al suo interno rappresenta circa il 10% dello spessore totale della formazione (Katz et al., 2000), tuttavia gli autori non sono stati in grado di dimostrare le effettive capacità produttive della Diatom Suite. Il vasto data set degli oli analizzati da Katz et al. (2000) mostra come questi appaiano generati dalla sola Maykop, in quanto l'interpretazione dei dati isotopici evidenzia che le variazioni riscontrate dipendono unicamente dalle alterazioni subite, così come dai cambiamenti nella composizione isotopica del kerogene con l'aumentare del grado di maturità. Dati palinologici, paleontologici e sedimentologici indicano che la Maykop Formation è una unità regressiva depositatasi in condizioni euxiniche, caratterizzata da un input terrestre che aumenta con lo spostarsi verso l'alto della successione (Jones e Simmons 1996). Di conseguenza la Diatom Suite, che fa parte della porzione stratigraficamente superiore del sistema della Maykop, potrebbe contenere abbondante materia organica continentale. Tale ipotesi è supportata da Katz et al. (2000) i quali riportano che la Diatom Suite nell'onshore dell'Azerbaijan è organicamente povera e contiene prevalente kerogene di tipo III. Le caratteristiche composizionali e litologiche delle rocce sorgente appartenenti alle Maykop Series sono state studiate prevalentemente negli affioramenti e nei pozzi perforati in Azerbaijan; le successioni comprendono principalmente shales anossiche ricche in alghe marine con intercalazioni minori di facies calcaree e livelli conglomeratici e mostrano le caratteristiche tipiche delle rocce sorgente per gli oli (Lerche et al., 1997; Feyzullayev et al., 2000). La materia organica contenuta è costituita prevalentemente da resti amorfi di alghe e di piante superiori, dominano quindi i kerogeni di tipo II e III; la presenza di kerogene di tipo III è

secondaria e identifica il modesto apporto di materia organica terrestre (Schoellkopf et al., 1997; Feyzullayev et al., 2000), il cui ammontare varia con le diverse fasi di sedimentazione (Guliyev et al., 2001). Diversamente, Torres (2007) afferma che la materia organica all'interno della Maykop nel Turkmenistan occidentale origina un kerogene di tipo I/II. Il contenuto in materia organica all'interno delle Maykop Series è evidenziato dall'aumento del TOC dalla base (0,5-2 %) verso le zone superiori della successione (sino al 16%) (Seidov, 1964; Lerche et al., 1997; Feyzullayev et al., 2000). Gli oli prodotti da questi kerogeni presentano un basso contenuto di metalli in tracce e zolfo, con una densità variabile nel range tra i condensati e il bitume, a volte alterati dalla biodegradazione o dal frazionamento di fase durante la migrazione. Il rapporto Pristano/Fitano varia generalmente tra 0,2 e 2,9, suggerendo una grande variabilità nelle condizioni di sedimentazione all'interno del bacino, ma comunque con la predominanza di ambienti fortemente riducenti (Guliyev et al., 2001); la riflettanza della vitrinite si colloca nel range tra 0.8 e 1.0 (Abrams e Narimanov, 1997) e determina un livello di maturità intermedio.

Il basso gradiente termico presente nelle aree orientali del SCB (16°-18°C/km) (Buryakovsky et al., 2001; Gürgey, 2003) ha permesso alle *source rocks* di entrare in finestra olio solo a partire dal Pleistocene inferiore, poiché è stato necessario l'instaurarsi di un adeguato carico litostatico per il raggiungimento delle temperature necessarie per la fase di catagenesi (Smith-Rouch, 2006). Nel lato opposto del bacino la generazione dell'olio è cominciata in un periodo antecedente, nel Pliocene inferiore, a causa del tettonismo del Caucaso e della subsidenza nella depressione di Kura, che hanno favorito il raggiungimento delle temperature ottimali in tempi minori. Usando i dati relativi al livello di maturità della sostanza organica, degli oli e dei gas, Feyzullayev (2009) ha stimato le profondità di generazione dei diversi composti idrocarburici all'interno del SCB. In accordo con il modello da lui sviluppato, questi si generano in un ampio intervallo compreso tra i 5 e i 15 km: l'intervallo di generazione degli oli a una profondità di 5-9 km (con il picco tra 7-8 km) e quello dei gas tra i 7 e i 15 km (con il picco tra 11-12 km). Tale studio ha evidenziato come la zonazione verticale nella formazione degli idrocarburi non rifletta quella del loro accumulo all'interno dei *reservoir*, causata invece da una intensiva migrazione verticale. Studi di maturità condotti nelle aree produttive del Turkmenistan occidentale mostrano che la parte sommitale della finestra olio si trova a una profondità di circa 4000 metri (Torres, 2000), quindi più superficiale che nelle zone dell'Azerbaijan. Indipendentemente dalla profondità a cui si trova il *reservoir*, gli oli che vi sono contenuti sembrano essere tutti generati all'interno di una stretta finestra di maturità termica. Tale fatto suggerisce che la migrazione verticale rivesta un ruolo prominente nella

ricarica dei *reservoirs*, così come evidenziato dall'analisi della geochimica degli idrocarburi (Katz et al., 2000; Torres, 2000). L'importanza della migrazione verticale nel sistema petrolifero del SCB è dimostrata anche dalle componenti termogeniche del gas, che sembra essere più maturo rispetto agli oli, identificando di conseguenza una sorgente più profonda e differente (Katz et al., 2000).

La formazione delle trappole in cui si accumulano gli idrocarburi e la conseguente generazione dei giacimenti sono conseguenza sia dell'attività tettonica che interessa l'intero bacino sia dei processi sedimentari che vi occorrono localmente. Nel SCB sono presenti trappole sia stratigrafiche che strutturali; ci sono opinioni diverse circa quale delle due tipologie sia la dominante. Spostandosi da ovest verso est, in Azerbaijan la strutturazione delle trappole è avvenuta in stadi differenti a partire da una deformazione iniziale nel Pliocene inferiore-medio con la conseguente formazione della maggioranza delle strutture durante il Pleistocene inferiore a causa dell'aumento dell'attività tettonica (Narimanov e Abrams, 1997; Sawlan et al., 1997). La deformazione dei sedimenti fini nell'Apsheron-Pribalkhan Fault Zone ha portato a una loro migrazione plastica e alla formazione di pieghe e anticlinali, spesso fagliate. Nella zona centrale del SCB la formazione di trappole è meno sviluppata, tuttavia sono state individuate numerose anticlinali e altre trappole strutturali sui fianchi dei diapiri di fango; tali strutture offrono interessanti prospettive di sviluppi esplorativi futuri (Smith-Rouch, 2006). Nel Turkmenistan occidentale è presente una deformazione minore limitata a vasti piegamenti le cui anticlinali sono attraversate da diapiri e vulcani di fango. All'interno della zona occidentale del SCB la migrazione degli oli è cominciata mediamente nel Pliocene medio ed è attualmente in corso. Le rocce di *reservoir* si trovano principalmente nei depositi delle *Pliocene Productive Series*, e in misura minore sono presenti giacimenti in alcune formazioni mioceniche. Le *Pliocene Productive Series* sono formate da sedimenti fluvio-deltaici con un'alta ciclicità, composti da sedimenti con un vasto range di granulometrie che variano dalle argilliti ai conglomerati. Tali caratteristiche determinano la formazione di differenti tipologie di *reservoirs*, i più produttivi dei quali si sviluppano nei depositi fluviali che sono sigillati per grandi estensioni laterali dalle facies di piana deltizia e compartimentalizzati da facies fangose e faglie (Smith-Rouch, 2006). Nel settore turkmeno del SCB le aree attualmente più produttive si trovano in corrispondenza dell'Apsheron-Kopet Dagh Trend e del Gograndag-Okarem Step (Torres, 2000). Il primo include alcuni dei giacimenti più grandi del Turkmenistan (es. Kotur Tepe). Questa regione è caratterizzata da thrust vergenti verso nord e strutture dominate da tettonica trascorrente con un asse NO-SE. Nella seconda regione le serie produttive consistono in facies fluvio-deltaiche localizzate

principalmente nelle *Red Bed Series* medio Plioceniche. La deposizione nel sistema paleodeltizio dell'Amu-Darya, durante vari cicli trasgressivi e regressivi in ambienti costieri e di piana deltizia superiore, ha portato alla formazione di strati di arenarie litico-arcosiche a grana fine con un range di spessori che varia dai 2 ai 15 metri (Torres, 2000). Queste successioni si sviluppano per un'estensione di circa 60.000 km² e per uno spessore massimo di 6000 metri, nelle quali le profondità produttive si trovano tra i 1500 e i 3600 metri. Il meccanismo principale di formazione delle trappole in quest'area del Turkmenistan è di tipo strutturale, la componente stratigrafica è di importanza secondaria. I *reservoirs* in quest'area del Turkmenistan si sviluppano in una serie di trend di anticlinali passive plioceniche con andamento N-S e NE-SO, il cui più produttivo e ricco in giacimenti è il secondo a partire dalla linea di costa. I giacimenti vedono l'accumulo principale degli idrocarburi alla sommità delle pieghe, ma è stata verificata la presenza di possibili *reservoirs* sfruttabili all'interno delle successioni del Miocene lungo i loro fianchi. Tali strutture sono orientate da lineamenti trascorrenti ed estensionali che radicano in profondità, e che probabilmente sono in parte responsabili per la compartimentalizzazione dei giacimenti (Torres, 2000). I *reservoirs* a gas e olio presentano generalmente una sovrapposizione (*stacked reservoirs*) e gli idrocarburi contenuti hanno variazioni verticali nelle loro proprietà chimico-fisiche. Quest'ultimo aspetto evidenzia una evoluzione della migrazione molto complessa, che nell'area del Gograndag-Okarem Step avviene principalmente per mezzo dei vulcani di fango e di faglie distensive che agiscono come vie preferenziali per la risalita e lo spostamento degli idrocarburi (Torres, 2000). Dall'osservazione delle sezioni sismiche acquisite sono stati documentati thrust che culminano nelle successioni tardo mesozoiche e paleogeniche e che non interessano la successione pliocenica. Nel Turkmenistan occidentale, inoltre, vi è la possibilità che anche alcune successioni inferiori alle *Red Bed Series* possano rappresentare delle buone serie produttive. Molte aree del Gograndag-Okarem Step rimangono tutt'ora inesplorate, in particolar modo nell'offshore. I lineamenti anticlinali più interni sono ancora limitatamente esplorati a causa della diminuzione progressiva verso ovest della qualità dei *reservoirs* e della più recente età di formazione delle trappole (Torres, 2000).

5.4 I vulcani di fango nel Turkmenistan Occidentale

La regione del Mar Caspio è ben nota per l'abbondante presenza di idrocarburi, le cui manifestazioni superficiali sono rappresentate dai vulcani di fango ampiamente distribuiti nella regione e sempre associati a giacimenti di gas e olio. Sono conosciute da resoconti

storici emissioni di gas soggette a episodi di combustione spontanea, portando queste terre ad assumere il nome di “Terra del Fuoco” diventando un importante centro per la religione Zoroastriana e punto di sosta per i viaggiatori lungo la Via della Seta. Tali eventi si manifestano ancora oggi in diverse aree dell’Azerbaijan e del Turkmenistan, dove le emissioni gassose dei vulcani di fango principali possono dare luogo a combustioni che generano colonne di fiamme visibili da parecchi chilometri; due esempi sono i vulcani di fango del Korpedzhe (Capitolo 5.4.5, Turkmenistan) e di Lokbatan (Figura 2.1c, Azerbaijan).

L’area del Turkmenistan compresa nella zona orientale del SCB è un bacino soggetto ad una forte subsidenza, dove è presente un interessante allineamento di fuoriuscite naturali e vulcani di fango nella zona costiera, lungo la quale è stata svolta la maggior parte dell’attività di ricerca per questa parte di dottorato, e nel suo offshore. La depressione del Turkmenistan occidentale è una provincia autonoma per quanto riguarda i vulcani di fango e la presenza di idrocarburi. Tale provincia, che si estende dalla penisola del Cheleken sino al confine con l’Iran ospita più di 50 vulcani di fango di forma e caratteristiche differenti (Kholodov, 1987; 2002) (Figura 5.5). Tra tutti, questi includono sia vulcani antichi che ora sono inattivi e dei quali grandi porzioni sono state erose lasciando visibili solo alcuni settori (es. Alakul, Boe-Dagh e Kobek), sia vulcani di forma conica associati a salse o grifoni (Ak-Patlauk e Geouk Patlauk), sia particolari depressioni crateriche colmate di acqua (Rosovij Porsiukul e Porsiukul). La Maykop Formation è comunemente considerata come zona sorgente sia degli idrocarburi che del fango che alimenta i vulcani di fango nel SCB (Planke et al., 2003; Inan et al., 1997; Fowler et al., 2000). Spesso, tuttavia, le breccie emesse dai vulcani di fango contengono clasti provenienti da formazioni situate più in profondità della Maykop, suggerendo in tal modo che alcuni di essi possano avere livelli sorgente per il materiale clastico di età antecedente (Inan et al., 1997). I *reservoirs* dei vulcani possono raggiungere la profondità di 14 km, con alcune camere intermedie per l’accumulo del fango a profondità comprese tra i 2 e i 4 km (Cooper, 2001).

I vulcani di fango studiati in questa sezione del lavoro di dottorato possono essere divisi in due gruppi in base alla localizzazione geografica. Il primo comprende le strutture che si trovano nella penisola del Cheleken e appartengono al sistema petrolifero dell’Apsheon-Kopet Dagh Trend (vulcani del Porsiukul, Rosovij Porsiukul, Alakul e Alakul 2). Il secondo gruppo comprende tre dei numerosi vulcani diffusi lungo la zona che si sviluppa a partire dalla parte meridionale del Greater Balkan sino al confine con l’Iran e appartenenti alla provincia petrolifera del Gograndag-Okarem Step (Boe Dagh, Korpedzhe e Geouk Patlauk)

(Figura 5.5). A conferma di quanto precedentemente esposto circa la stretta correlazione che intercorre tra la presenza di vulcani di fango e quella dei

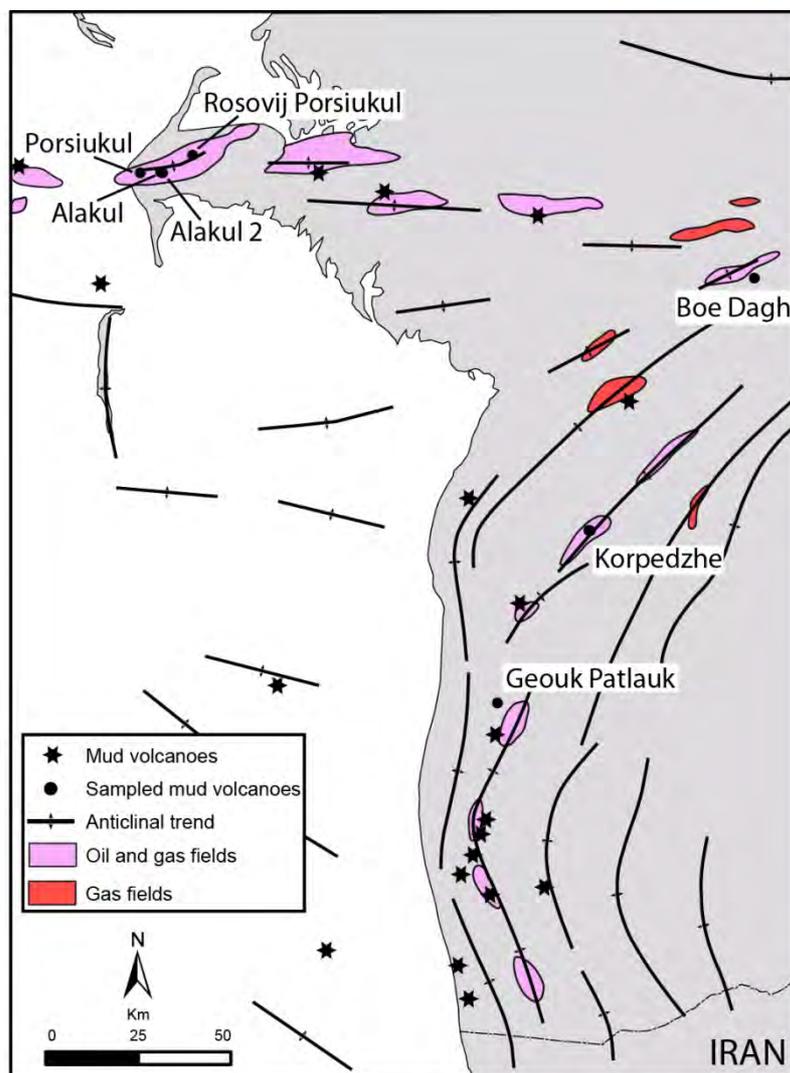


Figura 5.5 Mappa schematica del Turkmenistan occidentale con indicati i maggiori vulcani di fango documentati, i principali giacimenti (da Torres, 2000) e i trend anticlinali. È evidente una stretta correlazione tra le strutture di emissione spontanea e la presenza dei *reservoir* profondi al nucleo dalle anticlinali, i quali rappresentano comunemente la zona sorgente degli idrocarburi osservabili in superficie.

giacimenti di idrocarburi, si può osservare che tale principio è valido anche per le strutture analizzate in questo studio. Infatti, i vulcani di fango dell'Alakul 2, del Porsiuikul e del Rosovij Porsiuikul si sviluppano in corrispondenza del campo mineralizzato ad olio e gas "Cheleken", situato in corrispondenza della struttura anticlinalica omonima. Il Boe Dagh è associabile al campo di "Guyjik-Boyadag", sempre mineralizzato ad olio e gas, così come il "Korpeje" che alimenta il lago vulcanico del Korpedzhe. Infine, il vulcano di fango del Geouk Patlauk è situato in corrispondenza del campo "Ekerem". La penisola del Cheleken appartiene geologicamente alla depressione del Turkmenistan occidentale, morfologicamente costituita

da una superficie piatta che si immerge progressivamente dalle catene del Greater Balkan e del Kopet Dag sino al Mar Caspio. Da un punto di vista tettonico la parte centrale della penisola, dove si trovano i vulcani di fango presenti nell'area, è caratterizzata da una anticlinale che piega, lungo una direzione SO-NE, una zona di complessa strutturazione (Kholodov, 1987). La piega del Cheleken è una grande anticlinale lunga 35 km e larga 15 con un dislivello rispetto alla depressione adiacente di circa 90 metri nel suo punto più elevato. Nella zona centrale è interessata dalla presenza di numerose faglie estensionali e lineamenti trascorrenti, tra le quali si riconoscono due sistemi principali: il primo ha un orientamento SO-NE, circa parallelo all'andamento dell'anticlinale stessa, mentre il secondo si sviluppa nella parte orientale della piega secondo una direzione NO-SE. Nella zona di intersezione dei due sistemi di faglie si trovano alcuni dei vulcani di fango attivi ed estinti che caratterizzano la penisola del Cheleken: Porsiukul, Rosovij Porsiukul, Alakul e Alakul 2. Il nucleo esposto dell'anticlinale è formato dalle successioni delle *Red Beds* plioceniche, che nell'area raggiungono uno spessore di 2500-2600 metri e sono formate da argilliti laminate con livelli di arenaria e siltite. Sulla base della litologia e della stratigrafia, questa successione si è formata in un ambiente di mare estremamente poco profondo e verosimilmente appartiene alle facies di delta sommerso del paleo-fiume Uzboi (Kholodov, 1987). Le *Red Beds* sono sovrastate dalla Akchagyl Formation, una successione marina pliocenica con uno spessore complessivo di 20-30 metri e formata da argille calcaree contenenti numerosi interstrati di cenere vulcanica, e dalla Apsheron Formation pleistocenica (260-280 metri) costituita da argille sabbiose con livelli di arenaria e cenere vulcanica. I fianchi dell'anticlinale sono formati da sedimenti di età quaternaria successivi alla Apsheron Formation. Nelle zone centrali della penisola del Cheleken è comune trovare livelli di *mud breccia* depositati da varie strutture vulcaniche nel corso dell'evoluzione dell'area. È interessante notare la presenza di una caldera attribuita ad un antico vulcano di fango nella zona a sudest del Lesser Balkan (nel nord del Turkmenistan) al margine di una anticlinale con direzione ovest-est. Quest'ultima forma una estesa trappola per gli idrocarburi, che in parte venivano emessi associati a fluidi caratterizzati da temperature elevate per un comune cold seep (circa 40°C), ricchi in solfati e solfuri oltre che da frammenti di shales piritiche di età giurassica (Lyberis e Manby, 1999).

5.4.1 Alakul e Alakul 2

Il vulcano estinto dell'Alakul è una grande struttura vulcanica che si colloca in corrispondenza dell'anticlinale del Cheleken (Figura 5.5) e rappresenta il sistema più grande e sviluppato tra quelli indagati nell'area. I primi studi su questo vulcano furono compiuti da Ivanov (1901) e Andrusov (1923), i quali notarono nei pressi del vulcano numerosi livelli di *mud breccia* all'interno della successione dell'Apsheron, con spessori variabili tra 20 centimetri e 11 metri. Il loro progressivo assottigliamento, sino alla totale scomparsa, con l'allontanarsi dal vulcano principale li caratterizza come appartenenti, e quindi generati, alla struttura stessa.

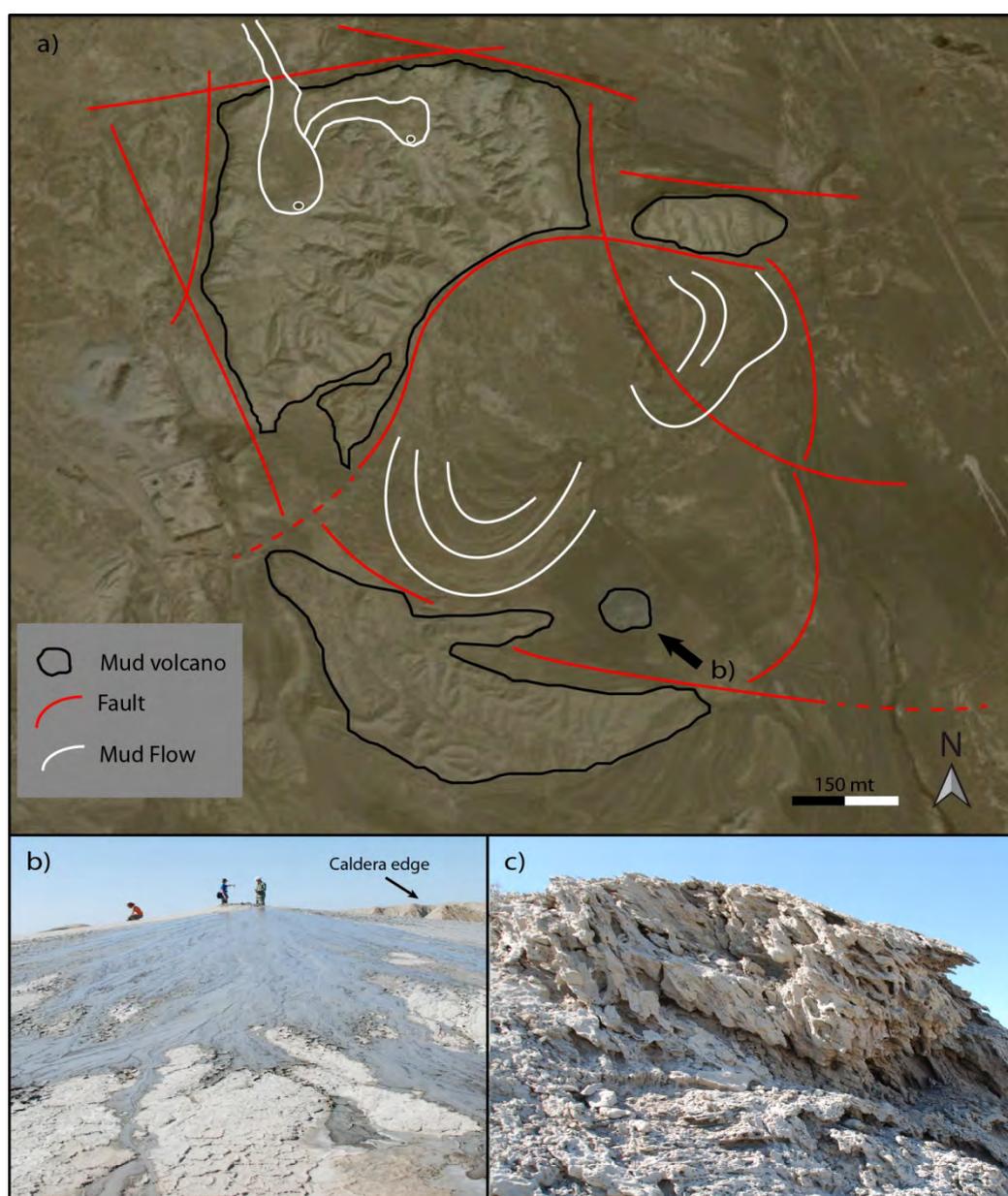


Figura 5.6 Vulcano di fango dell'Alakul. a) immagine satellitare che mostra le porzioni del vecchio edificio dell'Alakul. La struttura calderica è individuata dai lineamenti estensionali presenti che la bordano. Al suo interno si possono osservare alcune colate di fango emesse durante il periodo di

attività, nonché zone di fuoriuscita secondarie che si collocano sul margine settentrionale del vulcano.
b) Vulcano di fango dell'Alakul 2. c) arenarie scarsamente cementate e imbibite di olio visibili nelle zone periferiche della caldera, generate dalla risalita lungo le faglie presenti.

Tali osservazioni permettono di identificare l'Alakul come un vulcano sviluppatosi a partire dal Pleistocene in condizioni marine (Ivanov, 1901; Porfir'ev, 1931; Semenovich, 1960). La *mud breccia* che costituisce l'edificio vulcanico include al suo interno grandi blocchi di arenarie verdastre, inoltre nelle aree limitrofe sono presenti ulteriori blocchi calcarei (sino a 10 m³ di volume) all'interno dei quali si trova un'abbondante componente di fauna mesozoica (Kholodov, 1987). Tali elementi sono chiaramente riconducibili a prodotti di emissioni legate a importanti episodi eruttivi avvenuti durante le maggiori fasi di attività dell'apparato, e di conseguenza indicano che il vulcano di fango emetteva in superficie mud brecce provenienti da livelli profondi corrispondenti alle successioni carbonatiche del Giurassico superiore e Cretaceo inferiore (Figura 5.4) (Kholodov, 1987).

Dall'analisi dell'immagine satellitare relativa all'Alakul (Figura 5.6a) l'edificio vulcanico residuo appare formato da tre elementi disgiunti, di cui il principale è quello più settentrionale. La forma arcuata dei loro lati interni evidenzia chiaramente una zona centrale di forma circolare interpretabile come una caldera aperta nella sua porzione orientale e avente un diametro di circa 670 metri. La presenza di un sistema di faglie estensionali che bordano i lati interni dei tre elementi del vulcano originario ancora in posto, in unione con quelle presenti nella porzione orientale (Kholodov, 1987), appaiono chiaramente come strutture tettoniche originatesi in conseguenza dello sprofondamento della zona centrale dell'antico edificio vulcanico, con la conseguente formazione di una caldera da collasso secondo un meccanismo analogo a quello osservabile attualmente in altri vulcani di fango (Bonini, 2008; Evans et al., 2008). La presenza di un condotto di emissione centrale era già stata ipotizzata da alcuni autori sulla base dell'osservazione di numerose strutture di emissione secondarie preservate nell'area, chiaramente troppo piccole per permettere l'emissione dei grandi blocchi mesozoici e paleogenici (Porfir'ev, 1931), nonché grazie alla ricostruzione di sezioni geologiche regionali (Semenovich, 1956; 1960). Le porzioni più settentrionali del vulcano appaiono bordate da diverse faglie estensionali che ne determinano la forma poligonale e portano in contatto le brecce emesse con i sedimenti recenti dell'area. Nel massiccio settentrionale sono osservabili due possibili zone di emissione secondaria collocate lungo il fianco esterno del vulcano, che hanno lasciato traccia delle antiche zone di colata; tuttavia non è stato possibile verificare sul campo le loro caratteristiche. Inoltre, all'interno della metà settentrionale della caldera sono visibili due colate principali di notevoli dimensioni e numerose di entità minore. Una generale ricostruzione della storia evolutiva dell'Alakul ci è

fornita da Semenovich (1960), il quale ha individuato l'inizio dell'attività vulcanica nell'Apsheroniano inferiore (Pleistocene) con l'emissione dei grandi blocchi più antichi, alla quale è seguita l'effusione della *mud breccia* che costituisce l'edificio vulcanico principale. Gli eventi di emissione e di deposizione delle breccie si sono alternati con periodi di normale sedimentazione all'interno di bacini marini, sino alla completa cessazione dell'attività in concomitanza con il piegamento della copertura. Inoltre, la formazione della caldera nelle porzioni centrali del vulcano di fango portò alla creazione, in condizioni di emersione, di un lago colmato dal materiale espulso dal vulcano stesso.

Nell'area compresa all'interno della caldera e lungo i suoi bordi sono state evidenziate numerose strutture legate alla risalita e fuoriuscita in superficie di sedimenti profondi (Kholodov, 1987) (Figura 5.6c), che testimoniano come l'emissione di materiale nella zona del vulcano di fango non avvenisse esclusivamente lungo il condotto principale, ma anche in corrispondenza di faglie e fratture minori limitrofe. Queste strutture comprendono grifoni composti da breccie paleogeniche cementate da una matrice argillosa, corpi lenticolari di arenaria carbonatica e rigdes che si sono formati in seguito alla migrazione lungo superfici di faglia nonché dicchi e strutture tubulari di arenaria di varie dimensioni. La presenza di idrocarburi è diffusa all'interno dell'area dell'Alakul, frequentemente si riscontra la presenza di bitumi all'interno di arenaria formante strutture nodulari, tubulari o veri e propri rigdes di dimensioni ragguardevoli. Da notare come in tutta la penisola del Cheleken siano presenti strutture tubulari caratterizzate da un elevato contenuto di pirite (Dvorov, 1975), a testimonianza del ruolo attivo ricoperto dagli idrocarburi nella migrazione dei sedimenti profondi e nella formazione di varie tipologie di strutture a questa legate. Per completezza di analisi sono state campionate le sabbie formanti l'edificio dell'Alakul. In sezione sottile si presentano come arenaria fine ben classata composta da grani di quarzo, in alcuni casi policristallino, frammenti litici e grani generalmente arrotondati formati da materiale a grana fine. I grani che compongono questa arenaria sono spesso sub-rettangolari e allineati secondo una direzione preferenziale, così come le numerose niche presenti nel campione. Questo è indice dello stress tettonico a cui sono state sottoposte, e viene confermato dalla presenza di alcuni aggregati che mostrano una parziale dissoluzione per contatto. In sezione sottile si notano numerose aree imbibite di olio. Non è possibile con i dati in nostro possesso attribuire con certezza queste arenarie a un livello stratigrafico particolare, ma sulla base delle informazioni disponibili dalla letteratura appaiono verosimilmente appartenere alle successioni plioceniche delle *Red Beds*, fluidificate e mobilizzate dalla risalita dei fluidi più profondi e dalle condizioni di sovrappressione instauratesi.

In corrispondenza della zona meridionale della caldera si trova il vulcano di fango dell'Alakul 2, una struttura minore e di recente formazione; dalle immagini satellitari disponibili si può stimare l'inizio della sua creazione nel primo quinquennio degli anni 2000. Il vulcano di fango presenta un edificio perfettamente conico, con un'altezza di 20 metri e un diametro alla base di circa 70 metri (Figura 5.6b). Il sedimento viene emesso da una unica bocca centrale di circa 50 centimetri di diametro (Figura 2.1d) e consiste in fango misto a clasti di ridotte dimensioni, probabilmente appartenente alla successione plio-pleistocenica più superficiale. Contestualmente al fango si osserva la fuoriuscita di modeste quantità di gas; gli idrocarburi liquidi al contrario sono completamente assenti. La migrazione di tali fluidi verso la superficie avviene presumibilmente lungo fratture o faglie estensionali, che rappresentano il meccanismo di migrazione principale per le emissioni secondarie documentate nell'area (Kholodv, 1987). Il recente sviluppo di questo vulcano di fango all'interno della struttura calderica è di notevole importanza nel quadro della storia evolutiva del vulcano principale dell'Alakul. Infatti, l'attuale emissione di fango e idrocarburi in superficie testimonia sia la loro presenza in un *reservoir* profondo, che l'instaurarsi delle condizioni ambientali, quali la sovrappressione, necessarie per la loro migrazione verso i livelli più superficiali della successione sedimentaria. Inoltre, la formazione dell'Alakul 2 può essere interpretata in via preliminare come la fase iniziale di un nuovo periodo di attività del vulcano Alakul. È noto come l'attività di emissione dei vulcani di fango possa essere discontinua, portando ad una cessazione delle emissioni quando l'eccessiva fuoriuscita di materiale determina una diminuzione della pressione in profondità. Tale ipotesi potrà essere verificata solo nei prossimi decenni osservando lo sviluppo dell'Alakul 2 e di nuovi eventuali punti di emissione.

5.4.2 Porsiukul

Il Porsiukul è la seconda struttura vulcanica per dimensioni tra quelle indagate nella penisola del Cheleken. Questo vulcano di fango rientra nella categoria dei *crater lakes* descritti da Kholodov (2002), che li caratterizza come una variante delle più complesse sinclinali depresse che danno luogo ad alcune delle strutture vulcaniche presenti nella penisola di Kerch. Tali sinclinali derivano dal piegamento tettonico della successione sedimentaria che forma i livelli superiori, al quale si aggiunge la presenza di un vulcano di fango che li attraversa e complica l'assetto geologico dell'area. La continua emissione di materiale fangoso dal vulcano di fango porta ad una progressiva diminuzione della quantità di sedimenti

nei livelli profondi, con la conseguente subsidenza delle porzioni sommitali. Questo processo generalmente porta alla formazione di sistemi di faglie estensionali concentriche ai lati della zona centrale di emissione, generando una morfologia a gradoni verso il centro di emissione e di conseguenza una caldera da collasso, analoga a quella osservata per l'Alakul.

Il Porsiukul si colloca all'interno di successioni di sabbia fine, ma la morfologia pianeggiante del terreno circostante non consente di individuare affioramenti che permettano di descrivere le successioni presenti nell'area. Tuttavia, il vulcano si trova lungo il bordo occidentale dell'anticlinale pliocenica che interessa la penisola del Cheleken, quindi si ipotizzano successioni analoghe a quelle descritte in precedenza. Il lago del Porsiukul si trova in una zona relativamente pianeggiante a poca distanza dalla fascia costiera del Mar Caspio; proprio la sua vicinanza al mare fa supporre che ci possa essere una influenza delle moderne acque del Mar Caspio nel sistema di migrazione superficiale del vulcano; questo aspetto sarà indagato nel capitolo relativo alle analisi chimiche delle acque emesse (Cap. 5.5.1). Il Porsiukul è un lago salino di forma allungata in direzione SO-NE, il diametro maggiore misura circa 200 metri, mentre quello minore 100 metri.

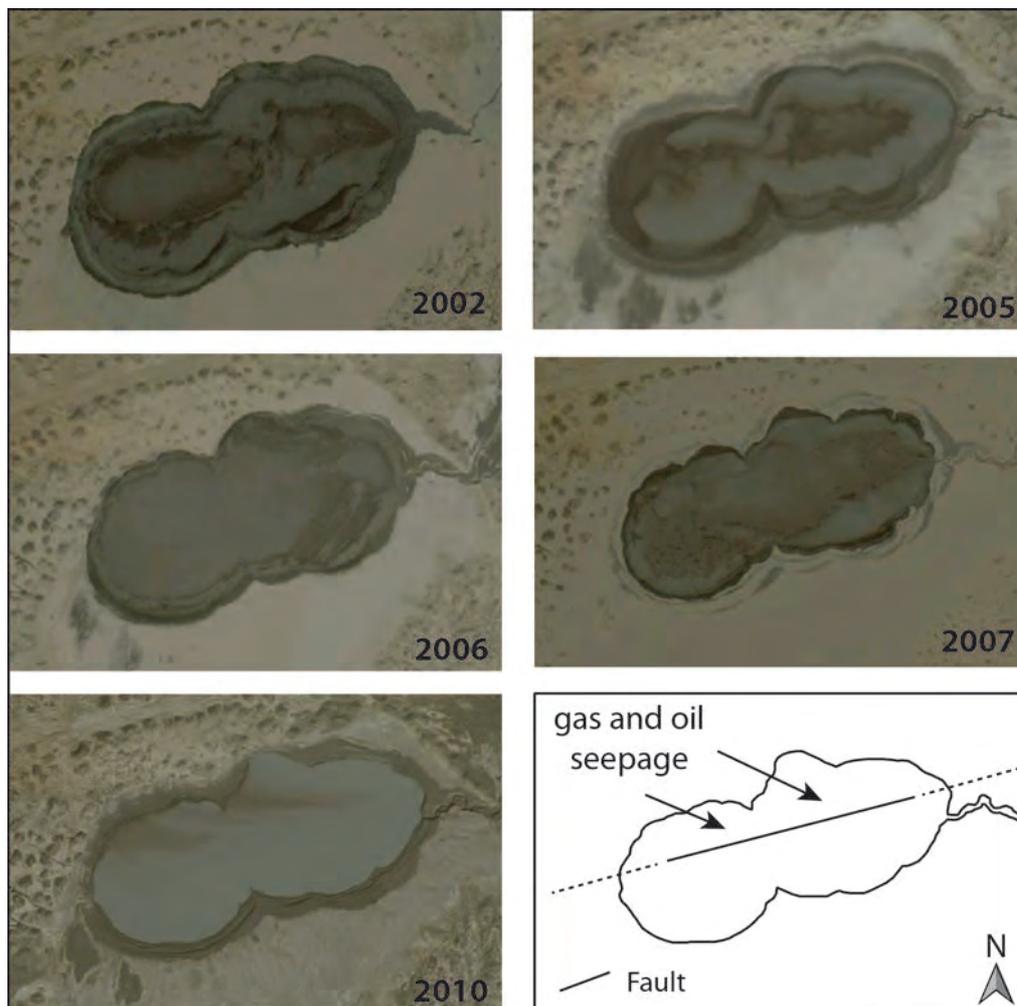


Figura 5.7 Vulcano di fango del Porsiukul (penisola del Cheleken). Questa struttura, rientrante nel gruppo dei *crater lakes*, presenta una chiara variabilità a breve periodo nell'input dei fluidi. Il disegno evidenzia i rapporti tra la forma del lago e la faglia che lo attraversa. Da notare come i punti di emissione principali si localizzino in corrispondenza di quest'ultima.

Dall'osservazione delle immagini satellitari è possibile definire l'evoluzione recente delle emissioni all'interno della caldera (Figura 5.7).

Nel 2002 il lago appariva quasi completamente svuotato dall'acqua, nella foto satellitare si riconosce la presenza prevalente di fango all'interno del quale non è possibile individuare emissioni importanti. Grazie alla mancanza quasi totale dell'acqua che riempie il cratere è possibile osservare due aree più depresse allungate secondo la direzione di sviluppo principale della caldera, queste ultime individuano le aree dalle quali si ha l'emissione dei fluidi profondi. Durante questo periodo il vulcano ha attraversato una fase di quasi completa inattività, alla quale è seguita la sua progressiva riattivazione con il successivo riempimento della caldera nell'arco dei 9 anni successivi, con una fase di minore attività nel 2007. La situazione attuale vede il massimo di riempimento della caldera e la presenza di emissioni costanti e cospicue di gas e olio. La presenza di un attivo seepage di acqua salata con un flusso abbastanza sostenuto è stata determinata osservando il sistema di drenaggio di quest'ultima nell'area a est della caldera. Infatti, la struttura vulcanica è localizzata lungo il lato occidentale di una depressione pianeggiante (circa 15 metri di dislivello tra le due) nella quale si ha il rilascio costante di una grande quantità di acqua salina proveniente dal vulcano attraverso un unico canale di emissione. La contestuale fuoriuscita di gas e di olio, che si accumula in forma emulsionata lungo i margini del lago, avviene in aree ben definite all'interno del lago (Figura 5.8 a,b). Le zone di emissione sono allineate lungo la direttrice principale della caldera, fatto che porta a ipotizzare la presenza di una frattura, o di una faglia, che interessa il fondo del lago e verosimilmente prosegue nelle aree adiacenti, dove non è osservabile a causa della copertura sedimentaria (Figura 5.7).



Figura 5.8 Vulcano di fango del Porsiukul. a) Questa immagine permette di osservare chiaramente l'allineamento preferenziale delle zone di emissione lungo la faglia che attraversa il lago lungo il suo asse maggiore (Vedi Fig.5.6). b) Particolare di un punto di emissione dove si nota l'intenso flusso di gas e olio continuo nel tempo.

5.4.3 Rosovij Porsiukul

Il vulcano di fango del Rosovij Porsiukul è il più orientale tra quelli analizzati nella penisola del Cheleken. Similmente al Porsiukul presenta una morfologia negativa che lo inserisce all'interno del gruppo dei *crater lakes* (Kholodov, 2002). Questa struttura si trova nel nucleo della zona centrale affiorante dell'anticlinale del Cheleken (Figura 5.5) all'interno di una successione silicoclastica sabbiosa che presenta un basso grado di cementazione, ed è ascrivibile alla successione del *Red Beds* plioceniche che qui affiorano (Kholodov, 1987). In affioramento questa successione mostra delle geometrie a stratificazione incrociata (Figura 5.9c), che caratterizzano le sabbie come appartenenti a uno dei sistemi di progradazione paleo deltizia presenti durante il periodo Plio-Quaternario (Torres, 2007). Le pareti che formano il cratere sono costituite da sedimenti sabbiosi fortemente intrisi di olio, tali da assumere una colorazione nero/marrone (Figura 5.9b).

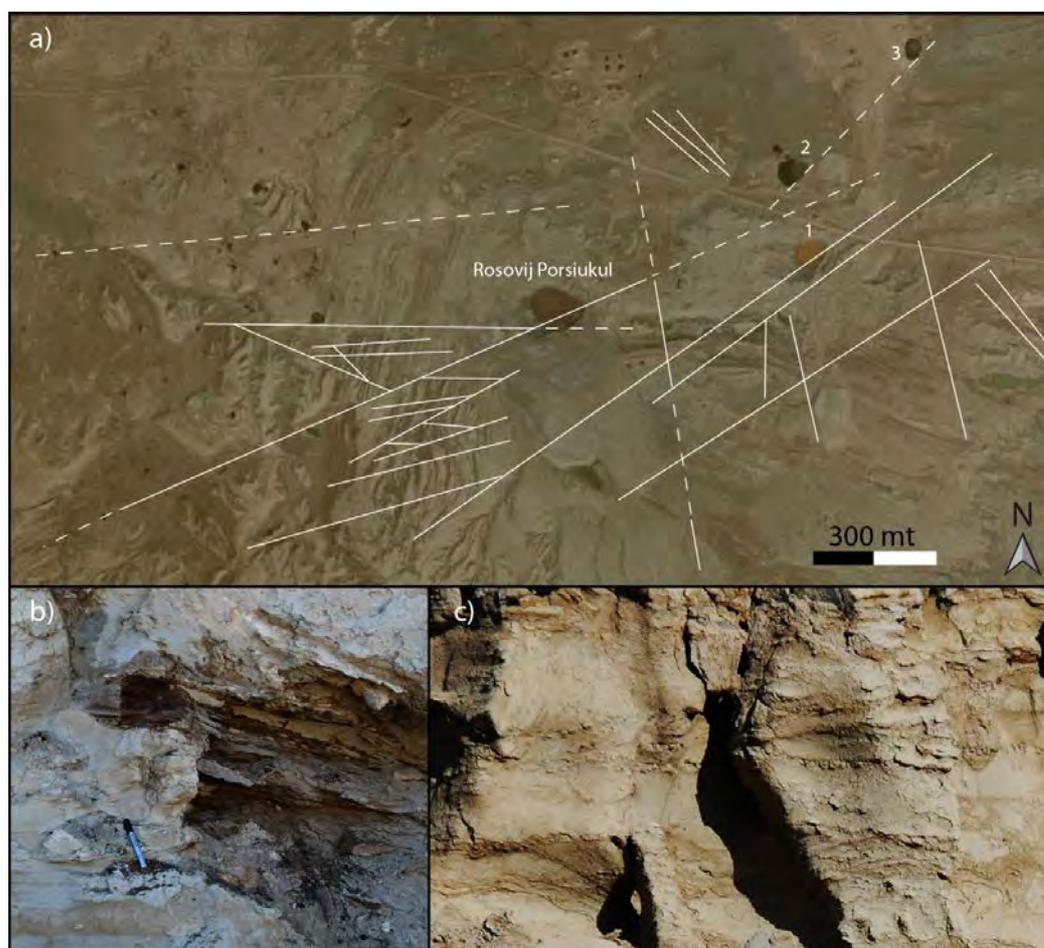


Figura 5.9 Vulcano di fango del Rosovij Porsiukul. a) Immagine dal satellite che mostra i principali lineamenti trascorrenti, con una componente normale, che dislocano l'area del vulcano e sono responsabili per la risalita dei fluidi dalle unità del *reservoir* pliocenico che affiora nell'area. Sono visibili inoltre altri siti di emissione minori (1-2-3) nei quali si ipotizza un meccanismo di migrazione analogo. b) Particolare delle arenarie poco consolidate che costituiscono i bordi della caldera, nelle quali è evidente l'importante imbibizione di olio. c) Laminazione incrociata visibile lungo i fianchi della caldera che identifica l'ambiente deposizionale descritto nel testo.

L'origine degli idrocarburi in essi contenuti è ascrivibile sia alla loro risalita per infiltrazione dai livelli sottostanti, a loro volta alimentati direttamente dalle porzioni inferiori del vulcano di fango, sia a depositi più localizzati di materiale espulso durante le eruzioni passate. In sezione sottile i campioni prelevati lungo i fianchi del Rosovij Porsiukul mostrano l'alternanza di livelli di arenaria fine prevalentemente quarzosa a livelli di sedimento siltoso, all'interno dei quali si trovano pochi grani più grossolani. L'arenaria è nel complesso poco cernita e composta da grani angolosi immersi in un'abbondante matrice fine. La presenza prevalente di quarzo, spesso policristallino, si alterna con frammenti litici di varia natura, feldspati, miche e altri minerali.

La zona dove si colloca il Rosovij Porsiukul è interessata da diversi lineamenti tettonici con componenti sia trascorrenti che normali a direzione prevalente SO-NE (Figura 5.9a), secondo le geometrie generali riportate in tutta la struttura anticlinale. La formazione del vulcano è ascrivibile alla presenza di una faglia con componenti sia distensive che trascorrenti che favorisce la risalita dei fluidi sino alla superficie. Tale lineamento tettonico è chiaramente visibile nelle zone affioranti a SO del vulcano, ma nelle sue immediate vicinanze non si nota una chiara morfologia superficiale. Tuttavia, sia la geometria leggermente asimmetrica del cratere, che mostra un lato più rettilineo, sia il dislivello di circa 1 metro tra la sponda SE e quella NO, interpretabile come il rigetto della faglia, portano a giudicare verosimile la presenza di quest'ultima anche al di sotto del vulcano. Nei pressi del Rosovij Porsiukul si possono identificare alcune depressioni minori colmate di fluidi e che presentano zone di fuoriuscita di gas (1, 2 e 3 in Figura 5.9a), la cui genesi è del tutto assimilabile a quella del vulcano più grande.

Anche in questi casi, infatti, la loro forma e la morfologia delle zone limitrofe sembrano essere influenzate dalla presenza di lineamenti tettonici, più o meno importanti. Tali evidenze dimostrano come in quest'area le discontinuità tettoniche rappresentino uno dei meccanismi principali di migrazione ed emissione in superficie dei fluidi profondi. Il cratere del Rosovij Porsiukul ha un diametro che nella zona più ampia raggiunge i 220 metri circa; l'altezza delle pareti tra la superficie dell'acqua contenuta al suo interno e il terreno circostante è attualmente di circa 10 metri lungo la sponda SE e di circa 9 metri lungo quella NO. Poiché non si osserva un flusso di acqua in uscita dalla caldera si può ipotizzare che l'emissione dei modesti volumi di acqua connata all'interno della caldera sia quasi totalmente bilanciata dall'evaporazione subaerea. Dall'osservazione delle immagini satellitari (Figura 5.10) è chiara una variazione del livello dell'acqua all'interno



Figura 5.10 Immagini satellitari del Rosovij Porsukul che illustrano la variabilità temporale nella quantità di emissioni. Da notare come il punto di fuoriuscita principale rimanga costante nel tempo.

della caldera, che ha un minimo nel 2006 e un massimo nel 2010. Purtroppo per questo sito si dispone di un numero limitato di immagini, che sono tuttavia sufficienti per provare la presenza di un'attiva fuoriuscita in superficie di fluidi. La caratteristica colorazione delle sue acque, variabile nel tempo (confrontare le immagini relative al 2005 e al 2010), potrebbe essere attribuibile alla presenza di alcune specie batteriche aerobiche o di microalghe, dato che tuttavia contrasta con i valori riducenti delle acque. Nella zona centrale della caldera si trova un'area interessata da rilascio di gas e di una frazione oleosa molto densa che si accumula sulle sponde dello specchio d'acqua.

5.4.4 *Boe Dagh*

Il Boe Dagh è un vulcano di fango che si trova nella Western Turkmenian Depression, in corrispondenza di una struttura anticlinalica che deforma le successioni pleistoceniche dell'Apsheron Formation (Kholodov, 2002) (Figura 5.5).

Lungo la base del margine nordovest dell'anticlinale la successione sedimentaria è formata da una alternanza di strati di arenaria a laminazione incrociata con una prevalente direzione 66°N e immergenti a 43°NO . L'osservazione di queste successioni in sezione sottile evidenzia un'arenaria fine con la dominanza di grani di quarzo scarsamente arrotondati immersi in una abbondante matrice micritica. Generalmente i livelli di arenaria si alternano con argilliti sovraconsolidate. Questo tipo di successione è attribuibile alla Apsheron Formation pleistocenica (vedi capitolo 5.2.3). Verso il nucleo della piega i livelli di arenaria alla base degli strati fini

sono estremamente sottili e raggiungono inclinazioni sub verticali. Nella zona sommitale della struttura gli strati hanno un andamento sub orizzontale e giacciono in discordanza su quelli sottostanti. Questi possono essere identificati come mud breccie prodotte dal sistema di emissione legato al vulcano di fango del Boe Dagh. Questo ha generato alla sommità della zona occidentale dell'anticlinale un corpo colonnare a tronco di cono con pareti verticali alte 30-40 metri e largo 20-30 metri alla base (Figura 5.11b).

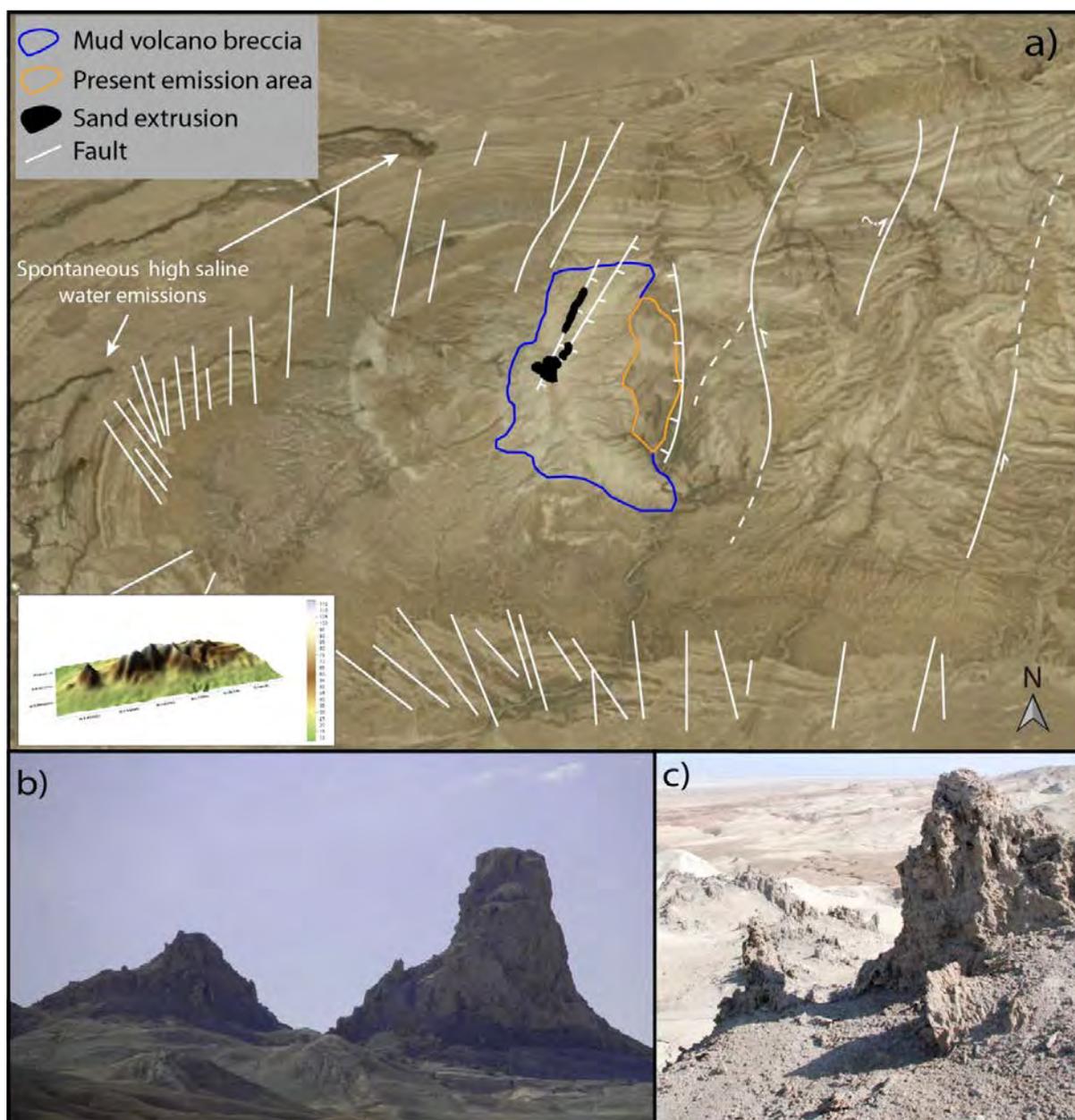


Figura 5.11 Vulcano di fango del Boe Dagh. a) La porzione occidentale dell'anticlinale del Boe Dagh è interessata da diversi sistemi di faglie trascorrenti che sovente presentano una componente estensionale, oltre che da alcune faglie distensionali responsabili per il ribassamento di alcune aree in corrispondenza del vulcano di fango. Un primo sistema formato dai maggiori lineamenti osservabili nell'area orientale della piega ha un andamento NNE-SSO. Un secondo sistema si sviluppa nell'area periclinale. Nell'immagine 3D relativa all'intera anticlinale è chiaramente visibile la depressione generata dall'attività della faglia estensionale principale. b-c) Visione d'insieme dei corpi colonnari (b) e di un ridge di arenaria (c) generati dall'estrusione di sabbia e frammenti di arenaria attraverso le faglie estensionali visibili in (a).

È composto da blocchi, clasti di arenaria e frammenti di condotti di arenaria calcarea che variano in dimensioni da 0,5 a 3 metri, cementati da una *mud breccia* argillosa o siltosa. Si osservano inoltre alcune zone particolarmente ricche di solfuri e minerali di zolfo. Nelle aree limitrofe, ma sempre nella culminazione della piega, sono presenti delle pareti di arenaria (Figura 5.11c) con una chiara strutturazione derivante dal flusso di sabbie inconsolidate (Figura 5.12 c,d). Tutte le strutture di questo tipo che sono state osservate nel Boe Dagh hanno subito una rapida cementazione a causa del degassamento e della diminuzione della pressione della CO₂ associata durante la risalita, come confermato dalle analisi sugli isotopi dei carbonati presenti ($\delta^{13}\text{C}$: 2,15‰). La loro formazione può essere spiegata con la rapida estrusione di sedimenti sabbiosi sottoconsolidati e in sovrappressione attraverso un sistema di faglie transtensive e subverticali (Figura 5.11a), secondo un processo analogo a quello che è stato osservato nel vulcano di fango dell'Alakul. Non è chiaramente identificabile la zona sorgente da cui questi sedimenti si originano, ma l'osservazione delle sezioni sottili evidenzia elementi appartenenti alle successioni plioceniche. Il fianco meridionale della piega mostra una stratificazione che immerge verso sudest con un angolo minore rispetto a quello settentrionale ed è sovrastata da uno spessore maggiore di *mud breccia* generata nelle zone sommitali del vulcano di fango, a testimoniare l'accumulo preferenziale verso queste aree. Inoltre, sono state osservate delle zone di emissione di acqua altamente salina collocate lungo strato nella zona periclinalica. L'andamento generale dell'anticlinale del Boe Dagh è complicato da un plange dell'asse verso NE e dalla presenza di un articolato sistema di faglie trascorrenti che interessano i fianchi, come chiaramente visibile in Figura 5.11a, e dislocano la successione dell'Apsheron Formation, probabilmente anche con una componente distensiva. Nelle zone di culminazione a est rispetto al vulcano i lineamenti trascorrenti diventano più importanti e si estendono per una lunghezza maggiore, dissecando l'intera struttura secondo una direzione NNE-SSO. La faglia normale più occidentale che disseca la piega in direzione circa N-S è responsabile per la risalita delle sabbie profonde e la formazione delle arenarie. Una seconda faglia estensionale è responsabile per la creazione di una zona ribassata localizzata a est dei corpi colonnari (Figura 5.11a). Quest'area pianeggiante depressa ospita alcune manifestazioni attuali di emissione di fluidi. In particolare, è presente una struttura paragonabile ad un sink hole, sul fondo del quale si osserva la fuoriuscita costante di gas, acqua e fango.

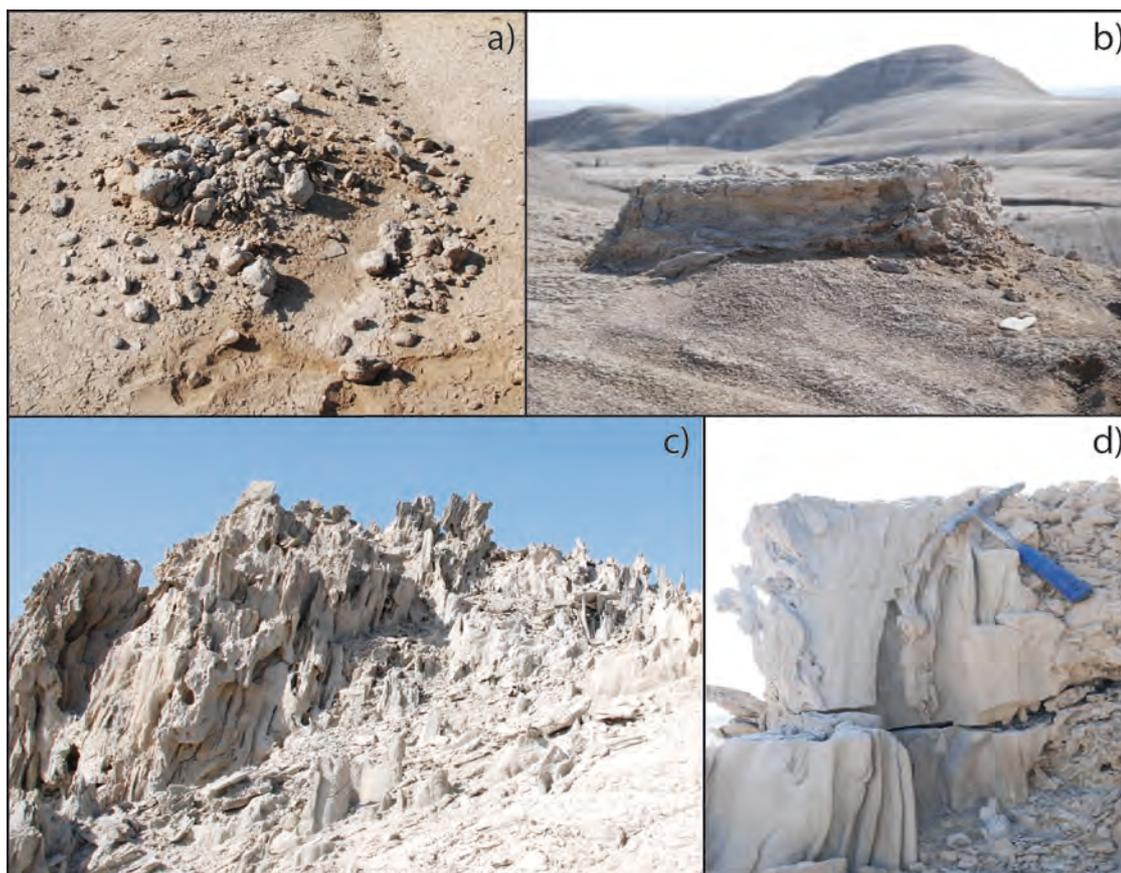


Figura 5.12 Alcuni elementi caratteristici delle emissioni descritte in corrispondenza del vulcano di fango del Boe Dagh. a) “Bomba” espulsa in seguito a un evento di intensa attività del vulcano costituita da sabbia non consolidata fortemente imbibita di olio. b) Grifone fossile straordinariamente ben conservato presente nell’area di emissione attuale (a). c-d) Arenarie cementate da carbonati in seguito alla diminuzione della CO_2 nei fluidi, derivanti dalla migrazione lungo piani di faglia di sabbie profonde fluidificate (come mostrato in Figura 5.10 c). Sono evidenti le strutture di flusso, preservate dalla rapida cementazione.

La presenza di numerosi grifoni perfettamente conservati (Figura 5.12b) identifica l’attività passata di quest’area come sito di emissione secondaria legata al vulcano di fango principale. In associazione ai grifoni si osservano aree di varia estensione dove il sedimento sabbioso superficiale è fortemente intriso di olio per una profondità di circa 15 cm, oltre che formazioni che possono essere assimilate alle bombe di lava dei vulcani ignei, formate anche queste da sabbia intrisa di olio e prodotte dell’espulsione dai grifoni stessi durante i periodi di massima attività (Figura 5.12a). I fianchi dell’anticlinale sono interessati da numerose zone caratterizzate dalla fuoriuscita di acqua altamente salina, olio, gas e H_2S , come già descritto in letteratura (Kholodov, 2002).

5.4.5 Korpedzhe

Nelle zone costiere a sud della penisola del Cheleken si trova una serie di importanti siti di emissione, sia in attività che estinti. Tra questi il Korpedzhe è un lago di acqua salina che si colloca in un'area dunosa piuttosto vasta in corrispondenza dal campo Korpeje, mineralizzato ad olio e gas (Figura 5.5). Il Korpedzhe è una struttura analoga ai *crater lakes* presenti nella penisola del Cheleken che si colloca sulla sommità di una ristretta area che presenta una quota maggiore rispetto alle zone circostanti, tale fatto può essere dovuto alla presenza di un edificio vulcanico sepolto con altezza di circa 20 metri e dalla morfologia estremamente poco acclive, infatti tale struttura sul terreno non è identificabile. Le sponde del lago sono costituite da pareti verticali, di alcuni metri di altezza tranne che per una ristretta zona, fatto che concorda con la sua interpretazione come caldera. L'acqua contenuta all'interno del cratere, a differenza degli altri vulcani analizzati, non presenta un elevato contenuto di frazione fine in sospensione. Nella zona centrale del lago si osserva un importante degassamento. Le immagini satellitari relative al 2004 (Figura 5.13) mostrano il vulcano durante una fase di attività parossistica, in cui l'ingente e violenta emissione di metano dalla zona centrale del cratere ha portato al suo incendiamento e alla formazione di una colonna di fuoco di alcune decine di metri di altezza.

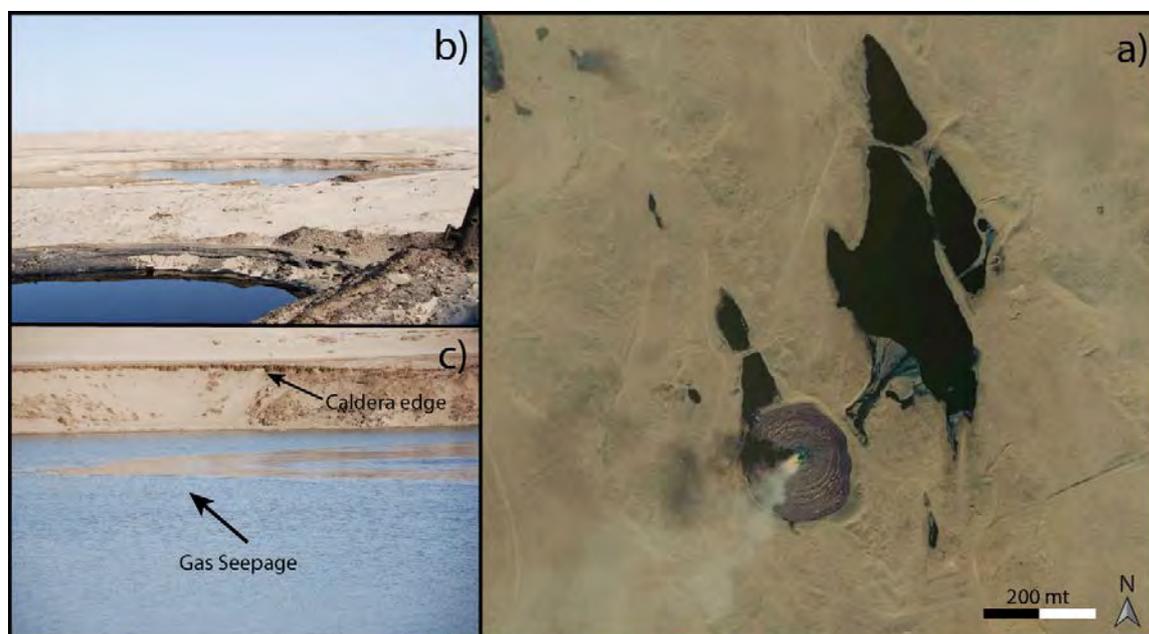


Figura 5.13 Vulcano di fango del Korpedzhe. a) Immagine satellitare relativa all'evento parossistico più recente (anno 2004). Durante questa fase di intensa attività l'ingente emissione di gas metano dalle zone profonde ha portato alla sua combustione con la formazione di una colonna di fuoco alta alcune decine di metri. Si notano inoltre le fuoriuscite di olio dai suoi fianchi descritte nel testo. b) in primo piano si può osservare una piccola depressione colmata di olio, paragonabile a quella visibile in (a). Sullo sfondo è presente il cratere principale del vulcano di fango. c) particolare del centro della caldera dove è visibile la modesta, ma continua, emissione di gas. Questa struttura è caratterizzata da bordi molto acclivi con circa 4 metri di dislivello tra la superficie dell'acqua e il terreno circostante.

Sulla superficie dell'acqua non è attualmente presente alcuna frazione oleosa; tuttavia sono chiaramente osservabili due aree fortemente intrise di olio lungo i suoi fianchi. Da queste zone si sviluppa una fascia impregnata di idrocarburi liquidi che scorrono lungo il fianco nordest e si accumulano in una vicina depressione a formare un piccolo lago. Quest'olio è stato campionato e analizzato. In prima analisi non sembra plausibile che l'olio osservato venga emesso dal vulcano, in quanto completamente privo di acqua di formazione, estremamente "pulito" e vista la sua completa assenza nell'area interna al cratere. L'ipotesi più verosimile è quella che vede una pipeline sepolta in cui una rottura permette la fuoriuscita dell'olio (fatto comune in Turkmenistan), che dovrebbe in ogni caso essere quello estratto e trattato negli impianti limitrofi al vulcano, e quindi appartenere al giacimento sfruttato nella zona.

Sempre per ipotesi, la rottura del condotto può essere stata generata dai movimenti delle sezioni superiori della successione stratigrafica avvenuti durante la fase di emissione parossistica descritta in precedenza. In questo sito non è possibile fare osservazioni sulla geologia di superficie in quanto tutta l'area è uniformemente ricoperta da un vasto campo di dune. Si osserva la presenza di un solo blocco di roccia, la cui origine probabilmente è da imputare all'espulsione durante la fase parossistica e, quindi, caratterizzante le successioni profonde. In sezione sottile questo frammento litico appare composto da arenaria fine ben cernita formata prevalentemente da quarzo e grani litici, tra i quali si riconoscono feldspati, biotiti e altri minerali. Il quarzo sovente è policristallino e in alcuni casi si combina in grani con frammenti litici. Nel complesso i grani sono angolosi o rettangolari; nel campione sembrano assumere un allineamento lungo una direzione preferenziale. Il cemento di tipo carbonatico è abbondante, il campione sembra ricadere nel campo delle grovacche.

5.4.6 Geouk Patlauk

Il vulcano di fango del Geouk Patlauk è la struttura più meridionale tra quelle indagate in questo studio. Il vulcano è costituito da un cono simmetrico ben sviluppato di circa 80 metri di altezza e 3 chilometri di diametro. Sulla sommità si trova un cratere di circa 50 metri di diametro circondato da uno spesso strato di fango fortemente impregnato di acqua. L'attuale emissione di fluidi è limitata alla presenza di una zona di degassamento nella porzione centrale del cratere, senza un'attiva fuoriuscita di fango o olio. Le osservazioni effettuate durante la campagna dell'autunno del 2010 evidenziano come il vulcano sia attualmente in una fase di attività di background minima, che talora può dare luogo ad episodi di emissione più importanti, ma comunque di entità limitata (Figura 5.14).

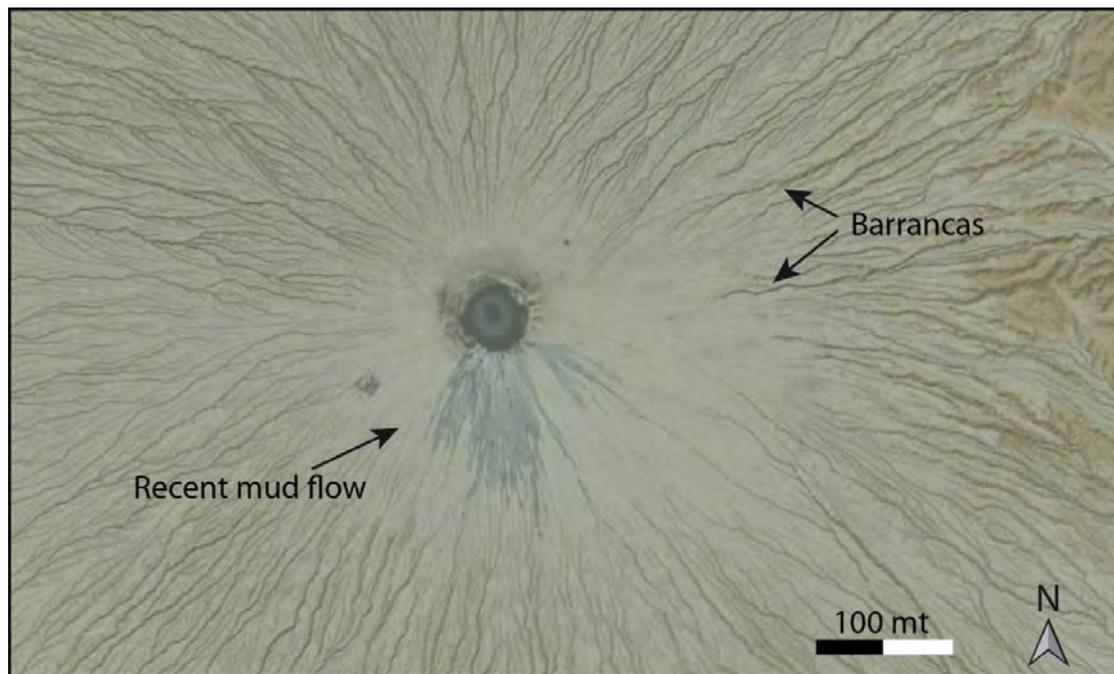


Figura 5.14 Immagine satellitare del vulcano di fango del Geouk Patlau nella quale è visibile la caldera, che costituisce l'unico punto di emissione osservato, e una colata di fango prodotta in seguito a una recente fase di attività più intensa. Il vulcano ora è in una fase di quiescenza, durante il campionamento infatti era presente solo una leggera degassazione nel centro della caldera. È chiaramente visibile la fitta rete di incisioni (barrancas) causate dal dilavamento lungo i fianchi della struttura.

Considerando le dimensioni del complesso, e la sporadica attività attuale, è prevedibile un evento parossistico una volta ristabilite le condizioni di pressione e accumulo di fluidi in profondità. La parziale erosione lungo i fianchi del vulcano nelle zone che circondano il cratere permette di osservare sedimenti sabbiosi stratificati che sono stati messi in posto durante i periodi di attività dalle colate di fango. Lungo i fianchi del vulcano sono presenti breccie costituite da litologie differenti. I clasti sono mediamente arrotondati e di dimensioni variabili tra 1 e 2 centimetri di diametro e formati da due litofacies principali, arenarie glauconitiche ben cernite e marne che mostrano piccole differenze di colore tra loro. Queste ultime presentano alcune inclusioni di colore nero dovute alla presenza di materia organica, e potrebbero rappresentare elementi appartenenti al *reservoir* dei fluidi o addirittura alla *source rock*. La Figura 5.15 mostra la collocazione del Geouk Patlau in una sezione nord-sud lungo l'intera zona costiera del Turkmenistan. Questa evidenzia che la deformazione tettonica è limitata a un piegamento anticlinalico con ampia lunghezza d'onda che interessa tutte le successioni plio-quadernarie e parte del Miocene superiore. La risalita dei fanghi in superficie è verosimilmente collegata alla deformazione compressiva e alla sovrappressione generata dall'alto tasso deposizionale durante il Neogene nella depressione del Mar Caspio meridionale. Le dimensioni del condotto di emissione principale sono ideali per ipotizzare che

i livelli sorgente dei fluidi siano molto profondi, con elementi probabilmente appartenenti alle sezioni mesozoiche.

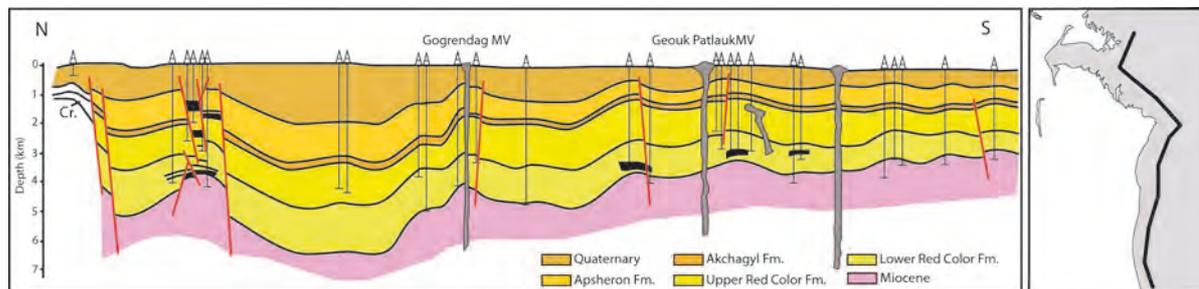


Figura 5.15 Sezione lungo la costa del Turkmenistan con andamento N-S che mostra l'importante spessore dei sedimenti del Plio-Quaternario, con l'identificazione delle principali successioni che caratterizzano questa parte del South Caspian Basin. È inoltre osservabile la distribuzione dei giacimenti in relazione alle strutture anticlinali che costituiscono i principali *reservoirs* dell'area. (Modificata da Kireeva and Babayan, 1985).

5.5 Analisi geochimiche dei fluidi emessi dai vulcani di fango in Turkmenistan

5.5.1 Acque saline

Nella zona del bacino del Turkmenistan occidentale sono presenti numerosi siti di emissione spontanea di fluidi profondi come descritto in precedenza. Questi sono costituiti da strutture di differente forma e dimensione e comprendono sia vulcani di fango dalla classica forma conica che morfologie simili alle caldere da collasso dei vulcani ignei (i *crater lakes* di Kholodov, 2002). I siti campionati in questa prima fase esplorativa si localizzano lungo una fascia di territorio relativamente vasta (Fig. 5.5).

I siti analizzati possono essere distinti in due gruppi sulla base delle caratteristiche chimiche. I *seeps* che si trovano nella penisola del Cheleken presentano acque comparabili tra loro e di tipo Na-HCO₃-Cl (Tabella 5.1) che hanno subito processi di migrazione simili; i restanti vulcani di fango invece hanno una composizione di tipo Na-Ca-Cl, nonché contenuti salini nettamente maggiori.

Come confronto per la discussione dei risultati relativi alle acque campionate, verranno utilizzati sia la composizione media dell'acqua di mare che quella delle acque del Mar Caspio, che per abbondanza degli ioni maggiori differisce notevolmente dalla prima. Infatti, il Mar Caspio è caratterizzato da un minore contenuto di sali disciolti (Tabella 5.1); per riferimento il Cloro ha una concentrazione di 5650 ppm contro i 19500 ppm dell'acqua oceanica. Pertanto, l'eventuale mescolamento con le acque connate potrebbe esercitare un effetto di diluizione della componente profonda.

Tabella 5.1 Analisi delle concentrazioni dei principali ioni in soluzione nelle acque emesse dai vulcani di fango considerati espresse in mg/l. (a) Planke et al., 2003. (b) Lavrushin et al., 2005. Bdl: below detection level (2 ppm).

Sample	Alakul 2 39°26'17.30" 53°10'36.90"	Forsiukul 39°28'54.40" 53°7'21.97"	Rosovij Forsiukul 39°14'59.43" 53°14'59.43"	Geouk pattiauk 38°9'13.30" 53°57'54.40"	Sorgente Boe Dagh 39°7'20.87" 54°38'2.20"	Korpedzhe 38°33'52.76" 54°12'50.80"	Sea Water	Caspian Sea ^a
Temperature (°C)	22	24	23	23	26	26		
pH	7,62	7,76	8,27	7,17	6,46	7,37		
Eh (mV)	-185,4	7,4	-59,5	100	-33,3	-		
Measured Con. (mS/cm)	21,3	36	71,2	109	200	114		
Calculated Con. (mS/cm)	35,9	37	79,2	231	271	128		
Cl	9300	13471	27651	90043	106350	49630	19500	5650
Na	7354	8331	18190	52640	55990	28750	10770	3250
Ca	19,5	22,1	22,7	3151	9284	2506	412	387
Mg	32,7	23,3	70,6	603,1	899,8	349,3	1290	817
HCO3	6102	1687	2153	137	12,2	137	140	-
SO4	91,7	5,8	337	62,5	bdl	319	2649	3167
NH4	13,4	12,2	1,4	66,3	35,6	21,8	0,07	-
I	29	31	43	77	54	5	0,05	-
Br	37,1	45,1	98,1	321	222	122	65	9
K	67,3	97,8	187,5	791	779,4	286,7	380	90
NO3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,23	-
F	0,99	1,1	3,02	0,35	0,37	0,61	1,3	-
B	143,7	161,8	180,5	222	55,22	82,29	4,6	-
Fe	1,531	0,083	0,027	0,043	4,531	0,066	0,02	-
Mn	0,037	bdl	bdl	0,345	2,64	0,078	0,1	-
Li	0,894	1,235	0,662	2,998	0,706	0,632	0,18	-
SiO2	5,75	26,3	36,7	6,25	10,5	52	7	-
H2S	0,021	0,040	0,033	0,083	0,255	0,009	0	-
CO3	bdl	132	441	bdl	bdl	bdl	-	-
TDS	23000	23700	50700	148000	173000	81900		
Na/Cl	0,7908	0,6184	0,6578	0,5846	0,5285	0,5793	0,5523	0,5752
Ca/Cl	0,0021	0,0016	0,0008	0,0350	0,0873	0,0505	0,0211	0,0685
Mg/Cl	0,0035	0,0017	0,0026	0,0067	0,0085	0,0070	0,0662	0,1446
HCO3/Cl	0,6561	0,1252	0,0779	0,0015	0,0001	0,0028	0,0072	-
SO4/Cl	0,0099	0,0004	0,0122	0,0007	-	0,0064	0,1358	0,5605
Br/Cl	0,0040	0,0033	0,0035	0,0036	0,0021	0,0025	0,0033	0,0016
Mg/Ca	1,6769	1,0543	3,1101	0,1914	0,0969	0,1394	3,1311	2,1111
K/Cl	0,0072	0,0073	0,0068	0,0088	0,0073	0,0058	0,0195	0,0159
δ ¹⁸ O	9,15	6,76	6,77	2,04	0,40	-	0,00	-4 ^(b)
δD	-17,30	-25,30	-10,80	-21,10	-39,20	-	0,00	-23 ^(b)

I parametri fisico-chimici delle acque evidenziano alti valori di salinità (conduttività calcolata, vedi Tab. 5.1) e valori di pH di cui il più basso è stato registrato nel Boe Dagh (6,46) mentre il più alto è stato registrato nel Rosovij Porsjukul (8,27). I valori di Eh sono in prevalenza riducenti; particolarmente evidenti sono invece le condizioni ossidanti del Geouk Patlauk (Eh: +100 mV), indice di una prolungata permanenza delle acque in condizioni subaeree e di uno scarso apporto di nuova acqua profonda all'interno dell'area campionata.

Le caratteristiche delle acque emesse dai vulcani di fango del Geouk Patlauk, Boe Dagh e Korpedzhe (Fig. 5.5 per ubicazione) differiscono da quelle riscontrate nei vulcani della penisola del Cheleken. Per comprendere meglio il sistema di emissione in superficie di queste acque saline è opportuno ricordare che la struttura del Geouk Patlauk è costituita da un vulcano conico di grandi dimensioni, sulla sommità del quale si trova un unico cratere principale colmato dell'acqua in risalita; che l'acqua del Boe Dagh è stata campionata da una sorgente sul fianco SO della struttura anticlinale, nella zona di emissione attuale (Figura 5.11a); che il Korpedzhe è un lago assimilabile ai *crater lakes* in cui il flusso di acqua non è costante.

L'identificazione delle acque analizzate come tipo Na-Ca-Cl riflette la tendenza comunemente osservata nelle acque saline profonde associate ad idrocarburi (Kharaka e Hanor, 2007), nelle quali le componenti dominanti sono costituite dal Cl⁻ e dal Na⁺ (Tab. 5.1 e Fig. 5.16).

L'origine del Cloro presente nelle acque saline dei bacini sedimentari può derivare da quello presente nelle acque bacinali al momento della sedimentazione, dall'infiltrazione di brine generate dall'evaporazione subaerea e dalla dissoluzione di minerali profondi. Nelle acque emesse da questo gruppo di vulcani di fango non è stata documentata l'interazione con acque meteoriche (vedi discussione sugli isotopi stabili) e, per contro, non sono presenti successioni evaporitiche la cui dissoluzione può generare le elevate concentrazioni di Cl⁻ misurate. Pertanto, il cloro deriva prevalentemente dalle acque interstiziali presenti nei sedimenti durante la deposizione.

Nel corso del seppellimento e dell'evoluzione diagenetica si assiste a un generale aumento della salinità con la profondità (Kharaka e Hanor, 2007) contestualmente all'incremento della concentrazione di Ca²⁺ (Hanor, 1994; Kharaka e Hanor, 2007), sino ad ottenere acque di tipo Ca-Na-Cl (White, 1965). Inoltre, si osserva una progressiva diminuzione del Magnesio in soluzione (Hanor, 2001).

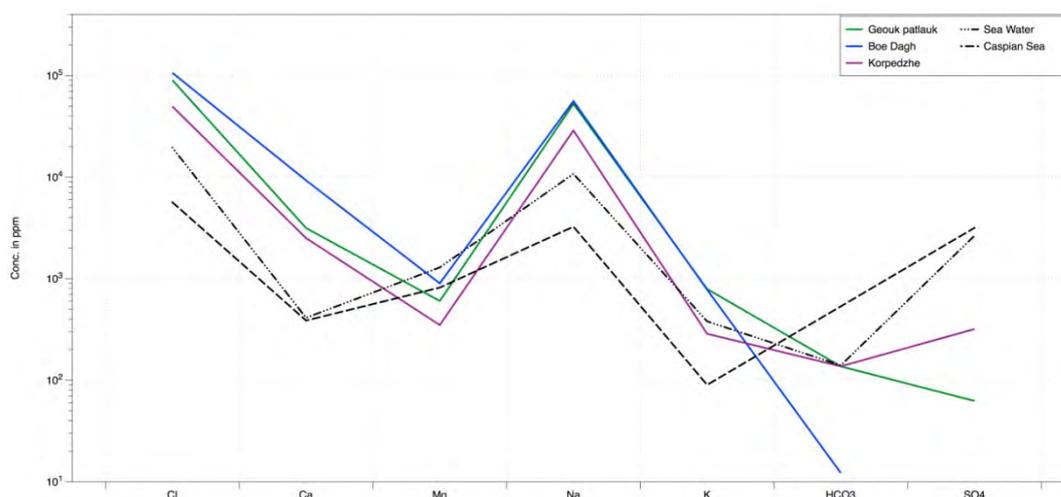


Figura 5.16 Andamento delle concentrazioni degli ioni maggiori determinate per le acque emesse dai vulcani di fango del primo gruppo.

Le unità sedimentarie del *reservoir* e le rocce madri ipotizzate per il sistema petrolifero di questa regione non presentano successioni carbonatiche, ma solo silicoclastiche. Ciò fa ipotizzare che le abbondanze dei vari ioni presenti, e in particolare di Ca^{2+} , siano regolate principalmente da diversi processi di interazione con i silicati della fase solida. Secondo il meccanismo illustrato da Kharaka e Hanor (2007) la trasformazione della smectite in illite con l'aumento della temperatura è un processo estremamente importante in molti bacini sedimentari, poiché le acque e i soluti rilasciati e adsorbiti durante la trasformazione sono uno dei fattori dominanti nell'idrogeochimica dei bacini sedimentari. Il processo di illitizzazione della smectite potrebbe essere responsabile per la liberazione di importanti quantità di Calcio, Sodio e Ferro nel sistema, in unione alla diminuzione del Potassio. In aggiunta a questo aspetto, osservazioni dirette in affioramento delle unità plioceniche appartenenti al *reservoir* hanno messo in luce una precipitazione secondaria di gesso in vene e nei giunti di strato. Ciò avviene in superficie e nelle condizioni desertiche dei siti di campionamento. La presenza di gesso è tuttavia un indizio della presenza di calcio e solfati nelle acque interstiziali in profondità.

Inoltre, secondo lo schema proposto da Hanor (1996), se si è in presenza di un sistema che coinvolge diverse fasi minerali silicatiche in un ambiente ad elevata salinità si assiste a una progressiva mobilizzazione del quarzo, la cui silice contribuisce alla formazione di minerali argillosi derivanti dall'idrolisi dell'anortite che a sua volta rilascia ioni calcio. L'aumento del Ca^{2+} potrebbe derivare anche da processi di albitizzazione dei plagioclasti, in unione con una parziale riduzione del Na^+ in soluzione. La quantità di calcio presente nelle acque va considerata al netto dei processi di precipitazione di cementi che comunque non è rilevante ed

è stata osservata solo in alcuni campioni di breccie eiettate e in alcuni interstrati arenacei dell'anticlinale del Boe Dagh. I campioni di sabbie, sabbie fini e peliti, costituenti gli apparati di emissione, sono normalmente privi di cementi e mostrano anche strutture di flusso, il che significa che erano sedimenti non cementati anche in profondità. La diminuzione di Magnesio in soluzione può derivare dalla sua inclusione nel reticolo cristallino delle miche presenti (Kharaka e Hanor, 2007), dall'adsorbimento da parte di minerali argillosi e/o da processi di dolomitizzazione. Questi ultimi sono stati riscontrati in sezione sottile in alcuni campioni di breccie dei vulcani e *cold seep* qui considerati, anche se questi campioni non sono chiaramente rappresentativi delle rocce del *reservoir* e potrebbero avere origine da successioni profonde e, forse, dalle rocce madri degli idrocarburi presenti. .

Le acque analizzate hanno attraversato spessori sedimentari dell'ordine di migliaia di metri e costituiti da alternanze sabbie/peliti con rapporti molto variabili. Questa condizione fa ipotizzare che la composizione delle acque sia dovuta anche agli effetti di un processo di osmosi inversa (Hanor, 1987, 1994; White, 1965).

All'interno di questo gruppo di campioni si può effettuare una distinzione sulla base delle abbondanze di HCO_3^- , SO_4^{2-} (Figure 5.16 e 5.17) e di alcuni elementi minori, che vede il Boe Dagh separarsi dal Geouk Patlauk e dal Korpedzhe. L'acqua del Boe Dagh ha una concentrazione di HCO_3^- estremamente bassa, in concomitanza con la totale assenza di solfati. Tali condizioni sono indice di un ambiente profondo altamente salino nel quale sono presenti idrocarburi (Kharaka e Hanor, 2007; Hanor, 1994; Collins, 1975). La rimozione di SO_4^{2-} dalla soluzione potrebbe essere attribuita a diversi processi tra i quali la riduzione ad opera di batteri solfo-riduttori e la precipitazione in fasi minerali. Colture batteriche effettuate sul campione di acqua non hanno evidenziato la presenza di SRB, pertanto la rimozione dei solfati attraverso la degradazione della componente idrocarburica non sembra un processo attivo attualmente e non è quindi responsabile della produzione di HCO_3^- che, infatti, è in quantità ridottissime. Sono presenti tuttavia *Acid Producing Bacteria* (APB) che si sviluppano in acque in condizioni riducenti e che contengono materia organica la quale viene fermentata dando origine ad acidi organici.

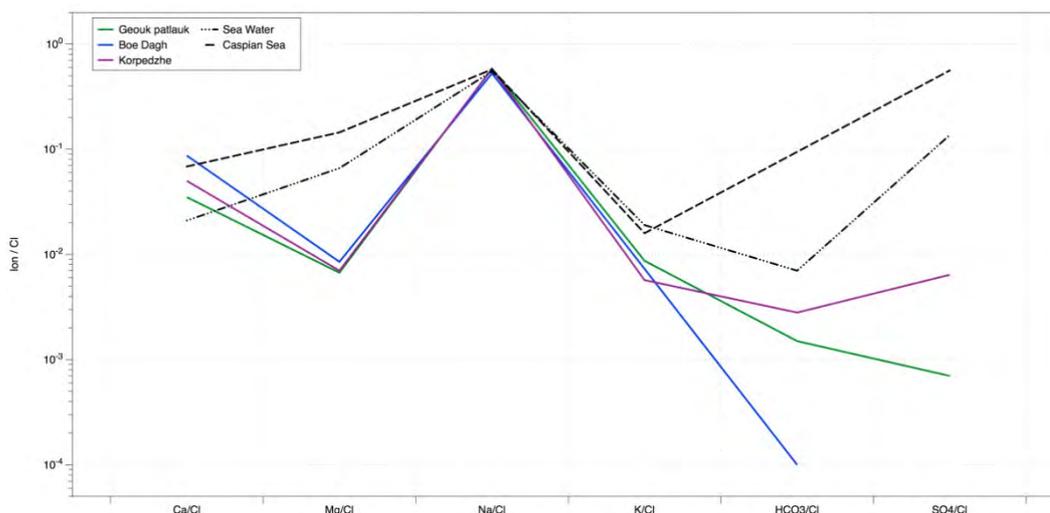


Figura 5.17 Andamento delle concentrazioni normalizzate con il cloro per gli ioni maggiori nelle acque dei vulcani di fango del primo gruppo.

Nelle condizioni di pH ed Eh misurate nel Boe Dagh si può avere la precipitazione di zolfo e/o di gesso all'interno della successione sedimentaria (Seemann, 1987), fenomeno documentato nei vulcani di fango del Turkmenistan (Huseynov e Guliyev, 2003). Notevoli quantità di zolfo sono state osservate nelle sabbie fluidificate ed emesse lungo le faglie del Boe Dagh, di cui si è discusso nel capitolo 5.4.4, mentre non è stato osservato gesso. Le condizioni di acidità riscontrate tendono contestualmente a inibire anche la precipitazione di carbonati favorendo il mantenimento delle notevoli quantità di calcio in soluzione. Tra gli ioni minori si riscontrano alte concentrazioni di Ferro e Manganese in soluzione, caratteristiche di acque profonde in condizioni riducenti. Un particolare interessante è la rapida ossidazione del Fe in seguito al contatto con l'atmosfera, testimoniato dalla colorazione arancione delle acque una volta defluite dalla zona sorgente. Le acque dei vulcani di fango del Geouk Patlauk e del Korpedzhe mostrano caratteristiche affini a quelle del Boe Dagh e si può ipotizzare che rappresentino un ulteriore esempio delle acque di giacimento del sistema petrolifero dell'area orientale del Bacino del Mar Caspio meridionale. Tuttavia, si differenziano da quelle del Boe Dagh in quanto sono state esposte all'ambiente subaereo per un tempo sufficiente ad assumere condizioni ossidanti, come evidenziato dal valore di Eh del Geouk Patlauk, e per permettere scambi con l'atmosfera, responsabili dell'incremento di HCO_3^- derivante dal parziale riequilibrio con la CO_2 atmosferica. Inoltre, anche i bassi contenuti di Fe e Mn (Tabella 5.1) sono indice di processi di ossidazione e precipitazione. Il leggero incremento di SO_4^{2-} potrebbe derivare dall'ossidazione di Zolfo che si ritrova spesso in stato nativo lungo i bordi degli apparati di emissione.

Nella penisola del Cheleken sono state campionate le acque di tre vulcani situati nei pressi della struttura anticlinale omonima sede di un importante giacimento mineralizzato ad olio e gas ampiamente sfruttato, ("Cheleken" Field, centro N 39°27'28", E 53°08'18"). I siti sono rispettivamente i due *crater lakes* del Porsiukul e del Rosovij Porsiukul e il vulcano di fango dell'Alakul 2 (Fig. 5.5). I parametri chimico-fisici misurati sul campo (Tabella 5.1) mostrano un intervallo di pH compreso tra 7,62 e 8,27, denotando un ambiente leggermente basico. I valori del potenziale di ossido-riduzione misurati sono alquanto dissimili tra loro e pari a -185,4 mV; 7,4 mV e -59,5 mV rispettivamente per l'Alakul 2, il Porsiukul e il Rosovij Porsiukul. Le acque del Porsiukul hanno un Eh positivo indice di un sistema in condizioni ossidanti. Le ragioni di tale differenza possono essere ricercate in prima istanza nelle caratteristiche dei singoli apparati. L'Alakul 2 ha la forma classica a cono, con un alto tasso di emissione dei fluidi in rapporto alle dimensioni complessive, nonché un'unica bocca principale di dimensioni ridotte. Tali caratteristiche riducono notevolmente i possibili scambi con l'atmosfera all'interno del punto di emissione, preservando la stabilità del parametro in rapporto ai suoi valori in profondità. Negli altri due vulcani la grande superficie del pelo libero dell'acqua (con il diametro del cratere che varia tra i 100 e i 200 metri) e il minor ricambio idrico in relazione ai volumi di fluido coinvolti, possono portare a un parziale scambio con l'ossigeno, come nel caso del Rosovij Porsiukul, o addirittura a condizioni del sistema completamente ossidanti, come nel caso del Porsiukul. I valori di conduttività calcolata delle acque sono differenti tra i vari siti: nell'Alakul 2, nel Porsukul e nel Rosovij Porsiukul corrispondono rispettivamente a 35,9 mS, 37 mS e 79,2 mS. I valori di temperatura non differiscono in maniera significativa tra i siti, sono quindi soggetti circa alle stesse condizioni ambientali.

I vulcani Alakul 2 e Porsiukul hanno un contenuto complessivo in sali disciolti minore rispetto all'acqua marina, al contrario il Rosovij Porsiukul si presenta arricchito; queste differenze sono verosimilmente connesse all'assetto geologico e al cammino di migrazione delle acque emesse. Nelle acque dei vulcani di fango della penisola del Cheleken si osserva un forte aumento di ioni bicarbonato (Figura 5.18), tali che la quantità di HCO_3^- è di un ordine di grandezza superiore a quella dell'acqua marina. Sebbene un parziale arricchimento possa essere attribuito alla dissoluzione della CO_2 atmosferica per la lunga esposizione subaerea delle acque prima del campionamento nei vulcani del Porsiukul e del Rosovij Porsiukul, le caratteristiche dell'Alakul 2 descritte in precedenza, il vulcano che presenta il maggior contenuto di HCO_3^- , escludono che questo processo rivesta un ruolo dominante nelle concentrazioni dello ione. Come già indicato in precedenza, generalmente nelle acque

bacinali anossiche a salinità intermedia l'arricchimento in HCO_3^- è una conseguenza della riduzione dei solfati operata dai *Sulphate Reducing Bacteria* (SRB), che sfruttano la presenza di idrocarburi e la sostanza organica presente per la loro attività. La riduzione dei solfati ad opera dei SRB è responsabile anche per la sistematica rimozione di SO_4^{2-} che, nelle acque analizzate, si presenta in basse quantità. Anche il contenuto di solfuri è estremamente basso, come è stato osservato nella quasi totalità delle emissioni dai vulcani di fango presentate in questo studio. I solfuri tendono di norma a precipitare quasi integralmente sotto forma di solfuri di Ferro nelle condizioni date di Eh e pH, grazie all'abbondanza di quest'ultimo elemento nei sedimenti silicoclastici che compongono le successioni attraversate (Kharaka e Hanor, 2007).

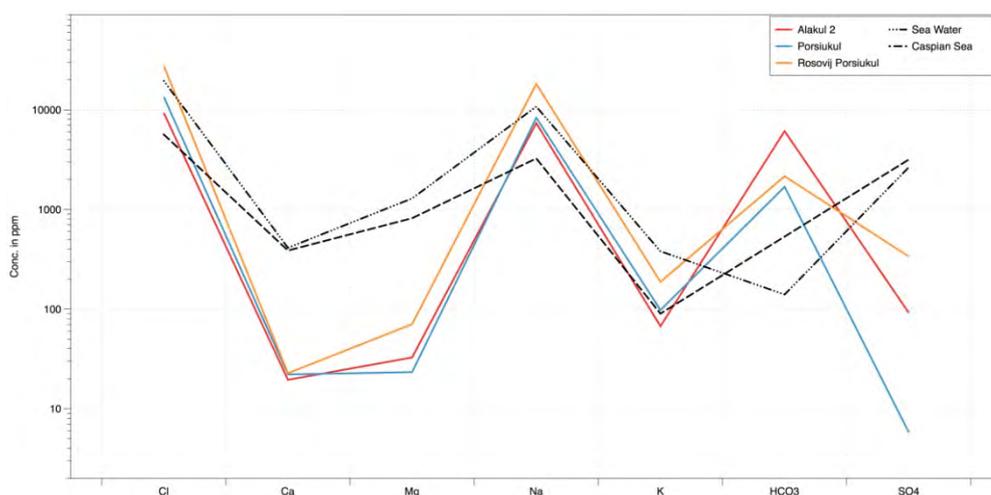


Figura 5.18 Andamento delle concentrazioni degli ioni maggiori determinate per le acque emesse dai vulcani di fango della penisola del Cheleken.

Le concentrazioni di Calcio e Magnesio nelle acque dei vulcani di fango analizzati sono di un ordine di grandezza più basse rispetto ai valori di riferimento delle acque marine, sia in valore assoluto sia in rapporto al cloro, (Figura 5.19) e sono quindi molto più basse rispetto ai valori delle acque discusse precedentemente. Nelle unità sedimentarie delle strutture della penisola del Cheleken non sono presenti cementi carbonatici: le peliti presentano una elevata compattazione mentre le sabbie degli apparati sono prevalentemente sciolte. La precipitazione di cementi in condizioni diagenetiche o durante le emissioni, quindi, non sembra il processo più idoneo per spiegare l'impoverimento di Ca e Mg nelle acque dei vulcani di fango. Le frazioni fini attraversate durante la risalita possono, invece, aver agito come una membrana semipermeabile che ne ha progressivamente rallentato e/o impedito il passaggio, secondo il meccanismo di *membrane filtration* descritto nel Capitolo 4.3.1. Inoltre, il contenuto di Mg in

soluzione è controllato anche da processi secondari quali la parziale fissazione nelle miche presenti nel sedimento silicoclastico pelitico (White, 1965). Il rapporto Mg/Ca nelle acque marine è di circa 3:1; nei campioni dell'Alakul 2, del Porsiukul e del Rosovij Porsiukul è rispettivamente di 1:1, 1,5:1 e 3:1 (Tabella 5.1). Il Ca è in quantità del tutto simili nelle tre strutture mentre è il magnesio a variare, anche se non è per ora chiaramente individuabile un processo che spieghi tali rapporti.

Tra i cationi il Sodio è il principale nelle acque bacinali profonde (White, 1965; Hanor, 1994) e associate ai giacimenti di idrocarburi (Kharaka e Hanor, 2007). Nei campioni analizzati il rapporto Na/Cl è leggermente superiore a quello osservabile nell'acqua marina, ad indicare che i sedimenti pelitici attraversati ne permettono il passaggio, e di conseguenza aumenta il suo rapporto con il Cl, che è invece parzialmente trattenuto (Figura 5.19). Inoltre, vi può essere un contributo derivante dai minerali argillosi presenti.

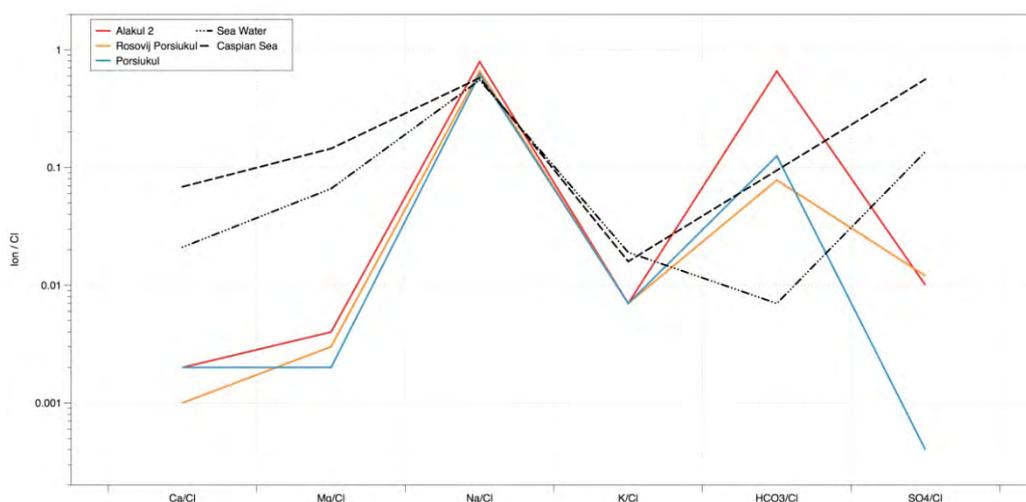


Figura 5.19 Andamento delle concentrazioni normalizzate con il cloro degli ioni maggiori nelle acque dei vulcani di fango della penisola del Cheleken.

Le concentrazioni di Cloro nelle acque dei vulcani di fango del Porsiukul e dell'Alakul 2 sono rispettivamente di 13471 e 9300 ppm. Questo dato supporta l'ipotesi che le acque dei due vulcani abbiano subito un forte processo di rimozione del Cl⁻ dalla soluzione originaria, imputabile alla filtrazione da parte delle membrane pelitiche attraversate. Per acque con salinità inferiore ai 300 g/l i principali controlli sulla concentrazione dello ione sono operati dai processi di trasporto di massa, quale appunto la filtrazione (Hanor, 1994). La maggiore salinità nel vulcano del Rosovij Porsiukul si riflette in una concentrazione di Cl⁻ (27651 ppm) superiore di circa un terzo rispetto a quella marina standard. Vista la mancanza di successioni responsabili per un suo eventuale arricchimento in soluzione, come spessi livelli evaporitici,

confermata inoltre dai rapporti Na/Cl e Br/Cl (Tabella 5.1), e il suo comportamento conservativo, l'arricchimento deve ricercarsi in un processo differente. Considerando il contesto geologico in cui si localizza il vulcano del Rosovij Porsiukul, l'ipotesi più verosimile è che durante la risalita delle acque di questo vulcano avvenga una minore filtrazione ad opera delle membrane pelitiche rispetto alle altre due strutture considerate. Il vulcano si colloca in prossimità del nucleo Pliocenico affiorante dell'anticlinale del Cheleken quindi, diversamente dagli altri due vulcani, le acque non attraversano le coperture fini tardo plioceniche e pleistoceniche rispettivamente delle formazioni dell'Akchagyl e dell'Apsheron, nonché i sedimenti olocenici. Inoltre, un fattore importante è la presenza del complesso sistema di faglie (Fig. 5.9) che interessa tutta la struttura anticlinalica e che è responsabile per la rapida risalita delle acque durante i periodi di emissione. Non si può inoltre escludere un parziale aumento della salinità per evaporazione durante i periodi di flusso scarso.

La salinità minore delle acque dell'Alakul 2 rispetto alla struttura precedente sembra dovuta ai processi di filtrazione, vista la presenza di un maggiore spessore delle successioni attraversate composte dai sedimenti quaternari e dalla *mud breccia* emessa dall'antico vulcano dell'Alakul, e dai ridotti volumi di fluido coinvolti. La filtrazione di membrana operata dalle successioni superiori alle *Red Beds* potrebbe non essere un processo sufficiente per spiegare la minore salinità del Porsiukul e dell'Alakul 2; pertanto una possibile diluizione da parte delle acque del Mar Caspio, che ricordiamo avere concentrazioni di TDS inferiori di circa due terzi a quelle marine standard, potrebbe essere un fattore importante. Queste ipotesi, così come l'eventuale contributo di acque meteoriche nel sistema di migrazione dei vari vulcani, saranno discusse successivamente con l'analisi isotopica delle acque.

La geochimica del Bromo è legata a quella del Cloro. La sua concentrazione nelle acque dei vulcani di fango analizzati non mostra una variazione nel rapporto con il Cloro rispetto al valore dell'acqua marina (Tab. 5.1). Poiché il comportamento del Br⁻ nelle acque profonde è strettamente legato a quello del Cl, il rapporto Br/Cl si rivela utile nell'identificare l'eventuale contributo della dissoluzione di evaporiti nella composizione delle acque (White, 1965; Hanor, 1994). Nei contesti analizzati non sono note successioni evaporitiche e il Bromo dovrebbe aver subito la stessa storia di migrazione del Cloro. Di conseguenza maggiori concentrazioni di Br⁻ così come di Cl⁻ potrebbero essere presenti in profondità all'interno del *reservoir*, come sovente documentato per le acque di giacimento e secondo il trend generale che vede un suo aumento nelle acque interstiziali con la profondità (Collins, 1975). Il rapporto Br/Cl può registrare contributi derivanti dalla materia organica presente sotto forma di idrocarburi oleosi e alte concentrazioni di Br⁻ all'interno dei *reservoirs* sono da imputarsi

all'alterazione termica degli idrocarburi presenti in associazione con le acque connate. Nei casi studiati questo processo è però documentabile se si prende in considerazione un altro ione che è legato alla presenza di materia organica: lo Iodio. Il suo arricchimento all'interno delle acque dei vulcani di fango della penisola del Cheleken (Tab. 5.1) conferma il ruolo attivo operato dalla degradazione termica della materia organica nella chimica delle acque. A conferma della presenza di processi di degradazione della materia organica è l'elevato contenuto di ione ammonio. Le acque di giacimento generalmente sono caratterizzate da un alto contenuto di NH_4^+ (Collins, 1975; Martini e Cellini, 1977), il quale si presenta stabile in condizioni ambientali riducenti.

I dati e le considerazioni esposte riguardo le caratteristiche chimiche dei due gruppi di acque che sono stati identificati permettono l'identificazione dei processi responsabili per la loro modificazione ed evoluzione nel tempo durante la migrazione. Per definire più accuratamente quali siano le unità sedimentarie profonde da cui si originano tali fluidi è possibile integrare le considerazioni esposte con l'analisi delle concentrazioni di Boro in soluzione e dei rapporti degli isotopi stabili dell'acqua (Tabella 5.1).

Con l'aumentare della temperatura e dello stress tettonico o da compattazione, quindi della profondità, si ha un arricchimento di Boro nella fase fluida poiché viene rilasciato dai sedimenti argillosi per reazioni di deidratazione dei minerali (Kopf e Deyhle, 2002) e, probabilmente, anche durante la degradazione della materia organica (Kharaka e Hanor, 2007; Collins, 1975). Questo ione deriva principalmente dai processi che seguono la trasformazione della smectite in illite, può quindi essere utilizzato come un tracciante della profondità di origine delle acque dei vulcani di fango. Sulla base dei risultati ottenuti da Kopf e Deyhle (2002) si può ricavare una stima della profondità di mobilitazione delle acque nei siti analizzati. I bassi valori per il Boe Dagh e il Korpedzhe (rispettivamente 55,22 e 82,29 mg/l) sono indice di profondità comprese tra 3-5 km, corrispondenti nell'area alle successioni Plioceniche, che formano i principali *reservoirs*.

I valori per l'Alakul 2, il Porsiukul e il Rosovij Porsiukul sono rispettivamente pari a 143,7, 161,8 e 180,5 ppm, a significare che vi è un progressivo aumento della profondità di mobilitazione, in tutti i casi compresa nell'intervallo 5-6 km, dove si collocano le rocce madri oligo-mioceniche della Maykop Formation. Particolarmente alta è la concentrazione nel Geouk Patlauk (222 mg/l), che potrebbe indicare le successioni del Cretaceo Superiore a circa 7 km di profondità. Nelle breccie di questa struttura alcuni frammenti sembrano contenere forme di nannoplancton riferibili al Cretaceo, anche se intensi processi di ricristallizzazione ne impediscono un riconoscimento accurato. Le concentrazioni di B nelle acque profonde

sono influenzate da numerosi fattori che ne possono modificare le abbondanze in modo significativo (Kopf e Deyhle, 2002), di conseguenza le stime esposte devono essere considerate con le opportune cautele.

Isotopi stabili nelle acque

I rapporti isotopici delle acque mostrano una variazione di $\delta^{18}\text{O}$ tra 0,40 ‰ e 9,15 ‰ (V-SMOW) e di δD tra -10,80 ‰ e -39,20 ‰ (V-SMOW). In Figura 5.20 è rappresentata la distribuzione dei valori isotopici tipica delle acque di giacimento del Turkmenistan Occidentale (Huseynov e Guliyev, 2003). Il campione del Boe Dagħ ricade all'interno dell'intervallo di valori per tali acque.

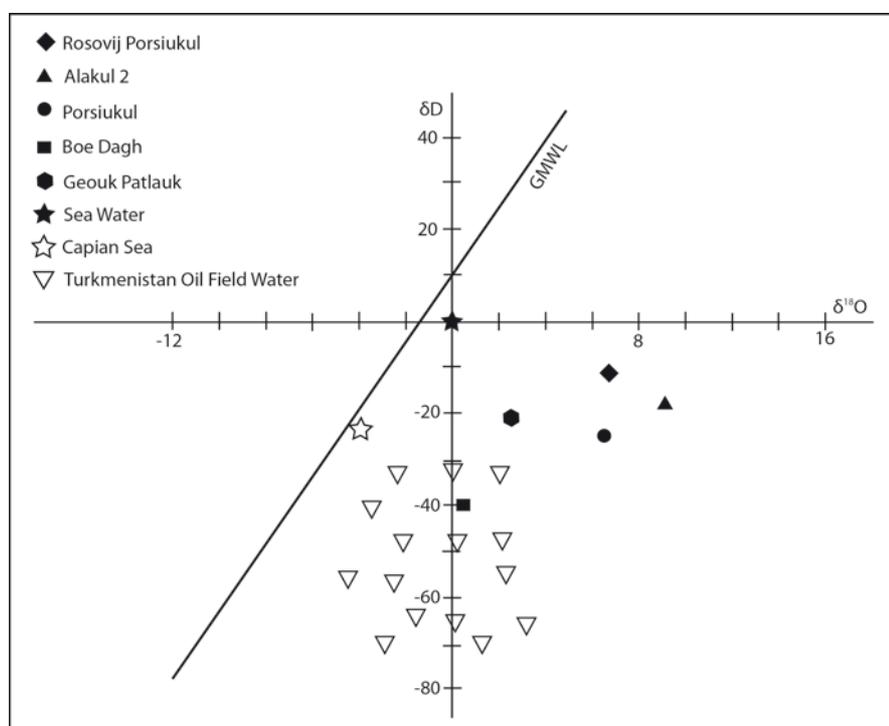


Figura 5.20 Distribuzione dei valori isotopici delle acque dei vulcani di fango considerati. I valori riferiti al Mar Caspio sono ricavati da Lavrushin et al., 2005.

Se si confrontano i dati isotopici con quanto ricavabile dal chimismo delle acque, dal contenuto relativo di Boro e anche dalla caratterizzazione degli idrocarburi (vedi cap. 5.5.2) si può ipotizzare che le acque di questo sito derivino in massima parte dalle successioni plioceniche del *reservoir* e che siano quindi le acque di formazione meno profonde nell'area indagata. I campioni dei vulcani della penisola del Cheleken sono arricchiti sia in $\delta^{18}\text{O}$ che in δD relativamente a quelle di giacimento, dimostrando la loro maggiore interazione con le fasi solide attraversate e la maggiore temperatura a cui sono state sottoposte. Come già riscontrato

per diverse aree interessate da vulcani di fango, l'arricchimento in ^{18}O durante la litogenesi in questi contesti è da imputarsi principalmente ai processi di illitizzazione della smectite (Lavrushin et al., 2005). I minerali idrati presentano un arricchimento in ^{18}O , per cui i processi ipotizzati di deidratazione possono impartire una variazione in tal senso di $\delta^{18}\text{O}$, mentre è molto minore un arricchimento di δD . Quest'ultimo tuttavia può variare verso valori più positivi in funzione dell'interazione con H_2S o idrocarburi. Rispetto ai valori isotopici rilevati nelle acque di giacimento, i valori delle strutture della penisola del Cheleken sembrano inoltre confermare la variazione lungo una retta di frazionamento che secondo l'interpretazione è dovuta alla filtrazione attraverso membrane pelitiche (Horita, 2005).

Le acque del Geouk Patlauk si collocano in una posizione intermedia tra quelle osservate, e la loro interpretazione presenta qualche incertezza. Considerando le caratteristiche della struttura, quali un'ampio condotto di emissione che verosimilmente radica ad elevate profondità, le abbondanze del Boro e i rapporti isotopici, le sue acque possono avere un'origine molto profonda all'interno della successione sedimentaria, quale il Cretaceo superiore. I valori di $\delta^{18}\text{O}$ non si discostano molto da quelli osservati per le acque di giacimento mentre è chiaro un processo di arricchimento in δD del tutto simile a quello rilevato nei vulcani della penisola di Cheleken. Sulla base della composizione chimica, invece, le sue acque sembrano assimilabili a quelle di giacimento. Per una più accurata determinazione della loro origine, sarà necessario un ulteriore campionamento e nuove analisi mirate.

I dati sugli isotopi stabili sopra descritti sembrano confermare che esistono almeno due diverse condizioni di migrazione nelle emissioni spontanee esaminate. Nella Penisola di Cheleken le acque, anche se meno saline potrebbero derivare da unità più profonde, come forse anche quelle degli apparati costieri come il Geouk Patlauk. La differenza tra gli apparati potrebbe derivare dalle diverse condizioni di risalita ed emissione. La migrazione dei fluidi che raggiungono la sorgente del Boe Dagh è invece probabilmente più superficiale e possibilmente interessa in prevalenza solo unità del *reservoir* pliocenico.

5.5.2 Idrocarburi

Durante il primo sopralluogo in Turkmenistan sono stati campionati il gas e l'olio emessi da alcune delle strutture vulcaniche indagate. La difficoltà maggiore in tale attività riguarda l'accessibilità della zona di fuoriuscita, che in diversi casi era collocata al centro del cratere principale e quindi irraggiungibile senza l'ausilio di una imbarcazione.

Sono stati prelevati due campioni di gas, uno dal vulcano di fango Alakul 2 e uno proveniente da un pozzo di estrazione dismesso collocato nella zona di risalita del Boe-Dagh. I campioni di olio sono stati prelevati in 4 località: dai vulcani di fango del Rosovij Porsjukul e del Porsjukul, dal sito del Boe-Dagh e da quello del Korpedzhe. Nei primi due casi si tratta di una emulsione più o meno consistente galleggiante sulla superficie dello specchio d'acqua del cratere; negli altri siti l'olio è stato prelevato direttamente da pozzi dismessi nei pressi delle strutture, nei quali era presente una copiosa e continua perdita di fluidi profondi.

5.5.2.1 Gas

In conseguenza delle difficoltà di campionamento nella maggior parte dei siti di emissione studiati, sono stati prelevati solo due campioni di gas emessi dai vulcani del Boe-Dagh e dell'Alakul 2. Le analisi composizionali e isotopiche sono state effettuate presso i laboratori ENI di San Donato Milanese. Verranno prima presentati i risultati relativi ai vulcani di fango della penisola del Cheleken e successivamente i restanti (Tabella 5.2).

Tabella 5.2 Analisi della composizione e degli isotopi nei gas campionati.

	C1 %	C2 %	C3 %	i-C4 %	n-C4 %	i-C5 %	n-C5 %	CO₂ %	N₂ %	O₂ %
Boe Dagh	98,27	1,26	0,31	0,05	0,08	0,01	0,03	0,172	75,331	10,130
Alakul 2	98,58	1,11	0,19	0,05	0,03	0,04	0,01	2,106	22,230	4,557
	$\delta^{13}\text{C}$ C1	$\delta^{13}\text{C}$ C2	$\delta^{13}\text{C}$ C3	$\delta^{13}\text{C}$ i-C4	$\delta^{13}\text{C}$ n-C4	δD C1	δD C2	$\delta^{13}\text{C}$ CO₂		
Boe Dagh	-54,74	-29,49	-25,71	-27,81	-25,92	-168,2	-140,3	-12,11		
Alakul 2	-46,00	-28,40	-24,86	-27,80	-26,31	-163,4	-139,1	-8,80		

L'analisi delle aliquote di gas campionate nell'Alakul 2 ha individuato una concentrazione di gas metano pari al 70% del totale e il 2,1% di CO₂. Il gas è composto quindi in prevalenza da idrocarburi; oltre al metano sono presenti concentrazioni rilevabili di etano, propano, butano e pentano. La *gas wetness* ($\{[\Sigma\text{C}_{2-5}]/[\Sigma\text{C}_{1-5}]\} \cdot 100$), calcolata sui valori normalizzati al 100% per i soli idrocarburi, è pari a 1,42. Il campione mostra quindi uno scarso contenuto in omologhi superiori al metano, la cui presenza, per quanto limitata, è indice della presenza di un gas termogenico di origine profonda.

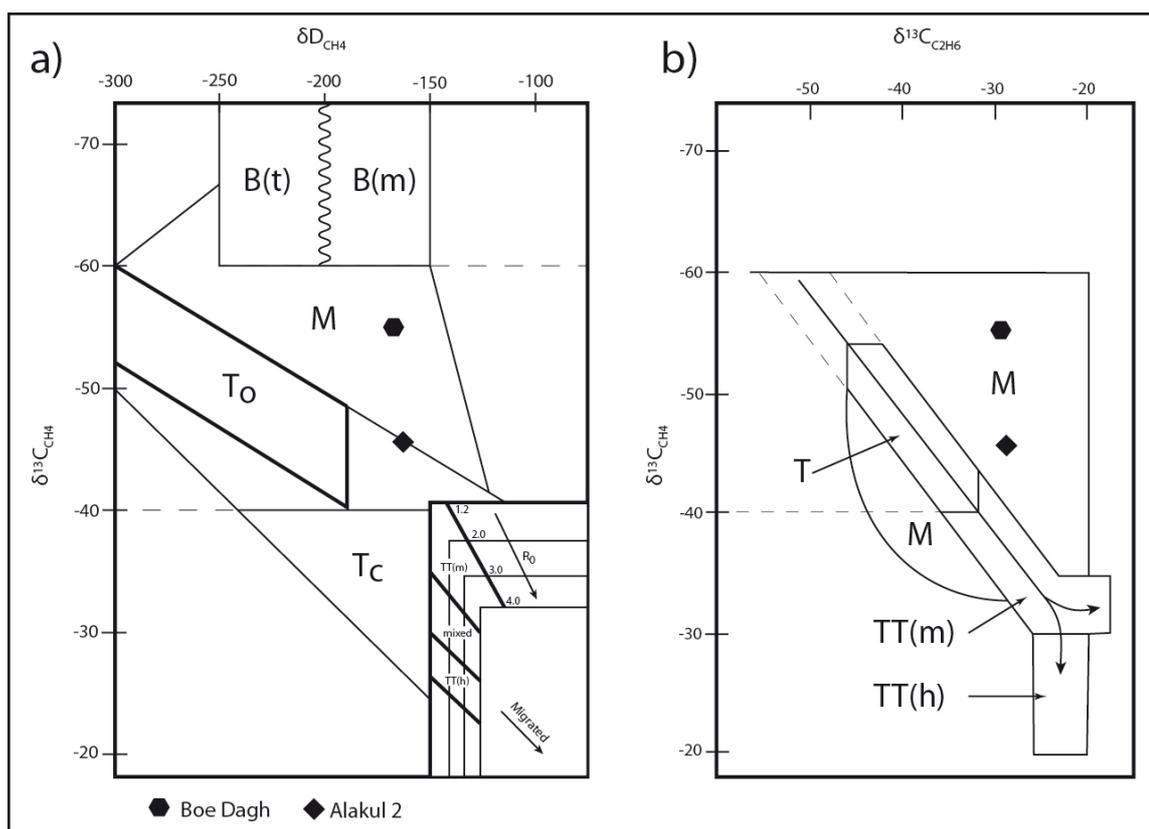


Figura 5.21 Diagrammi di Schoell (1983) relativo ai campioni di gas metano collezionati. a) I valori isotopici relativi al metano del vulcano dell'Alakul 2 si collocano nella zona di transizione tra il gas termogenico associato a condensati e quella di mixing con metano biogenico, mentre il gas campionato nel Boe Dagh individua chiaramente la presenza di un mixing tra la componente termogenica profonda e quella biogenica più superficiale. b) Il confronto tra i valori isotopici del carbonio del metano e dell'etano permette una migliore identificazione del campione relativo all'Alakul 2, che in questo caso rientra nei gas di mixing, pur se con un contributo di metano biogenico minore rispetto al Boe Dagh. Per un maggiore dettaglio relativo a quest'ultimo aspetto vedere il testo e la Figura 5.21. B: biogenico terrestre (t) e marino (m); M: mixed; T: termogenico associato a olio (o) o condensati (c); T termogenico; TT: termogenico non associato terrestre (h) e marino (m).

L'analisi isotopica dei gas è un valido strumento che permette di indagare in modo più approfondito le caratteristiche degli idrocarburi emessi, e quindi meglio definire i processi che agiscono all'interno del sistema, dalla *source rock* sino all'emissione in superficie. L'inserimento dei valori degli isotopi stabili del metano all'interno del diagramma di Figura 5.21a permette di caratterizzare il gas analizzato come termogenico associato (Schoell, 1983); tuttavia, il campione si colloca in una zona al confine tra un gas prettamente termogenico e una miscela con una componente di metano biogenico. Valyaev et al. (1985) riportano per il vulcano dell'Alakul un valore di $\delta^{13}\text{C}$ pari a -49% , risultato che è in accordo con le nostre analisi, che lo caratterizzerebbe come mixed gas. Il confronto tra i valori isotopici di metano ed etano relativi al gas dell'Alakul 2 (Figura 5.21b) consente una sua migliore identificazione. Non si può quindi escludere il contributo di gas da parte di una sorgente biogenica, che può essere stimato utilizzando l'approccio del *natural gas plot* di Chung et al. (1988).

Estrapolando le proprietà isotopiche dell'etano, propano e butano, dal grafico di Figura 5.22 è possibile stimare il valore isotopico del metano termogenico originale nella miscela analizzata. Assumendo un valore di $\delta^{13}\text{C}$ per l'end-member biogenico pari a -70‰ (in media) si è ricavato un $\delta^{13}\text{C}$ per il metano termogenico di -33‰, che porta ad ottenere una percentuale di metano biogenico all'interno del campione pari a circa il 35% del metano totale. Il metodo qui utilizzato mostra alcune imprecisioni intrinseche e richiederebbe per una più corretta analisi anche la composizione isotopica del pentano, da noi non posseduta. Tuttavia, inserendo questo risultato nel contesto in cui si sviluppa la struttura vulcanica è lecito supporre che il dato sia attendibile. La generazione di metano termogenico, che rappresenta la frazione maggiore nel campione, avviene nelle successioni sedimentarie profonde; diversamente il gas biogenico è da attribuire alle prime fasi di alterazione della materia organica contenuta nei sedimenti plio-pleistocenici più superficiali.

I risultati ottenuti evidenziano per il Boe-Dagh un contenuto in metano pari al 98,27%, mentre le concentrazioni di etano e butano nel campione rappresentano rispettivamente il 1,26% e il 0,31% del totale. Sono state rilevate anche concentrazioni di C_4 e C_5 in valori tali da poter essere considerati praticamente assenti. La *gas wetness* ha un valore di 1,73, il che conferma la presenza di un gas termogenico dal quale è stata rimossa parte della frazione superiore. Inserendo i valori isotopici del metano all'interno del diagramma di Schoell (1983) (Figura 5.21) si nota che il gas campionato dal pozzo del Boe-Dagh ricade all'interno della zona di mixing tra gas biogenico e termogenico. Benché probabilmente in parte modificati dal miscelamento i valori isotopici del metano individuano una *source rock* formata da sedimenti marini, aspetto in perfetto accordo con l'ipotesi che questa sia rappresentata dalla Maykop Formation. Osservando il natural gas plot relativo a questo campione (Figura 5.22) si può determinare anche in questo caso il contributo di gas biogenico nel sistema. Assumendo come nel caso precedente un valore di $\delta^{13}\text{C}$ per l'end-member biogenico pari a -70‰, e ricavando un valore di $\delta^{13}\text{C}$ per il metano termogenico originale di -37‰, si ottiene che circa il 53,75% del gas contenuto nella miscela è di origine biogenica. Questo dato evidenzia come tale contributo nel gas campionato sia rilevante, rappresentando più della metà del gas totale.

L'andamento dei dati in Figura 5.22 mostra che il propano ha un arricchimento nell'isotopo pesante maggiore del butano; questa caratteristica potrebbe essere imputabile a una derivazione del gas da diverse zone sorgente (Chung et al., 1988). L'alterazione batterica del *wet gas* appare tipicamente nella rimozione preferenziale del C_3 rispetto allo *i-C*₄ poiché gli *n*-alcani sono più suscettibili all'attacco microbico rispetto agli *iso*-alcani corrispondenti (Etiopo

et al., 2009; Katz et al., 2002; James e Burns, 1984). Di conseguenza si individua una ben definita progressione nei

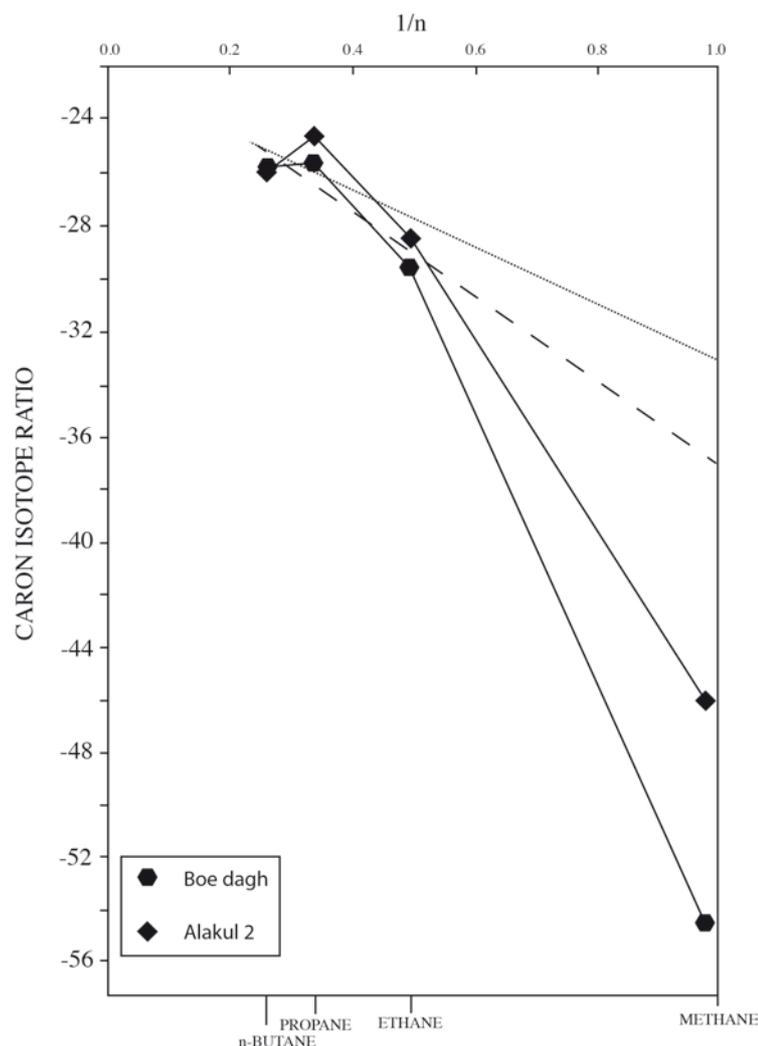


Figura 5.22 Natural gas plot relativo ai due campioni di gas analizzati. La linea tratteggiata rappresenta la proiezione dell'andamento degli isotopi del gas del Boe Dagh se non vi fosse il miscelamento con la componente biogenica, che permette di stimare un valore di $\delta^{13}\text{C}$ per la frazione termogenica pura. La linea a puntini è relativa al gas dell'Alakul 2. Appare subito evidente come il Boe Dagh sia maggiormente arricchito di metano biogenico.

cambiamenti delle caratteristiche e della composizione dei gas. Con lo sviluppo della biodegradazione batterica l'etano, il propano e l'*n*-butano sono rimossi preferenzialmente, risultando in un progressivo arricchimento nei loro valori isotopici rispetto agli isomeri corrispondenti. Analizzando il grafico di Figura 5.23 si nota una leggera evidenza di biodegradazione della componente idrocarburica gassosa, che non rispecchia necessariamente un sistema di *reservoirs* in cui anche la componente idrocarburica liquida è soggetta a una degradazione batterica (Katz et al., 2000; James e Burns, 1984) poiché sono coinvolte popolazioni microbiche differenti.

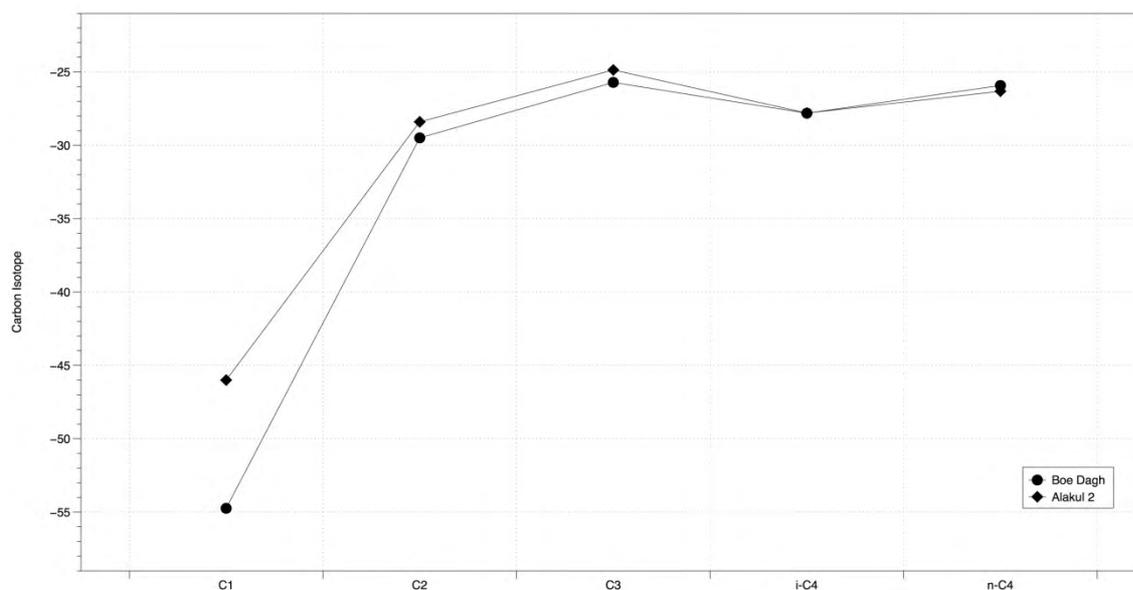


Figura 5.23 Andamento dei valori isotopici del carbonio relativi ai gas analizzati nelle componenti C1-C4. La diminuzione nella concentrazione di i-C4 identifica una leggera biodegradazione del gas.

5.5.2.2 Olio

L'attività esplorativa e di sfruttamento nell'area del Turkmenistan occidentale non ha ancora raggiunto l'obiettivo di perforare la *source rock* responsabile per la generazione degli idrocarburi presenti nei *reservoirs* principalmente coltivati, a causa della sua grande profondità (Torres, 2000). Tuttavia, da analisi indirette si ipotizza che questa sia costituita dalla Maykop Formation, similmente per quanto accade nel resto del South Caspian Basin e specialmente in Azerbaijan. Le analisi effettuate sugli oli campionati per questo studio confermano tale ipotesi (Tabella 5.3). L'interpretazione dei risultati ottenuti permette di interpretare la loro storia evolutiva a partire da rocce madri simili e in condizioni analoghe in tutto il Western Turkmenistan Basin. In generale, l'analisi degli oli e le eventuali correlazioni tra di essi e con la *source rock* richiedono parametri che non siano stati significativamente alterati dai comuni processi quali la biodegradazione, la maturazione, la migrazione secondaria o il frazionamento evaporativo (Mackenzie, 1984; Peters e Moldowan, 1993). Di conseguenza, i parametri determinati attraverso l'analisi composizionale del campione devono essere valutati attentamente e in modo congiunto qualora gli oli siano stati interessati da tali fenomeni.

Tabella 5.3 Analisi della composizione degli oli campionati.

	Rosovij Porsjukul	Porsjukul	Korpedzhe	Boe Dagh	Boe Dagh R
Bulk parameters					
OEP	nd	nd	0,88	1,00	nd
GCMS Para 1					
PrPh	nd	nd	1,18	1,03	nd
Tri	0,06	0,04	0,06	0,05	0,1
Tet	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05
Trit	1,79	1,16	2,02	1,16	1,83
TsTm	0,77	0,87	0,66	0,69	0,76
C29Hop/C30Hop	0,45	0,43	0,50	0,48	0,48
C29ts/C30*	nd	nd	nd	nd	4,96
C29Ts/C30Hop	0,45	0,43	0,50	0,48	nd
C30*/C30Hop	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03
Dia	0,65	0,61	0,65	0,41	44
GCMS Para 2					
<i>O.M. parameters</i>					
C27/C29 sterane	0,82	0,83	0,53	0,98	1,17
C28/C29	1,05	1,06	1,14	1,29	1,41
%27	28,52	28,75	19,71	30,05	32,70
%28	36,57	36,59	42,73	39,44	39,42
%29	34,91	34,66	37,57	30,52	27,88
sterani/hopani	0,23	0,20	0,16	0,19	0,17
<i>Maturity parameters</i>					
Pr/C17	nd	nd	0,98	1,12	nd
Ph/C18	nd	nd	0,81	1,07	nd
S/S+R terpane	0,56	0,56	0,55	0,56	0,58
S/S+R sterane	0,38	0,38	0,41	0,40	0,43
BB/aa	0,46	0,48	0,49	0,46	0,52
S/S+R homohopane	0,57	0,57	0,57	0,58	0,59
TsTm	0,77	0,87	0,66	0,69	0,76
<i>Other</i>					
oleanane/30hop	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03
31/30	0,44	0,45	0,49	0,48	0,46
Methylhopane	nd	nd	nd	nd	4,64
R _c	0,62	0,63	0,67	0,65	0,75

L'analisi degli Total Ion Chromatograms (TIC) (Figura 5.24) relativi ai cinque campioni indagati mostra che il principale carattere distintivo tra di essi è rappresentato dal livello di biodegradazione. In conseguenza di tale fatto, in taluni casi non è stato sempre possibile determinare tutti i parametri indagati. Gli oli campionati nei due vulcani più settentrionali (Rosovij Porsjukul e Porsjukul) e quello estratto dal sedimento espulso dal Boe Dagh (Boe Dagh R) evidenziano la presenza di processi di biodegradazione che hanno portato alla rimozione di gran parte dei composti a minor numero di atomi di carbonio. Secondo la scala di Peters e Moldowan (1993) l'alterazione è quantificabile in un range compreso tra PM 4 e PM 5. Un tale livello di deterioramento degli oli potrebbe influenzare i parametri analizzati, pertanto i risultati ottenuti devono essere valutati con le opportune cautele. Gli oli campionati direttamente dai pozzi, al contrario, evidenziano profili molecolari integri. Il campione di olio del Boe Dagh mostra segni di una biodegradazione estremamente blanda, che non ne ha alterato la composizione in modo significativo.

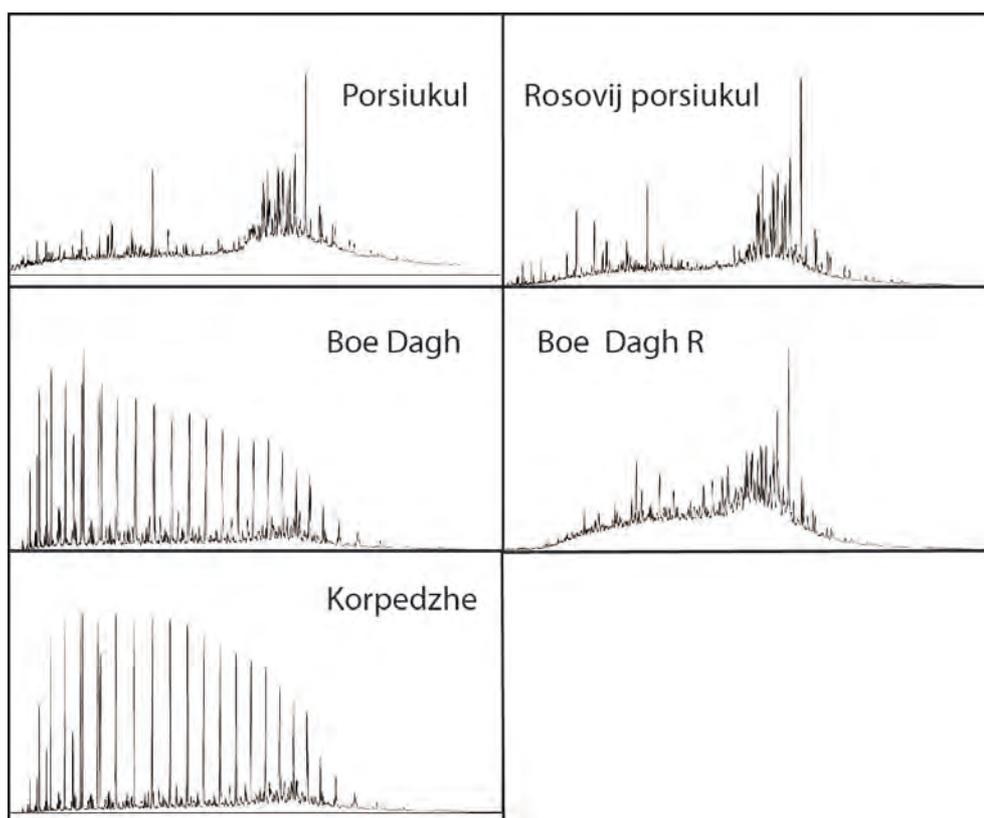


Figura 5.24 Total Ion Chromatograms (TIC) degli oli analizzati. Da una prima osservazione appare evidente la spinta biodegradazione dei campioni relativi ai vulcani della penisola del Cheleken e del Boe Dagh R, in rapporto ai restanti che mostrano un profilo molecolare pressoché integro.

È possibile stimare quantitativamente il suo grado di biodegradazione grazie ai rapporti Pr/nC_{17} e Ph/nC_{18} , pari rispettivamente a 1,12 e 1,07, che confermano quanto deducibile dai TIC. Quando tali parametri hanno un valore superiore a 1 indicano, in proporzione, l'entità della biodegradazione del campione; di conseguenza l'olio analizzato è nelle fasi iniziali di alterazione. I valori di questi parametri nell'olio del Korpedzhe sono pari rispettivamente a 0,98 e 0,81, il che potrebbe confermare l'assenza di degradazione batterica nel campione analizzato. Il diagramma Pr/C_{17} vs. Ph/C_{18} (Figura 5.25) fornisce, oltre ad una indicazione del livello di biodegradazione dei campioni, informazioni circa la tipologia della materia organica che li ha generati, l'ambiente di deposizione e la maturità (Peters et al., 1999). Entrambi gli oli contengono prevalentemente materia organica di origine marina, ma con elementi riconducibili ad apporti di materiale terrigeno derivante da piante superiori (come confermato dalla presenza di oleanano), che si sono depositati in condizioni disossiche. L'olio del Korpedzhe ha un rapporto Pr/Ph moderato (1,18) che conferma quanto determinato prima. Tale rapporto per il Boe Dagh ha un valore minore (1,03) a testimonianza del carattere leggermente più anossico dell'ambiente di deposizione.

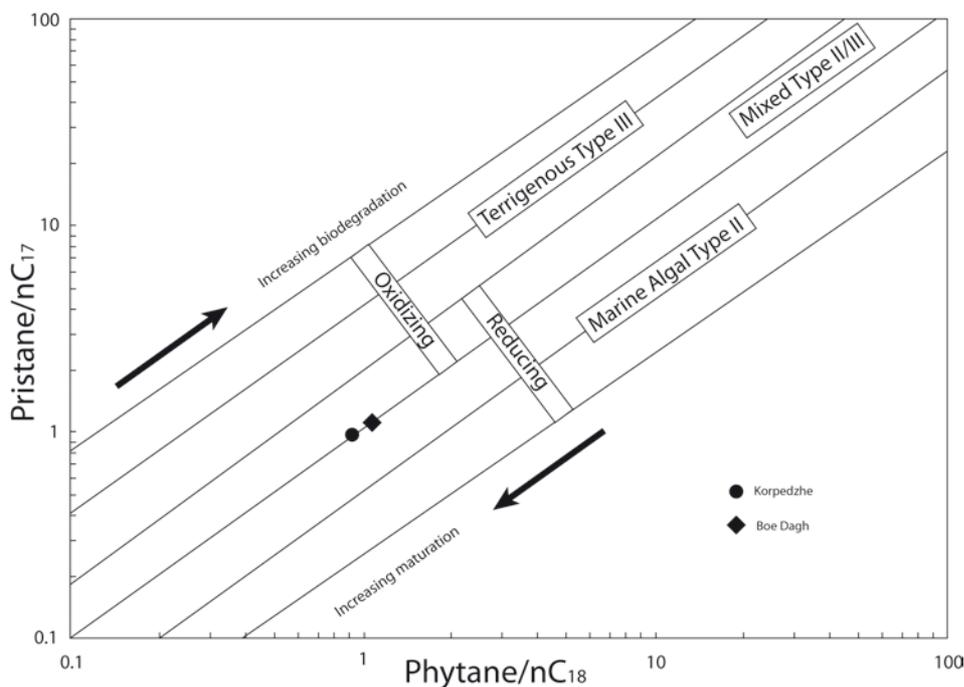


Figura 5.25 Confronto tra i rapporti Pristano/nC17 e Fitano/nC18 per gli oli dove tali molecole non sono state rimosse in seguito alla biodegradazione. Il diagramma rivela caratteristiche identiche per entrambi gli oli, attribuendo una maggiore maturità al campione del Korpedzhe.

L'analisi dei biomarkers fornisce alcune evidenze sulle caratteristiche delle *source rocks* degli idrocarburi quali per esempio la litologia, la maturità e la tipologia di materia organica coinvolta (Mackenzie, 1984). I bassi valori dei rapporti di $C_{29}H/C_{30}H$ nei campioni analizzati (Tabella 5.3) sono indice della natura argillosa della *source rock* (Palacas et al., 1984), come confermato anche dall'elevata presenza di diasterani e da un elevato rapporto $Ts/Ts+Tm$. In particolare, il rapporto $Ts/Ts+Tm$ è dipendente sia dalla tipologia di *source rock* che dal suo grado di maturità e viene influenzato ad alti livelli di biodegradazione. Poiché tale rapporto inizia a variare durante la fase di generazione principale degli oli ($R_0 > 0,9$; Van Grass, 1990), e per gli oli analizzati sono stati calcolati valori di R_c inferiori, il rapporto $Ts/Ts+Tm$ è in questo caso dipendente principalmente dalle caratteristiche della *source rock*, come peraltro già evidenziato per alcune analisi condotte sugli oli del SCB (Gürgey, 2003). Tale rapporto è sensibile alle reazioni catalizzate dalle argille (Rullkotter et al., 1985), elemento che supporta l'interpretazione di una *source rock* ricca in materiale argilloso. Le analisi della distribuzione degli sterani regolari sono state utilizzate per determinare la tipologia della materia organica coinvolta nella generazione degli oli (Moldowan et al., 1985; Philip et al., 1991). Gli sterani C_{27} e C_{28} derivano da sorgenti marine, in particolare il primo è abbondante nel fitoplancton e nelle alghe (Gagosian et al., 1983; Volkman, 1986) mentre il secondo è stato attribuito principalmente alle diatomee che sono presenti in ambienti costieri (Gürgey, 1999). Gli sterani C_{29} sono invece indicativi di piante superiori e alcune alghe primitive o cianobatteri

(Volkman, 1986; Peters e Moldowan, 1993; Riele et al., 1991; Volkman et al., 1999). L'analisi delle abbondanze relative di sterani C_{27} , C_{28} e C_{29} permette di differenziare gli oli dei campioni della penisola del Cheleken dai restanti. I campioni del Rosovij Porsjukul e del Porsjukul hanno percentuali relative dei vari sterani che non differiscono eccessivamente tra loro e li rendono accomunabili; il C_{28} e il C_{29} costituiscono le frazioni più abbondanti, seguiti dal C_{27} . Tali valori sono indicativi di una materia organica di origine prevalentemente marina, ma con una forte presenza di elementi di origine terrestre. I campioni del Boe Dagh delineano una situazione differente, con una maggiore abbondanza di materia organica di origine marina (C_{28} 39,44% Boe Dagh e 39,42% Boe Dagh R) rispetto alle componenti di C_{27} e C_{29} , che si equivalgono. L'olio del Korpedzhe, benché la materia organica marina sia più abbondante che in tutti gli altri campioni (C_{28} 42,77%), mostra anche una concentrazione elevata di elementi terrestri (C_{29} 37,57%). In questo caso la percentuale di C_{27} è molto inferiore sia a tutti gli altri campioni che alle percentuali relative all'interno dell'olio considerato (Tabella 5.3). Il rapporto C_{27}/C_{29} evidenzia nei campioni analizzati una leggera predominanza degli sterani C_{29} , ad eccezione del Boe Dagh R. Il rapporto C_{28}/C_{29} è a favore di una maggiore concentrazione di sterani C_{28} . Tali dati identificano l'ambiente di deposizione delle *source rocks* quale una zona di mare basso (prevalenza di C_{28} con presenza minore di C_{27}) che è soggetta a costanti apporti di materia organica di origine continentale. Negli oli analizzati è stata rilevata la presenza di piccole quantità di 18α -(H)oleanano, molecola indicativa di materia organica di età posteriore al tardo Cretaceo poiché derivante dalle angiosperme superiori sviluppatesi a partire da quel periodo (Grantham et al., 1983). Tuttavia, nonostante sia comunemente considerato come derivante dalle angiosperme, l'oleanano è stato riscontrato anche in alcune gimnosperme giurassiche (Gürgey, 1999). L'indicazione di un input di materia organica continentale conferma le evidenze trovate in precedenza. L'età terziaria degli oli è ricavabile anche dal rapporto C_{28}/C_{29} (Grantham e Wakefield, 1988). Secondo gli autori valori superiori a 0,7 sono indicativi di *source rocks* di età posteriori al tardo Giurassico. Tuttavia, la stima di tale parametro per mezzo del rapporto C_{28}/C_{29} presenta molte eccezioni ed è vincolata alla condizione che la *source rock* sia di tipo marino. Le caratteristiche qui evidenziate correlano tutti gli oli analizzati mostrando quindi che si sono generati da *source rocks* con facies simili, quali le successioni clastiche marine di età terziaria, che contengono quantità variabili di materia organica di origine terrestre e che si sono depositate in condizioni prevalentemente disossiche. Queste considerazioni si adattano quindi ad identificare l'ambiente deposizionale come una zona di piattaforma esterna che presenta le influenze della porzione distale di un sistema deltizio. Nell'area del SCB le

principali successioni che rispondono a tali caratteristiche sono quelle rappresentate dalla Maykop-Diatom Suite; le nostre analisi confermano quindi le ipotesi fatte in precedenza da altri autori (Torres, 2007).

Eventuali differenze tra gli oli campionati possono essere identificate nel loro livello di maturità, dipendendo questo fattore dalla storia evolutiva delle singole aree in cui collocano. L'analisi del campione totale di olio fornisce valori OEP (Odd-Even Predominance) esclusivamente per i campioni del Boe Dagh e del Korpedzhe. Il primo (OEP=1) indica che la roccia madre è nello stadio di maturità ottimale per la generazione di olio, mentre il Korpedzhe, presenta un olio con un livello maturità inferiore che deve ancora entrare pienamente nella finestra di generazione (OEP=0,88). Un parametro indicativo della maturità del campione al momento dell'espulsione dalla *source rock* è rappresentato dal valore di riflettanza della vitrinite (%R₀); vista la sua mancanza all'interno del data set da noi posseduto, è stata calcolata la riflettanza equivalente (%R_c) degli oli basandosi sul rapporto C₂₉ 20S/20R e applicando la formula: %R_c = 0,49 (20S/20R) + 0,33 (Gürgey, 2003). I valori ottenuti (Tabella 5.3) sono compresi tra 0,62% per il Rosovij Porsiukul e 0,75% per il Boe Dagh R., collocando tutti gli oli analizzati nello stadio di generazione iniziale della finestra olio, tranne il Boe Dagh R che sembra essere nella zona di transizione verso la fase di generazione principale. Si può notare, inoltre, che i campioni dei vulcani del Cheleken presentano un livello di maturità inferiore rispetto ai restanti, e che il campione di olio estratto dal sedimento espulso nel Boe Dagh è più maturo rispetto a quello campionato nel pozzo adiacente. Un maggior dettaglio si ottiene con l'analisi dei rapporti di isomerizzazione. La conversione degli $\alpha\alpha$ sterani da C₂₉ 20R a 20S porta ad un aumento del rapporto 20S/(20S+20R) con il grado di maturità, solitamente giungendo a uno stato stazionario per valori di circa 0,52-0,55, quando viene raggiunta la fase principale nella generazione degli oli (R₀=0,8/0,9) (Peters e Moldowan, 1993) (Figura 5.26). Il rapporto 20S/(20S+20R) non può essere usato come indicatore di maturità in caso di oli fortemente biodegradati, mentre è ancora un valido strumento se il livello di biodegradazione è moderato (Bao et al., 2010). I rapporti di isomerizzazione 20S/(20S+20R) calcolati per i campioni analizzati sono compresi nel range 0,38–0,43, restando quindi inferiori ai valori relativi alla fase di generazione principale; secondo lo schema di classificazione definito da Difan et al. (1990) rientrano in un intervallo di *early oil generation*, il che implica che sono stati originati da *source rocks* poco mature. In particolare, gli oli del Rosovij Porsiukul e del Porsiukul appaiono leggermente meno maturi rispetto ai restanti. Per gli oli che sono nelle fasi iniziali della finestra olio, come sembrano essere quelli indagati, è indicativo il rapporto di isomerizzazione degli homohopani

(Peters e Moldowan, 1993; Bao et al., 2010). Per queste analisi è stato calcolato il rapporto $C_{32} 22S/(22S+22R)$, che raggiunge uno stato stazionario per valori pari a 0,55–0,60. I valori determinati rientrano nel range compreso tra 0,57 e 0,59 (Tabella 5.3), fornendo l'evidenza che tutti gli oli analizzati presentano condizioni di maturità simili. Un altro parametro utilizzabile per la stima del grado di maturità è l'isomerizzazione degli sterani C_{29} nelle posizioni C14 e C17 dalla configurazione $\alpha\alpha$ a quella $\beta\beta$. Questa è espressa dal rapporto $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, il quale raggiunge uno stadio stazionario intorno al picco di generazione degli oli e corrispondente a un valore di 0,70 (Mackenzie et al., 1980).

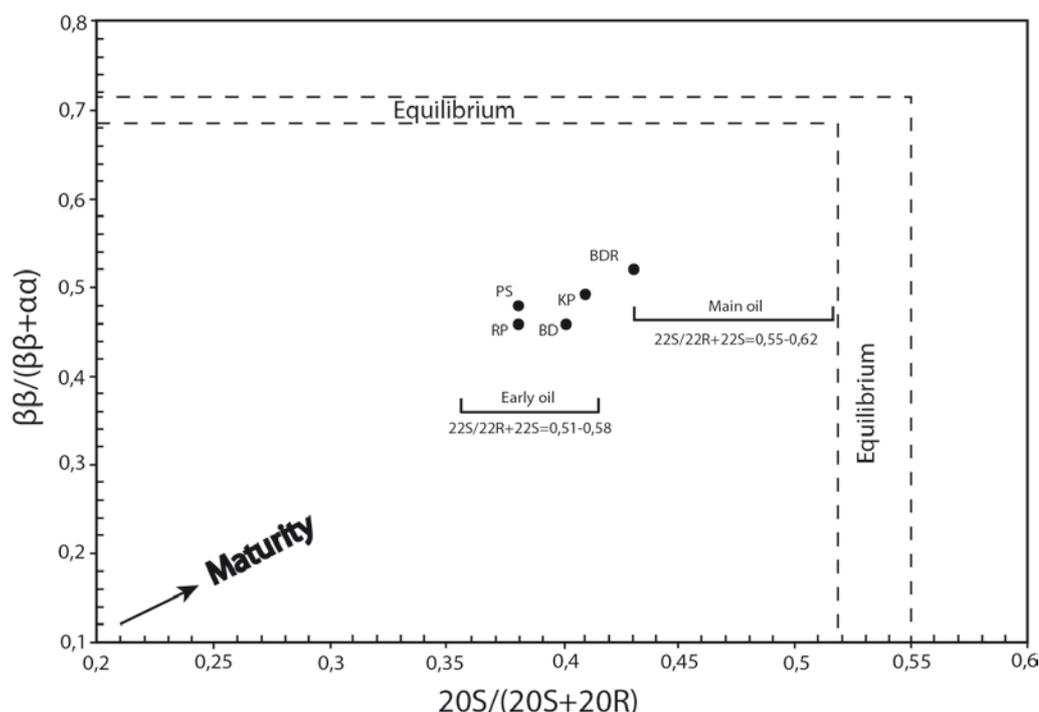


Figura 5.26 Confronto tra i valori di isomerizzazione degli sterani calcolati per i campioni di olio, i quali si collocano tutti nel range degli early oils tranne il Boe Dagh R (BDR) che sembra essere più maturo. PS: Porsiukul; RP: Rosovij Porsiukul; BD: Boe Dagh; KP: Korpedzhe.

L'isomerizzazione $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (Figura 5.26) ha una velocità minore rispetto alle precedenti nel raggiungere l'equilibrio, sarebbe quindi più indicativo utilizzare il rapporto ad alti livelli di maturità (Gürgey, 2003); nel nostro caso è stato considerato per confermare i risultati osservati precedentemente. Negli oli analizzati i rapporti sono compresi in un range abbastanza ristretto di valori, che varia da 0,46 a 0,52 (Tabella 5.3), indicando una fase iniziale di generazione. Nuovamente, nei due campioni relativi ai vulcani della penisola del Cheleken i rapporti mostrano un livello di maturità leggermente inferiore rispetto agli altri; inoltre, è interessante notare come il campione del Boe Dagh sia meno maturo del Boe Dagh R (Figura 5.26, R_c in Tabella 5.3). È comune che negli oli terziari appartenenti a bacini che sono stati soggetti ad una rapida sedimentazione, come nel caso del SCB, i valori di

isomerizzazione degli sterani ($20S/(20S+20R)$ e $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$) siano inferiori rispetto a campioni analoghi provenienti da altre zone, poiché non vi è stato tempo sufficiente per una completa isomerizzazione (Grantham, 1986). Di conseguenza si deve supporre che i valori ottenuti da tali parametri siano leggermente superiori a quanto misurato. Considerata questa evidenza e vista la collocazione dei campioni esaminati in una zona di transizione tra una fase di bassa maturità e la fase di piena maturazione, gli oli potrebbero essere collocati in quest'ultima; tuttavia la mancanza di parametri che non siano legati ad abbondanze molecolari, come la riflettanza della vitrinite e l'abbondanza dei diamantoidi, non permette di confermare appieno, almeno in questa fase del lavoro, tale ipotesi.

Considerando il basso gradiente termico nell'area del SCB (circa $17^{\circ}\text{C}/\text{km}$ in media), la temperatura media atmosferica di 18°C (Gürgey, 2003) e visto il livello di maturità degli oli indagati, corrispondente a temperature incluse nel range $90^{\circ}\text{-}110^{\circ}\text{C}$, si può stimare che l'intervallo di profondità in cui si ha la generazione degli oli all'interno della *source rock* sia approssimativamente compreso tra 4,2 km e 5,4 km. Torres (2007) riporta, sulla base di correlazioni effettuate su dati di pozzo, che il tetto della finestra olio nel Gograndag-Okarem in Turkmenistan è a circa 4000 metri o anche inferiore. Secondo quanto riportato dall'autore le *Lower Red Bed Series* e le successioni del Miocene superiore che si trovano in corrispondenza di tale profondità (Figura 5.15) non sono *source rocks* plausibili perché si trovano in uno stadio di immaturità (o di poco superiore) e presentano un contenuto di materia organica inferiore all'1%, quindi troppo basso per dare luogo a una importante generazione di olio. La profondità di 4000 metri come inizio della finestra olio conferma quanto ricavato dalle analisi effettuate sugli oli dei vulcani di fango, ovvero che questi sono stati generati dagli intervalli produttivi della Maykop-Diatom Suite, la cui profondità nell'area è compatibile con il range stimato.

Grazie all'integrazione dei dati disponibili in letteratura con i risultati delle analisi effettuate per questo lavoro è stato possibile ricostruire la Total Petroleum Chart per gli oli bacino del Turkmenistan occidentale (Figura 5.27). Appare così evidente che le rocce madri oligoceniche della Maykop Formation sono state sottoposte a un progressivo carico sedimentario a partire dal Miocene sino al presente, senza importanti fasi erosive, e dimostrando quindi un progressivo aumento delle temperature nel corso del tempo, sino al Pliocene inferiore-medio durante il quale si raggiunsero le temperature necessarie per l'inizio della catagenesi. Contestualmente si sono iniziate a formare le principali trappole che formano i giacimenti attuali. Il processo di migrazione iniziato nel Pliocene è ancora in atto

fornendo la continua ricarica dei reservoir interessati dai vulcani di fango e quella delle nuove trappole attualmente in formazione nelle zone orientali del bacino. Le coperture impermeabili principali sono costituite dalle successioni quaternarie, mentre l’elevata compartimentazione dei reservoir collocati all’interno del Pliocene è generata in larga misura dagli orizzonti pelitici intervallati alle facies più grossolane costituenti i *reservoirs* veri e propri.

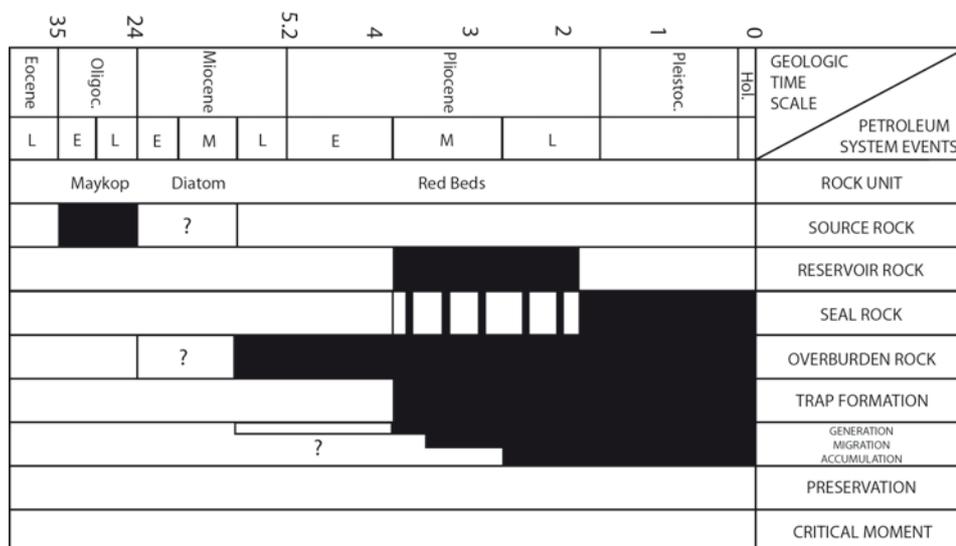


Figura 5.27 Total Petroleum Chart per gli oli del bacino del Turkmenistan occidentale.

5.6 **Discussione e conclusioni**

Il South Caspian Basin è un bacino sedimentario in cui si sono depositati sino a 25 km di sedimenti ad elevatissimi tassi di accumulo. La scarsa compattazione e l’elevato contenuto di acqua interstiziale originaria, che non ha avuto modo di essere espulsa durante le prime fasi diagenetiche, hanno dato origine a pressioni anormalmente alte in quasi tutte le aree del bacino, che insieme alle deformazioni tettoniche hanno promosso l’instaurarsi di meccanismi di migrazione e risalita dei fluidi profondi la cui massima, e più comune, espressione è rappresentata dai vulcani di fango comunemente presenti nell’area. Lo studio di tali strutture nel Turkmenistan occidentale ha permesso un inquadramento preliminare del fenomeno in quest’area del bacino, in particolare per quanto riguarda le caratteristiche delle acque connate e degli idrocarburi emessi in superficie.

Le morfologie che caratterizzano i vulcani di fango del Turkmenistan sono varie, così come le loro dimensioni. Nelle zone settentrionali si hanno principalmente *crater lakes* generati dallo sprofondamento delle successioni sedimentarie più superficiali in seguito alla continua emissione di materiale dai livelli sottostanti. Sono stati documentati anche vulcani dalla classica forma a cono, variabili in dimensioni dai pochi metri dell’Alakul 2 alle decine di

metri di altezza del Geouk Patlauk. Un aspetto comune a molte strutture è la migrazione verticale di sedimenti sabbiosi nono consolidati lungo i piani delle faglie normali che sono di norma associate ai vulcani di fango, i quali una volta raggiunti il livelli più superficiali hanno formato pareti o corpi colonnari di arenaria (Boe Dagh) spesso fortemente imbibita di olio o bitume (Alakul). Le differenze nelle dimensioni dei vulcani di fango si ripercuotono anche nella larghezza dei condotti responsabili per la risalita e nei volumi dei fluidi emessi, e quindi sulle interazioni che questi ultimi possono avere con le fase solida attraversata. In particolare questo aspetto è importante perché le diverse strutture sono in grado di fornire evidenze sia sugli end member profondi delle acque di giacimento (Boe Dagh) sia sui processi che agiscono nella modifica della loro composizione ionica durante la risalita (vulcani della penisola del Cheleken). Le grandi dimensioni dei *crater lakes* in superficie, in accordo con lo scarso apporto di acqua dalle zone sottostanti durante i periodi di minore attività o quiescenza, sono causa della permanenza di quest'ultima per lunghi periodi in condizioni subaeree e di conseguenza della loro alterazione per la prolungata esposizione alle condizioni ossidanti dell'atmosfera. In unione all'acqua vengono emessi in superficie anche notevoli volumi di sedimento prelevati durante la risalita. Nel corso di questo lavoro non è stato possibile determinare con sufficiente accuratezza le diverse zone sorgente dei sedimenti emessi da ciascun apparato, considerato l'enorme spessore della successione sedimentaria attraversata che generalmente si risolve in superficie con la presenza di mud breccie che non hanno fornito importanti e univoche informazioni sulla loro origine. Inoltre, la possibile datazione basata sui pollini o nannoplancton calcareo al momento non ha ancora portato informazioni definite.

Le grandi dimensioni degli specchi d'acqua che costituiscono le caldere sommitali dei vulcani di fango non hanno permesso il campionamento del gas emesso nelle loro zone centrali, operazione che richiede l'ausilio di una piccola imbarcazione. Pertanto le informazioni ricavabili dall'analisi dei gas sono modeste. I due campioni di gas analizzati hanno evidenziato che è presente una chiara connotazione di miscelamento tra una componente termogenica più abbondante e una secondaria di tipo biogenico. Se si considerano gli end member per il metano termogenico che sono stati calcolati precedentemente, quest'ultimo può essere identificato come un gas termogenico associato a condensati, se non addirittura ricadente nel campo dei dry gas. Le analisi degli oli, al contrario, hanno evidenziato in modo più approfondito quelle che sono le loro caratteristiche, secondo uno schema che li vede generati a partire da rocce sorgente simili e in condizioni analoghe in tutto il bacino. Nonostante per i campioni che sono stati maggiormente esposti ad alterazioni legate alle dinamiche dei vulcani di fango siano presenti chiare evidenze di processi di biodegradazione

in atto, è stato possibile collezionare campioni con profili molecolari integri che hanno permesso di minimizzare il livello di incertezza in quelli più alterati. Gli oli contengono prevalentemente materia organica di origine marina, con un contributo secondario di provenienza continentale, che si è depositata in facies argillose di età terziaria in un ambiente di piattaforma influenzato da apporti deltizi e in condizioni di scarso contenuto di ossigeno. All'interno del South Caspian Basin le principali successioni che corrispondono a tali caratteristiche sono quelle rappresentate dalla Maykop-Diatom Suite. I livelli di maturità determinati dalle analisi molecolari hanno evidenziato la collocazione dei campioni all'interno delle fasi iniziali della finestra olio, sebbene alcuni elementi lascino ipotizzare un livello di maturità leggermente più alto e ricadente nella fase di generazione principale. Si è potuto osservare che i campioni della penisola del Cheleken, appartenenti all'*assessment unit* dell'Apsheron-Pribalkan zone, hanno una maturità di poco inferiore a tutti gli altri, collocati invece all'interno della Gograndagh-Okarem zone. Tale evidenza descriverebbe differenti tempistiche nell'instaurarsi delle condizioni necessarie per la generazione degli oli all'interno delle diverse aree del Turkmenistan occidentale, oltre che profondità diverse per le *source rocks* coinvolte. È possibile inoltre ipotizzare la presenza di diverse zone sorgente per gli oli all'interno della stessa area. Le analisi effettuate sui due campioni del Boe Dagh mostrano un diverso livello di maturità per l'olio della bomba di sabbia rispetto a pozzo nel Boe Dagh, il che potrebbe indicare che il vulcano attinge a un *reservoir* diverso che è stato riempito da oli generati da rocce madri a diverse profondità o da differenti fasi di espulsione dalla stessa *source*. Considerando i dati di maturità sia dei gas che degli oli, le stime delle temperature di generazione di questi ultimi sono molto inferiori a quelle necessarie per ottenere il gas descritto sulla base dei valori calcolati di $\delta^{13}\text{C}$ per l'end member termogenico. Pertanto, all'interno del bacino del Turkmenistan occidentale si può descrivere un sistema di generazione degli idrocarburi che coinvolge differenti *source rocks* per i gas e per gli oli. I gas sono formati da una miscela di gas termogenico e biogenico; il primo vista la sua elevata maturità, potrebbe essere attribuito alle successioni di età creatacea, o comunque mesozoica, che si trovano al di sotto della Maykop Formation oligo-miocenica, il secondo è generato dalla materia organica contenuta all'interno dei *reservoirs* pliocenici e delle successioni quaternarie. Gli oli, invece, sono tutti associabili ai livelli produttivi che caratterizzano la Maykop-Diatom Suite nel bacino del Mar Caspio meridionale, i quali a seconda dell'area interessata sono entrati in finestra olio in tempi differenti. L'elevata compartimentazione descritta per i *reservoirs* dell'area sarebbe all'origine del ritrovamento all'interno dello stesso

sito di emissione di oli con livelli di maturità diversi. Resta da attribuire con certezza se queste differenze sono ascrivibili a due *source rocks* o a fasi di espulsione differenti.

Questa prima indagine sulle emissioni spontanee nel Turkmenistan occidentale, seppur preliminare, ha permesso di ottenere alcuni risultati di rilievo, consentendo di risolvere alcuni interrogativi di cui non è stata trovata una esauriente risposta in letteratura ed trovando conferma per alcune ipotesi legate alle rocce madri degli idrocarburi. Tuttavia alcuni aspetti rimangono ancora poco chiari e necessitano di ulteriori chiarimenti. Per una accurata determinazione dei livelli sorgente del sedimento emesso dai vulcani di fango è necessario un più esteso campionamento delle mud breccie, nonché una datazione accurata grazie a microfossili o pollini. Ricerche intensive che si focalizzino su una struttura, o un gruppo di strutture simili quali per esempio i *crater lakes* della penisola del Cheleken, consentirebbero di approfondire notevolmente le conoscenze su ciascuna di esse, nonché sul peculiare sistema di risalita ed emissione in questa zona. La migrazione dei diversi componenti idrocarburi dalle zone profonde verso la superficie attraverso le discontinuità tettoniche e i vulcani di fango vede l'emissione in superficie di elementi con caratteristiche differenti, la cui analisi approfondita richiede un maggior numero di campioni, sia di gas che di olio, per ciascun sito. Solo in questo modo si può discriminare con certezza quali siano, se presenti, le differenti zone sorgente degli idrocarburi e quali siano le loro caratteristiche specifiche nel dettaglio.

Capitolo VI

Conclusioni generali

I vulcani di fango sono strutture legate alla risalita ed emissione in superficie di fluidi profondi, generalmente acque saline e idrocarburi, in associazione a sedimenti inconsolidati. La presenza simultanea di vulcani di fango e zone di accumulo di idrocarburi è stata ampiamente documentata, rendendo tali strutture un utile strumento nel quadro delle indagini per la valutazione del potenziale di sfruttamento dei giacimenti.

Il presente lavoro di tesi è stato focalizzato sullo studio dei processi connessi alla migrazione dei fluidi profondi e sulla formazione dei vulcani di fango in alcuni contesti rappresentativi, quali il Golfo di Squillace (Arco Calabro, Mar Ionio, Italia), l'Appennino Settentrionale e il Turkmenistan Occidentale. È stata dedicata una particolare attenzione agli idrocarburi associati alle emissioni, al fine di determinare le caratteristiche delle differenti componenti del sistema petrolifero e degli idrocarburi stessi.

Le principali conclusioni ottenute in questo lavoro sono le seguenti:

- 1) Gli importanti spessori sedimentari ricoprono in tutte le aree indagate un ruolo cruciale per la creazione delle condizioni necessarie alla sovrappressione dei fluidi interstiziali profondi e sono costituiti dalle Unità Liguri in Appennino settentrionale, dai sedimenti cenozoici in Turkmenistan e da quelli pliocenico-quadernari nel Golfo di Squillace. La velocità di sedimentazione (Turkmenistan) o di messa in posto (Appennino settentrionale) è fondamentale per la mancata espulsione dei fluidi interstiziali presenti negli intervalli sepolti. Questi fluidi sono in origine acque connate che contribuiscono insieme agli idrocarburi, generati nelle fasi termiche successive, alla formazione delle strutture legate alla migrazione, quali i vulcani di fango.
- 2) Le faglie estensionali esercitano un ruolo fondamentale per il controllo della emissione dei fluidi profondi e per lo sviluppo delle strutture associate. Nel Golfo di Squillace un ruolo chiave è ricoperto dai sistemi di faglie estensionali profonde che sono ben visualizzabili nelle linee CROP (Figura 3.5), e che contribuiscono al differente accumulo di sedimenti nelle varie aree del bacino, inducendo la risalita di fluidi in direzione *up-dip* lungo strato, a partire dalle zone in cui si riscontrano gli spessori

maggiori di unità plio-pleistoceniche. Nell'Arco Calabro le faglie estensionali sono il mezzo principale attraverso cui i fluidi migrano verso gli orizzonti più superficiali, poiché ne sfruttano le zone di debolezza strutturale. Si osserva un confinamento laterale esercitato dai lineamenti tettonici sul fango in movimento verso la superficie sino, in taluni casi, alla deformazione del fondo mare e alla formazione di vulcani di fango (Figure 3.9 e 3.10).

La presenza di faglie ad alto angolo, sia normali che trascorrenti, è responsabile della localizzazione delle emissioni in aree specifiche anche negli altri contesti analizzati. In Turkmenistan l'osservazione sul terreno delle strutture legate alla migrazione e l'analisi delle immagini satellitari hanno permesso di individuare le zone di emissione principali proprio in corrispondenza di una o più faglie. Ciò risulta particolarmente evidente per i vulcani di fango della penisola del Cheleken dove, per esempio, i punti di emissione degli idrocarburi visibili sulla superficie dello specchio d'acqua del Porsukul sono allineati lungo il suo asse principale (Figura 5.8), e fanno ipotizzare la presenza di una discontinuità non visibile in affioramento. Un altro esempio in cui è certa l'associazione tra faglie ed emissioni è rappresentato dai dicchi di arenaria del Boe Dagh (Figura 5.11c) che mostrano un andamento ben definito e lineare. Nei siti di emissione in Appennino Settentrionale è stato dedotto che la migrazione e l'emissione dei fluidi in superficie avviene in conseguenza del dreno costituito da faglie normali recenti che dissecano le successioni della copertura ligure sino alla zona di accumulo in profondità (Figura 4.15), benché queste non siano visibili in affioramento a causa della copertura superficiale.

- 3) I fluidi in movimento sono costituiti prevalentemente dall'acqua interstiziale contenuta nei sedimenti al momento della deposizione, che grazie agli alti tassi di accumulo (sino a 4 km/My in Turkmenistan) e al ricoprimento con le successioni impermeabili non è stata espulsa del tutto durante le fasi diagenetiche. L'analisi chimica delle acque emesse dai vulcani di fango ha permesso di determinare la loro origine e le modificazioni subite durante la migrazione. Sia in Turkmenistan (Boe Dagh) che in Appennino Settentrionale (Salsomaggiore) alcune delle acque saline campionate possono essere interpretate come rappresentative di quelle contenute all'interno dei *reservoir* e che, dopo i processi di migrazione, alimentano le emissioni in superficie. Dalle analisi è emerso che queste acque sono il risultato dei processi diagenetici legati all'aumento di profondità e temperatura, responsabili in linea generale del significativo aumento di salinità. Uno degli aspetti più evidenti, oltre al forte aumento

nelle abbondanze degli ioni in soluzione, è la successiva modificazione del chimismo durante la migrazione, che dipende sia dalle interazioni con la fase solida attraversata che dall'influenza dei processi microbici, che sfruttando gli idrocarburi presenti possono modificare i contenuti degli ioni HCO_3^- e SO_4^{2-} . L'analisi di questa tipologia di acque in alcuni apparati di emissione nel Turkmenistan ha permesso di evidenziare come i vulcani di fango più grandi siano in grado di portare in superficie le acque di giacimento senza che queste subiscano modifiche significative durante la risalita, fornendo così una caratterizzazione del sistema profondo che li alimenta. Gli apparati di emissione nella penisola del Cheleken in Turkmenistan si sono evoluti a partire dall'acqua marina interstiziale presente al momento della deposizione delle successioni plioceniche e, forse, con un contributo più profondo delle unità oligomioceniche che costituiscono le rocce madri degli idrocarburi.

I vulcani di fango dell'Appennino sono alimentati dalle acque di giacimento originatesi nelle successioni di avanfossa miocenica.

Dall'analisi chimica delle acque di entrambe le regioni si può osservare un insieme di cambiamenti composizionali avvenuti durante la risalita dal reservoir profondo sino alla superficie. Tali acque sono state parzialmente modificate grazie a un processo definito come osmosi inversa o filtrazione di membrana dovuto alla presenza di sedimenti fini attraversati durante la migrazione. Le acque emesse dai vulcani di fango dell'Appennino attraversano notevoli spessori di successioni argillose (Unità Liguri), che favoriscono questo tipo di processo e possono rallentare o inibire in passaggio di anioni come ad esempio il cloro e il calcio. Queste acque presentano una salinità decisamente minore rispetto a quella misurata all'interno del reservoir miocenico, di cui le acque di Salsomaggiore costituiscono un sistema di riferimento utile per tutti i contesti analizzati nell'area appenninica.

Nei vulcani di fango della penisola del Cheleken, dove le acque attraversano spessori variabili della successione sedimentaria a causa della diversa posizione delle emissioni all'interno alla struttura anticlinalica presente, si notano alcune differenze in funzione anche della variabilità degli interstrati pelitici attraversati. Si possono osservare quindi variazioni di salinità per cui acque più salate sembrano aver subito solo un parziale cambiamento rispetto alle condizioni originarie all'interno del giacimento.

- 4) La migrazione delle acque saline verso la superficie può includere quantità variabili dei sedimenti attraversati, che sono responsabili per la costruzione degli edifici dei vulcani di fango in superficie. A seconda delle litologie attraversate, questi sono

argillosi (Appennino settentrionale) o siltoso/sabbiosi (Turkmenistan) con una quantità variabile di breccie al loro interno. Nel caso di strutture particolarmente grandi e in occasione di eventi di tipo parossistico si può avere l'espulsione in superficie di blocchi provenienti dalle zone di alimentazione più profonde del vulcano di fango, coinvolte solo in occasione di eventi di questo tipo. Un esempio di tale fenomeno è descritto per il vulcano dell'Alakul (Turkmenistan), in cui è documentata l'espulsione di blocchi calcarei appartenenti alle successioni del Mesozoico medio-superiore situate a una profondità stimata di 7-9 km. L'analisi biostratigrafica dei sedimenti emessi dai vulcani è stata utilizzata per determinare gli orizzonti stratigrafici che contribuiscono alla formazione del fango. Nel sito di Nirano (Appennino) le associazioni a nannoplancton calcareo e foraminiferi indicano una prevalenza di sedimenti pliocenici. Grazie alla biostratigrafia a nannoplancton calcareo sono inoltre state implementate le informazioni sui contributi relativi delle diverse unità attraversate durante la risalita nei siti di Torre e Rivalta. Qui è dominante una componente di età paleocenica/eocenica. Unità di questa età costituiscono i flysch terziari della copertura ligure attraversati dalla risalita dei fluidi, e che possono ospitare zone di accumulo secondarie, come peraltro già documentato con la perforazione di pozzi poco profondi nei decenni passati.

Questo tipo di analisi non è stata possibile in Turkmenistan in quanto le poche forme rilevate presentano un elevato grado di ricristallizzazione che ne rende arduo il riconoscimento.

- 5) Le analisi effettuate sugli idrocarburi emessi dai vulcani di fango dell'Appennino Settentrionale e del Turkmenistan hanno permesso di ricavare importanti informazioni circa le possibili rocce madri e le alterazioni che hanno subito durante le diverse fasi di migrazione e accumulo.

Il gas emesso dai vulcani di fango appenninici è contenuto nei reservoirs presenti all'interno delle successioni mioceniche ed è costituito quasi esclusivamente da metano termogenico che mostra una leggera diminuzione nel grado di maturità spostandosi dai siti occidentali di Torre e Rivalta a quello orientale di Nirano. Le caratteristiche isotopiche del metano individuano una roccia madre a profondità superiori a circa 4 km.

L'elevata alterazione e la scarsa quantità degli oli emessi dai vulcani di fango non hanno permesso un'accurata determinazione delle loro caratteristiche, che tuttavia sembrano essere simili a quelle degli oli poco alterati campionati nel reservoir di

Salsomaggiore. Questi ultimi sono generati da rocce madri argillose marine in cui sono presenti apporti di materia organica terrigena e mostrano un basso grado di maturità correlabile anche in questo caso con la profondità, al tempo della formazione, di circa 4 km. I risultati ricavati dalle analisi effettuate sugli idrocarburi permettono di ipotizzare che la generazione dell'olio sia iniziata precocemente, a seguito della fase di subsidenza tettonica e riempimento dell'avanfossa durante il Burdigaliano. Ciò avviene a una profondità minore rispetto a quanto osservabile nel presente assetto strutturale delle unità terziarie, alle spalle dell'anticlinale di Salsomaggiore, attualmente sepolte da uno spessore maggiore delle unità liguri che si sono messe in posto nelle fasi di avanzamento successive al Langhiano-Serravalliano.

Tali osservazioni permettono di ipotizzare la presenza di diverse fasi di generazione e migrazione nel corso del tempo, a partire dai momenti di generazione iniziali che sono iniziati con le fasi deformative dell'avanfossa terziaria e con la progressiva migrazione della coltre ligure. Pertanto, in base alle conoscenze attualmente possedute, la possibile zona di origine degli idrocarburi emessi dai vulcani di fango Appenninici e di quelli presenti a Salsomaggiore potrebbe collocarsi nelle successioni anossiche del Cretaceo.

Durante la migrazione e l'accumulo nei reservoirs che sono stati studiati nei siti di emissione superficiale, gli oli e i gas hanno subito una importante degradazione sia per la loro interazione con le acque saline associate, che ha dato luogo a processi di water washing, che per l'attività metabolica delle comunità microbiche presenti. Le colture batteriche effettuate sui campioni di acqua hanno individuato la presenza batteri solforiduttori la cui temperatura di sviluppo ottimale è di 37°C; sulla base di questo dato e del lungo tempo necessario ad ottenere l'elevata biodegradazione degli oli esaminati, è stata ipotizzata la presenza di un reservoir principale alla profondità di circa 1 km in tutti i siti indagati nell'Appennino Settentrionale. La presenza delle medesime comunità di SRB nei vulcani della fascia pedecollinare è indice di una notevole similarità nelle caratteristiche degli apparati di emissione e dei sistemi di migrazione e accumulo in profondità che li alimentano.

Gli idrocarburi campionati in Turkmenistan sono meno biodegradati rispetto a quelli appenninici, permettono quindi una più efficace determinazione delle loro caratteristiche, che risultano simili in tutto il bacino considerato. I due campioni di gas hanno evidenziato importanti fenomeni di miscelamento tra metano biogenico e termogenico, a testimonianza dell'attiva generazione di gas anche nei livelli più

superficiali della successione sedimentaria. La frazione termogenica è la dominante ed è formata da metano molto maturo le cui rocce madri state potrebbero essere individuate all'interno delle successioni mesozoiche in profondità. Le source rocks responsabili per la generazione degli oli sono le facies marine della Maykop-Diatom Suite, come documentato in tutto il South Caspian Basin. Il grado di maturità degli oli corrisponde alle fasi iniziali della generazione, sebbene alcuni elementi suggeriscano una maturità leggermente maggiore per il campione del Boe Dagh R (sabbie eiettate contenenti olio) rispetto al Boe Dagh. Ciò permette di formulare l'ipotesi che i diversi compartimenti che costituiscono i giacimenti sono stati alimentati durante fasi di generazione e migrazione differenti, portando a una variabilità delle caratteristiche degli idrocarburi presenti all'interno di una stessa area. È stata individuata una minore maturità per i campioni della penisola del Cheleken, fatto che evidenzia differenti tempistiche nella generazione degli oli all'interno del bacino del Turkmenistan occidentale, che sono legate alle varie fasi deformative che hanno portato all'instaurarsi delle condizioni necessarie alla catagenesi.

Le differenti maturità determinate per i gas e gli oli sono indice di un sistema di generazione più ampio e complesso rispetto a quanto determinato nell'Appennino Settentrionale, nel quale si ha il contributo di diverse rocce madri all'interno della più spessa successione sedimentaria. L'emissione contestuale di componenti idrocarburiche con differenti caratteristiche da uno stesso sito mostra la presenza di un sistema complesso di generazione e migrazione, nel quale i fluidi possono subire differenti processi di alterazione e possono accumularsi in aree limitrofe senza che si miscelino, a causa dell'elevata compartimentazione dei giacimenti.

- 6) Durante questo lavoro di dottorato sono state sviluppate le fasi preliminari per l'applicazione di un modello matematico allo studio della migrazione dei fluidi in un sito campione in Appennino Settentrionale. Le prime simulazioni effettuate hanno permesso di approfondire alcuni aspetti legati alle dinamiche di migrazione dei fluidi coinvolti a partire dal reservoir sino alla superficie. Si può osservare il ruolo svolto dalla permeabilità delle successioni Epiliguri nel controllo delle dinamiche dei parametri esaminati. Questo è un fattore principale da considerare per la giusta impostazione delle condizioni al contorno e durante l'analisi dei risultati delle simulazioni, in particolar modo per quanto riguarda il tempo impiegato dai fluidi per percorrere il tragitto dal giacimento alla superficie. L'utilizzo del modello nei contesti indagati ha rivelato le sue potenzialità, non solo per la conferma di quanto dedotto

dall'osservazione dei sistemi studiati e per la validazione delle ipotesi formulate, ma anche per lo sviluppo in futuro di scenari sempre più complessi volti alla definizione più accurata di tutte le variabili in gioco.

I risultati ottenuti grazie al lavoro svolto per questa tesi di dottorato hanno permesso di apportare nuovi contributi alla comprensione del fenomeno della migrazione dei fluidi profondi, dal loro accumulo in profondità sino all'emissione in superficie. In particolare le indagini basate sulla stretta associazione tra i vulcani di fango e l'emissione di idrocarburi in Appennino Settentrionale hanno permesso di sviluppare alcune nuove considerazioni sulle caratteristiche del sistema petrolifero, fornendo nuove prove a supporto di una differente zona di generazione rispetto a quanto ritenuto fino ad ora. L'attività di ricerca condotta si è concentrata su alcuni siti rappresentativi della fascia pedecollinare; per una migliore e più accurata caratterizzazione del sistema sarà in futuro necessaria una correlazione anche con le zone di emissione nelle aree bolognese, piacentina e romagnola. L'alterazione a cui sono soggetti gli idrocarburi emessi dai vulcani di fango ne rende difficile e incerta l'interpretazione, pertanto è opportuno un ulteriore campionamento dei siti già considerati, mirato all'acquisizione di nuovi dati che potrebbero fornire le prove decisive di quanto affermato in questo studio.

Le indagini preliminari effettuate sulle emissioni in Turkmenistan si sono rivelate fondamentali per comprendere la complessità e la varietà dei sistemi di emissione spontanea nell'area. I siti indagati in questa fase sono stati selezionati in base alla loro importanza nel contesto delle diverse aree in cui si collocano e alle condizioni logistiche del Paese; sfortunatamente per quest'ultimo motivo non si è potuto accedere ai vulcani di fango più meridionali, ugualmente importanti, e nei quali sarebbe fondamentale condurre lo stesso tipo di attività. Sarà sicuramente proficua una ulteriore campagna di rilevamento e campionamento nei siti che sono emersi da questo studio come essenziali per comprendere le caratteristiche delle differenti tipologie di emissione, anche in relazione al sistema petrolifero associato, di cui questo studio ha determinato alcuni elementi distintivi fondamentali.

Le fasi preliminari nell'applicazione del modello matematico hanno fornito importanti evidenze circa la sua grande potenzialità nel contribuire alla piena comprensione delle dinamiche di migrazione in profondità. Il suo perfezionamento verrà effettuato sino ad ottenere uno scenario complesso in più dimensioni.

Bibliografia

- Abdullayev N.R., 2000. Seismic stratigraphy of the Upper Pliocene and Quaternary deposits in the South Caspian Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 28, 207-226
- Abrams M.A., Narimanov A.A., 1997. Geochemical evaluation of hydrocarbons and their potential surces in the western South Caspian depression, Republic of Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology* 14, 451-468.
- Accaino F., Bratus A., Conti S., Fontana D., Tinivella U., 2007. Fluid seepage in mud volcanoes of the northern Apennines: An integrated geophysical and geological study. *Journal of Applied Geophysics* 63, 90-101.
- Alavi M., 1991. Sedimentary and Structural Characteristics of the Paleo-Tethys Remnants in Northeastern Iran. *Geological Society of America Bulletin* 103, 983.
- Alizade A.A., Akhmedov G.A., Akhmedov A.M., Aliev A.K., Zeinalov M.M., 1966. *Geology of the oil and gas fields of Azerbaijan*. Moscow, Nauka, 392 p. (in Russo).
- Allen M.B., Vincent S.J., Alsop G.I., Ismail-zadeh A., Flecker R., 2003. Late Cenozoic deformation in the South Caspian region: effects of a rigid basement block within a collision zone. *Tectonophysics* 366, 223-239.
- Amodio-Morelli L., Bonardi G., Colonna V., Dietrich D., Giunta G., Ippolito F., Liguori V., Lorenzoni S., Paglionico A., Perrone V., Piccarreta G., Russo M., Scandone P., Zanetti-Lorenzoni E., Zuppetta A., 1976. L'Arco Calabro-Peloritano nell'orogene appenninico-maghrebide. *Memorie Società Geologica Italiana* 17, 1-60.
- Andrusov N.I., 1923. The Apsheron stage. *Tr. Geolkoma, Nov. Ser.*, 110, 1-294 (in russo).
- Annells R.N., Arthurton R.S., Basley R.A., Davies R.G., 1975. Explanatory text of the Qazzvin and Rasht quadrangles map. Tehran, Geological Survey of Iran, Reports E3 and E4, 94 p.
- Artoni A., Capozzi R., Lorenzini S., Oppo D., Polonia A., Torelli L., 2009. Active tectonics and mud diapirism in the Gulf of Squillace (Crotone Basin, Calabrian Arc, Italy). *Geophysical Research Abstracts*, EGU General Assembly 2009 11, EGU2009-3140.

- Artoni, A., Torelli L., Capozzi R., Polonia A., Lorenzini S., Oppo D., CALARC GROUP, 2008. The Apenninic-Maghrebian prism of Inner Calabrian Arc as imaged by subsurface data in the Squillace embayment (Calabria, Southern Italy). *Rendiconti Online della Società Geologica Italiana* 3, 38-39.
- Bao J.P., Zhu C.S., 2010. The effects of biodegradation on biomarker maturity indicators in sequentially biodegraded oils from Liaohe Basin, China. *Science China Ser. D-Earth Science* 52(Supp. I), 42-50.
- Baylis S.A., Cawley S.J., Clayton C.J., Savell M.A., 1997. The origin of unusual gas seeps from onshore Papua New Guinea. *Marine Geology* 137, 109-120.
- Barber A.J., Tjokrosapoetro S., Charlton T.R., 1986. Mud volcanoes, shale diapirs, wrench faults and melanges in accretionary complexes, eastern Indonesia. *AAPG Bulletin* 70, 1729–1741.
- Barone A., Fabbri A., Rossi S., Sartori R., 1982. Geological structure and evolution of the marine areas adjacent to Calabrian Arc. *Earth Evolution Science* 3, 207-221.
- Berberian M., 1983. The southern Caspian: a compressional depression floored by a trapped, modified oceanic crust. *Canadian Journal of Earth Sciences* 20, 163–183.
- Bernard B.B., Brooks J.M., Sackett W.M., 1978. Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research* 83, 4053-4061.
- Bertacchini M., Giusti C., Marchetti M., Panizza M., Pellegrini M., (Eds.), 1999. *I beni geologici della Provincia di Modena*. Artioli Editore, Modena, 104 pp.
- Bonardi G., Cavazza W., Perrone V., Rossi S., 2001. Calabria-Peloritani terrane and northern Ionian Sea. In: G.B. Vai & I.P. Martini (Eds.) *Anatomy of a Mountain: the Apennines and adjacent Mediterranean Basins*. Kluwer Academic Publisher, London, 287 - 306.
- Bonini M., 2009. Mud volcano eruptions and earthquakes in the Northern Apennines and Sicily, Italy. *Tectonophysics* 474, 723-735.
- Bonini M., 2008. Elliptical mud volcano caldera as stress indicator in an active compressional setting (Nirano, Pede-Apennine margin, northern Italy). *Geology* 36, 131-134.

- Bonini M., 2007. Interrelations of mud volcanism, fluid venting, and thrust-anticline folding: Examples from the external northern Apennines (Emilia- Romagna, Italy). *Journal of Geophysical Research* 112, B08413, 21 pp.
- Borgia G.C., Elmi C., Martelli, G., 1986. Hydrocarbons in the Tuscan–Emilian Apennines: origin and characters of mineralization. *Memorie Società Geologica Italiana* 31, 255–266.
- Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C., Frappe S.K., 2011. Salt Waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): Origin and Evolution. *Aquatic Geochemistry* 17, 71-108.
- Brown K.M., 1990. The Nature and Hydrogeologic Significance of Mud Diapirs and Diatremes for Accretionary Systems. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 95, 8969-8982.
- Brown K.M., Saffer D.M., Bekins B.A., 2001. Smectite diagenesis, pore-water freshening, and fluid flow at the toe of the Nankai wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 194, 97-109.
- Brunet M.F., Korotaev M.V., Ershov A.V., Nikishin A.M., 2003. The South Caspian Basin: a review of its evolution from subsidence modeling. *Sedimentary Geology* 156, 119-148.
- Burgan A.M., Ali C.A., 2010. An assessment of paleodepositional environment and maturity of organic matter in sediments of the Setap Shale and Belait formations in West Sabah, East Malaysia by organic geochemical methods. *Chinese Journal of Geochemistry* 29, 42-52.
- Butyakovsky L., Chilingar G.V., Aminzadeh F., 2001. *Petroleum Geology of the South Caspian Basin*. Gulf Professional Publishing.
- Camerlenghi A, Pini G.A., 2009. Mud volcanoes, olistostromes and Argille scagliose in the Mediterranean Region. *Sedimentology* 56, 319-365.
- Capozzi R., Artoni A., Torelli L., Lorenzini S., Oppo D., Mussoni P., submitted. Neogene to Quaternary tectonics and mud diapirism in the Gulf of Squillace (Crotone-Spartivento Basin, Calabrian Arc, Italy). Submitted to *Marine and Petroleum Geology*.
- Capozzi R., Picotti V., 2010. Spontaneous fluid emissions in the Northern Apennines: geochemistry, structures and implications for the petroleum system. In: Geoffrey G.P.,

- Craig J., Needham T., Scott R. (Eds.). *Hydrocarbons in Contractional Belts*. Geological Society, London, Special Publications 348, 115-135.
- Capozzi R., Picotti, V., 2002. Fluid migration and origin of a mud volcano in the Northern Apennines (Italy): the role of deeply rooted normal faults. *Terra Nova* 14, 363–370.
- Capozzi R., Menato V., Rabbi E., 1994. Manifestazioni superficiali di fluidi ed evoluzione tettonica recente del margine Appenninico Emiliano-Romagnolo: indagine preliminare. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra* 1, 247–254.
- Castaldini D., 2008. Maps and multimedia tool for the environmental tourism in protected areas of the Modena Apennines (northern Italy). *GeoJournal of Tourism and Geosites* 1, 13–33.
- Castaldini D., Valdati J., Ilies D.C., Chiriac C., 2005. Geo-turist map of the natural reserve of Salse di Nirano (Modena Apennines, Northern Italy). *Il Quaternario, Special Volume* 18, 245-255.
- Cavazza W., Blenkinsop J., DeCelles P., Patterson R.T., Reinhardt E., 1997. Stratigrafia e sedimentologia della sequenza sedimentaria oligocenico-quadernaria del bacino calabro-ionico. *Bollettino della Società Geologica Italiana* 116, 51-77.
- Cello G., Ivernizzi C., Mazzoli S., 1996. Structural signature of tectonic processes in the Calabrian Arc, southern Italy; evidence from the oceanic-derived Diamante-Terranova Unit. *Tectonics* 15, 187-200.
- Cello G., Guerra I., Tortorici L., Turco E., 1982. Geometry of the neotectonic stress field in southern Italy. *Journal of Structural Geology* 4, 385-393.
- Cenciarini M., Gabbianelli G., Capozzi R., Tramontana M., 2008. Evoluzione tardo-quadernaria della piattaforma continentale calabro-ionica compresa tra Capo Colonne e Capo Spartivento. *Rendiconti Online della Società Geologica Italiana* 3, 206.
- Cernobori L., Hirn A., McBride J.H., Nicolich R., Petronio L., Romanelli M., STREAMERS/PROFILES Working Groups, 1996. Crustal image of the Ionian basin and its Calabrian margins. *Tectonophysics* 264, 175-189.

- Chamot-Rooke N., Rangin C., Le Pichon X., Dotmed Working Group., 2005. DOTMED: A synthesis of deep marine data in Eastern Mediterranean. *Memoir de la Société Géologique de France* 177, 1-64
- Chiarabba C., et al. ,2005. A new view of Italian seismicity using 20 years of instrumental recording, *Tectonophysics* 395, 251-268.
- Chung H.M., Gormly J.R., Squires R.M., 1988. Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. *Chemical Geology* 71, 97-103.
- Cifelli F., Mattei M, Rossetti F., 2007. Tectonic evolution of arcuate mountain belts on top of a retreating subduction slab: The example of the Calabrian Arc. *Journal of Geophysical Research* 112, B09101, doi:10.1029/2006JB004848.
- Clark I.D., Fritz P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, New York.
- Colizza E., Cuppari A., Fanucci F., Morelli D., Fonda G., Melis R., Accettella D., Wardel N., 2008. Morfostrutture e processi sedimentari nei fondali dell'area compresa fra Punta Stilo e Capo Rizzuto (Calabria Ionica), zona a potenziale rischio geoambientale. *Rendiconti Online della Società Geologica Italiana* 3, 248.
- Collins A.G., 1975. *Geochemistry of oilfield waters*. Development in petroleum science 1, Elsevier, Amsterdam, pp. 496.
- Cooper C., 2001. Mud volcanoes of Azerbaijan visualized using 3D seismic depth cubes: the importance of overpressured fluid and gas instead of non extant diapirs. In: *Abstract Volume of Subsurface Sediment Mobilization Conference*, 10–13 September, Ghent, Belgium, p. 71.
- Coplen T.B., Hanshaw B.B., 1973. Ultrafiltration by a compacted clay membrane–I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 2295–2310.
- D' Agostino N., Selvaggi G., 2004. Crustal motion along the Eurasia-Nubia plate boundary in the Calabrian Arc and Sicily and active extension in the Messina Straits from GPS measurements. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 109, B11, B11402.
- Daniels F., Alberty R.A., 1966. *Physical chemistry*. New York, John Wiley and Sons, Inc.

- Davies R., Jones C.R., Amzepour B., Clark G.C., 1972. *Geology of Masuleh Sheet, D3*. Geological Survey of Iran, Tehran, pp. 198.
- Davies R.J., Manga M., Tingay M., Lusianga S., Swarbrick R., 2010. Sawolo et al (2009) the Lusi mud volcano controversy: Was it caused by drilling?. *Marine and Petroleum Geology* 27, 1651-1657.
- Davies R.J., Brumm M., Manga M., Rubiandini R., Swarbrick R., Tingay M., 2008. The East Java mud volcano (2006 to present): An earthquake or drilling trigger?. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 627-638.
- Davies R.J., Swarbrick R.E., Evans R.J., Huuse M., 2007. Birth of a mud volcano: East Java, 26 May 2006. *GSA Today* 17, 4-9.
- deGroot-Hedlin C., Constable S., 1990. Occam's inversion to generate smooth, two-dimensional models from magnetotelluric data. *Geophysics* 55, 1613-1624.
- Del Ben A., Barnaba C., Taboga A., 2008. Strike-slip systems as the main tectonic features in the Plio-Quaternary kinematics of the Calabrian Arc. *Marine Geophysical Research* 29, 1-12.
- Demir I., 1988. Studies of smectite membrane behavior: electrokinetic, osmotic and isotopic fractionation processes at elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 727-737.
- Deville E., Battani A., Griboulard R., Guerlais S.H., Herbin J.P., Houzay J.P., Muller C., Prinzhofer A., 2003. Mud volcanism origin and processes. New insights from Trinidad and the Barbados Prism. In: Van Rensbergen P., Hillis R.R., Maltman A.J., Morley C. (Eds.), *Special publication of the Geological Society (London) on Surface Sediment Mobilization*, vol. 216, pp. 475–490.
- Devlin W.J., Cogswell J.M., Gaskins G.M., Isaksen G.H., Pitcher D.M., Puis D.P., Stanley K.O., Wall J.R.T., 1999. South Caspian Basin: Young, cool, and full of promise. *GSA Today* 9, 1–9.
- Difan H., Jinchao L., Daijang Z., 1990. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. In: Durand B., Behar F. (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, 521-529.

- Dimitrov L.I., 2002. Mud volcanoes - the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Science Reviews* 59, 49-76.
- Dogliani C., Merlini S., Cantarella G., 1999. Foredeep geometries at the front of the Apennines in the Ionian Sea (central Mediterranean). *Earth and Planetary Science Letters* 168, 243-254.
- Dvorov V.I., 1975. Thermal waters of the Cheleken and the geochemical features of their formation. Nauka, Moscow (In russo).
- Ekweozor C.M., Udo O.T., 1988. The oleananes: Origin, maturation and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins. In: Mattavelli L., Novelli L. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, p. 131-140.
- Elter P., Giglia G., Tongiorgi M., Trevisan L., 1975. Tensional and compressional areas in the recent (Tortonian to present) evolution of the Northern Apennines. *Bollettino di Geofisica Teorica e Applicata* 42, 3-18.
- Etiopie G., 2009. Natural emissions of methane from geological seepage in Europe. *Atmospheric Environment* 43, 1430-1443.
- Etiopie G., Feyzullayev A., Baciuc C.L., 2009. Terrestrial methane seeps and mud volcanoes: A global perspective of gas origin. *Marine and Petroleum Geology* 26, 333-344.
- Etiopie G., Martinelli G., Caracausi A., Italiano F., 2007. Methane seeps and mud volcanoes in Italy: gas origin, fractionation and emission to the atmosphere. *Geophysical Research Letters* 34, L14303.
- Etiopie G., Feyzullayev A., Baciuc C.L., Milkov A.V., 2004. Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan. *Geology* 32, 465-468.
- Evans R.J., Stewart S.A., Davies R.J., 2008. The structure and formation of mud volcano summit calderas. *Journal of the Geological Society of London* 165, 768-780.
- Eyer J., Psuey W., Hedberg J., Rhine J., Engekhart D., Kuliev K., Feyzullayev A., Mamedova D., 1995. South Caspian Basin Project Year 1—Stratigraphy and sedimentation. Volume 3: Columbia, South Carolina, University of South Carolina, Earth Sciences and Resources Institute, ESRI Technical Report 95-02-448, 27 p.

- Faccenna C., Piromallo C., Crespo-Blanc A., Jolivet L., Rossetti F., 2004. Lateral slab deformation and the origin of the western Mediterranean arcs. *Tectonics* 23, 1012-1033.
- Faccenna C., Becker T.W., Lucente F.P., Jolivet L., Rossetti F., 2001. History of subduction and back-arc extension in the Central Mediterranean. *Geophysical Journal International* 145, 809-820.
- Ferrari C., Vianello G., 1985. *Le saline dell'Emilia-Romagna*. Regione Emilia-Romagna, Bologna, 149 pp.
- Feyzullayev A.A., 2009. Maturity and Depth Occurrence of the Oil and Gas *Sources* in South Caspian Basin. *Search and Discovery Article #40413*.
- Feyzullayev A.A., Tagiyev M.F., Ismailova G.G., 2000. Hydrocarbon potential of the Maikop deposits of the Shmakha-Gobustan region (in Russian). *Journal of Azerbaijan Geology* 5, 110–119
- Feizullaev A.A., Movsumova U.A., 2001. On the Nature of Isotopically Heavy CO₂ in Gases of Mud Volcanoes of Azerbaijan. *Geol. Azerbaidzh.* 6, 96-105.
- Finetti I. (Ed.), 2005. *CROP Project: deep seismic exploration of the Central Mediterranean and Italy*. Atlases in Geoscience, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam.
- Fowler S.R., Mildenhall J., Zalova S., Riley G., Elsley G., Desplanques A., Guliyev F., 2000. Mud volcanoes and structural development on Shah Deniz. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 28, 189–206.
- Friedman G.M., Sanders J.E., Kopaska-Merkel D.C., 1992. *Principles of sedimentary deposits: stratigraphy and sedimentology*. Macmillan Publishing Company, New York.
- Frydl P.M., Sawlan J.J., Rastegar I., Sealy B.E., Smith- Rouch L.S., Walters C.C., Kuramshina N.S., Narimanov A.A., Ibragimov G.S., Javadova A.S., Kerimov A.K., Mustafayev Y.G., 1995. Geological and geochemical modeling of the northern part of the Baku Archipelago. *Joint SOCAR Mobil Study*, 125 p.
- Fusi N., Savini A., Corselli C., 2006. Evidence of mud diapirism and coral colonies in the Ionian Sea (Central Mediterranean) from high resolution chirp sonar survey. *Annals of Geophysics* 49, 751-765.

- Gagosian R.B., Volkman J.K., Nigrelli G.E., 1983. The use of sediment traps to determine sterol *sources* in coastal sediments off Peru. In: Bjorøy M. et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*, Wiley, Chichester, pp. 369-379.
- Gamberi F., Rovere M., 2010. Mud Diapirs, mud volcanoes and fluid flow in the rear of the Calabrian Arc Orogenic Wedge (southeastern Tyrrhenian sea). *Basin Research* 22, 452–464.
- Gardner J.M., 2001. Mud Volcanoes revealed and sampled on the Western Moroccan continental margin. *Geophysical Research Letters* 28, 339-342.
- Gasparini C., Iannaccone G., Scandone P., Scarpa R., 1982. Seismotectonics of the Calabrian arc. *Tectonophysics* 84, 267-286.
- Golonka J., 2004. Geodynamic evolution of the South Caspian Basin. AAPG Search and Discovery Article, AAPG Regional International Conference, Istanbul, Turkey, 2000.
- Granath J.W., Soofi K.A., Baganz O.W., Bagirov E., 2000. Gravity modeling and its implications to the tectonic of the South Caspian Basin: AAPG Inaugural Regional International Conference, 46-49.
- Grantham P.J., 1986. Sterane isomerization and moretane/hopanes ratios in crude oils derived from tertiary *source rocks*. *Organic Geochemistry* 12, 495–506.
- Grantham P.J., Wakefield L.L., 1988. Variation in sterane carbon number distribution of marine *source rock* derived oil through geological time. *Organic Geochemistry* 12, 61-74.
- Grantham P. J., Posthuma J., Baak, A., 1983. Triterpanes in a number of far-eastern crude oils. In: Bjroy, et al. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Wiley, New York, pp. 675–683.
- Graue K., 2000. Mud volcanoes in deepwater Nigeria. *Marine and Petroleum Geology* 17, 959-974.
- Gueguen E., Doglioni C., Fernandez M., 1998. On the post-25 Ma geodynamic evolution of the western Mediterranean. *Tectonophysics* 298, 259-269.
- Guliyev I.S., Huseynov D.A., Feizullayev A.A., 2004. Fluids of mud volcanoes in the Southern Caspian sedimentary basin: geochemistry and *sources* in light of new data on

- the carbon, hydrogen, and oxygen isotopic compositions. *Geochemistry International* 42, 688–695.
- Guliyev I., Tagiyev M., Feizullayev A., 2001. Geochemical Characteristics of Organic Matter from Maikop *Rocks* of Eastern Azerbaijan. *Lithology and Mineral Resources* 36, 280-285.
- Guliyev I., Feizullayev A., Tagiyev M., 1997. Isotopic-geochemical characteristics of organic matter (*source rocks*), oil and gas in the South-Caspian basin. In: Lerch I., Ali-Azdeh A., Guliyev I., Bagirov E., Nadirov R., Tagiyev M., Feizullayev A., South Caspian Basin: Stratigraphy, Geochemistry and Risk Analysis, Institute of Geology of Azerbaijan Academy of Sciences (Baku), pp. 90–152.
- Guliyev I.S., Feizullayev A.A., 1995. All about mud volcanoes. Baku: Institute of Geology of the Azerbaijan Academy of Sciences. 52 pp.
- Gürgey K., 2003. Correlation, alteration, and origin of hydrocarbons in the GCA, Bahar, and Gum Adasi fields, western South Caspian Basin: geochemical and multivariate statistical assessments. *Marine and Petroleum Geology* 20, 1119-1139.
- Gürgey K., 1999. Geochemical characteristics and thermal maturity of oils from the Thrace Basin (northwestern Turkey) and western Turkmenistan. *Journal of Petroleum Geology* 22, 167-189.
- Gvirtzman Z., Nur A., 2001. Residual topography, lithospheric structure and sunken slabs in the central Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters* 187, 117-130.
- Hanor J.S., 2001. Reactive transport involving rock-buffered fluids of varying salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3721-3732.
- Hanor J.S., 1996. Variations in Chloride as a driving force in siliciclastic diagenesis. In: *Siliciclastic Diagenesis and Fluid Flow: Concepts and Applications*, SEPM Special Publication n°55.
- Hanor, J.S., 1994. Origin of saline fluids in sedimentary basins. Geological Society London, Special Publications 78, 151-174.
- Hanor J.S., 1987. Origin and Migration of Subsurface Sedimentary Brines. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Course No. 21, pp.1–247.

- Henry P., Pichon X.L., Lallemand S., Foucher J.-P., Westbrook G. and Hobart M., 1990. Mud Volcano Field Seaward of the Barbados Accretionary Complex: A Deep-Towed Side Scan Sonar Survey. *Journal of Geophysical Research* 95, 8917-8929.
- Higgins G.E., Saunders J.B., 1974. Mud volcanoes - their nature and origin. In: *Contribution to the geology and paleobiology of the Caribbean and adjacent area*. V.d.N.G.z. 84, pp. 101-152, Basle.
- Horita J., 2005. Saline waters. In: Aggarwal P.K., Gat J.R., Froelich K.F.O. (Eds), *Isotopes In the Water Cycles. Past, Present, and Future of a Developing Science*. Springer, 271–288.
- Hovland M., Hill A., Stokes D., 1997. The structure and geomorphology of the Dashgil mud volcano, Azerbaijan. *Geomorphology* 21, 1-15.
- Hovland M., Judd A.G., 1988. Seabed Pockmarks and seepages. *Impact on Geology, Biology and the Marine Environment*. Graham and Trotman, pp. 293.
- Huguen C., Mascle J., Chaumillon E., Gribouard R., Kopf A., Woodside J., 2004. Structural setting and Tectonic control on Mud volcanoes: evidences from the Central and Eastern Mediterranean Ridge from geophysical data. *Marine Geology* 209, 245–263.
- Huseynov D.A., Guliyev I.S., 2004. Mud volcanic natural phenomena in the South Caspian Basin: geology, fluid dynamics and environmental impact. *Environmental Geology* 46, 1012-1023.
- Inan S., Namik Yalcin M., Guliev I.S., Kuliev K., Feizullayev A.A., 1997. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: an organic geochemical and basin modelling study. *Marine and Petroleum Geology* 14, 731– 762.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2001. In Houghton J.T. et al. (Eds.), *Climate change 2001: The scientific basis*: Cambridge, UK, Cambridge University Press, 881 p.
- Ivanov A.P., 1901. Ancient mud volcanoes in the Cheleken Island. *Dnevnik XI S'ezda Russkikh Estestvoispytatelei i Vrachei* 8, 65-68, (in russo).
- Ivanov M.K., Limonov A.F., Woodside J.M., 1998. Extensive deep fluid through the sea floor on the Crimean continental margin (Black Sea). In: Henriot J.-P., Mienert J. (Eds.),

- Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change. Geological Society, London, Special Publications 137, 195-213.
- Jackson J., Priestley K., Allen M., Berberian M., 2002. Active tectonics of the South Caspian Basin. *Geophysical Journal International* 148, 214-245.
- James A.T., Burns B.J., 1984. Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *AAPG Bulletin* 68, 957-960.
- Jenny S., Goes S., Giardini D., Kahle H.G., 2006. Seismic potential of Southern Italy. *Tectonophysics* 81-101.
- Jones W.R., Simmons D.M., 1996. A review of the stratigraphy of Eastern Paratethys (Oligocene-Holocene). *Bulletin of Natural History Museum, London (Geology)* 52, 25-49.
- Judd A.G., Hovland M., 2007. Seabed fluid flow. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 475.
- Judd A.G., Hovland M., Dimitrov L.I., García Gil S., Jukes V., 2002. The geological methane budget at Continental Margins and its influence on climate change. *Geofluids* 2, 109-126.
- Kalinko M., 1964. Mud volcanoes, reasons for their origin, development and fading. *VNIGRI* 40, 30-54 (in Russian).
- Katz B.J., Richards D., Long D., Lawrence W., 2000. A new look at the components of the petroleum system of the South Caspian Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 28, 161-182.
- Katz B.J., Narimanov A., Huseinzadeh R., 2002. Significance of microbial processes in gases of the South Caspian Basin. *Marine and Petroleum Geology* 19, 783-796.
- Keller G.V., Frischknecht F.C., 1966. Electrical methods in geophysical prospecting. Oxford, Pergamon Press Inc.
- Kharaka Y.K., Hanor J.S., 2007. Deep fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins. *Treatise in geochemistry*, Elsevier, pp. 499-540.

- Kharaka Y.K., Berry F.A.F., 1973. Simultaneous flow of water and solutes through geologic membranes. I. Experimental investigation. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 37, 2577-2603.
- Kholodov V.N., 2002. Mud Volcanoes, Their Distribution Regularities and Genesis: Communication 1. Mud Volcanic Provinces and Morphology of Mud Volcanoes. *Lithology and Mineral Resources* 37, 197-209.
- Kholodov V.N., 1987. Role of sand diapirism in the interpretation of mud volcano genesis. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye* 4, 12-27.
- Kireeva L., Babayan D., 1985. Genetic analysis of oil and gas accumulations of Middle Pliocene deposits of southwestern Turkmenistan. *Geologiya e naftegazonosnost Turkmenistana*, Ylym Publisher House, Ashgabat, Turkmenistan (In russo).
- Knapp C.C., Knapp J.H., Connor J.A., 2004. Crustal-scale structure of the South Caspian Basin revealed by deep seismic reflection profiling. *Marine and Petroleum Geology* 21, 1073-1081.
- Kopf A., 2002. Significance of mud volcanism. *Reviews of Geophysics* 40, 52 pp.
- Kopf A., Mascle J., Klaeshen D., 2003. The Mediterranean Ridge: A mass balance across the fastest growing accretionary complex on earth. *Journal of Geophysical Research* 108, 2372-2394.
- Kopf A., Deyhle A., 2002. Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. *Chemical Geology* 192, 195-210.
- Lavrushin V.Yu., Dubinina E.O., Avdeenko A.S., 2005. Isotopic composition of Oxygen and Hydrogen in Mud-Volcanic waters from Taman (Russia) and Kakhelia (Eastern Georgia). *Lithology and Mineral Resources* 40, 123-137.
- Lawrence S., Babaev H., 2000. Large structures indicated off Turkmenistan. *Oil and Gas Journal* 98, 86-89.
- Le Pichon X., Foucher J.P., Boulegue J., Henry P., Lallemand S., Benedetti M., Avedik F., Mariotti A., 1990. Mud Volcano Field Seaward of the Barbados Accretionary Complex - a Submersible Survey. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 95, 8931-8943.

- Lebedev L.I., Aleksina L.A., Kulakova L.S., 1987. Kaspiyskoe More—Geologiya I Neftegazonosnost. Moscow, Nedra, 295 pp. (in russo).
- Leon, R., Somoza L., Medialdea T., Maestro A., Diaz-del-Rio V., Fernandez-Puga M.D., 2006. Classification of sea-floor features associated with methane seeps along the Gulf of Cadiz continental margin. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography* 53, 1464-1481.
- Lerche I., Ali-Zadeh A., Guliyev I., Bagirov E., Nadirov R., Tagiyev M., Feizullayev A., 1997. South Caspian Basin: stratigraphy, geochemistry and risk analysis. Azerbaijan Academy of Sciences, Nafta Press, Baku
- Loke M.H., 2000. Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies, a practical guide to 2-D and 3-D surveys. Penang, Malaysia, 57 pp.
- Longstaffe F.J., 2000. An introduction to stable oxygen and hydrogen isotopes and their use as fluid tracers in sedimentary systems. In: Kyser K. (Ed), *Fluids and basin evolution*, short course series, vol. 28. Mineralogical Association of Canada, Ottawa, pp 115–162.
- Lorenzini S., 2010. Il backstop del prisma di accrezione ionico da Capo Spartivento al Golfo di Squillace (Mar ionio): Struttura ed evoluzione cenozoica sulla base dei dati di sismica a riflessione. Tesi di laurea, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Parma, Parma, Italy, 1-146.
- Lyberis N., Manby G., 1999. Oblique to Orthogonal Convergence Across the Turan Block in the Post-Miocene. *AAPG Bulletin* 83, 1135-1160.
- MacDonald I.R., Bohrmann G., Escobar E., Abegg F., Blanchon P., Blinova V., Bruckmann W., Drews M., Eisenhauer A., Han X., Heeschen K., Meier F., Mortera C., Naehr T., Orcutt B., Bernard B., Brooks, J., Faragó, M.D., 2004. Asphalt Volcanism and Chemosynthetic Life in the Campeche Knolls, Gulf of Mexico. *Science* 304, 999-1002.
- Mackenzie A.S., 1984. Applications of biomarkers in petroleum geochemistry. In Brooks J. and Welte D.H. (Eds.), *Advances in petroleum geochemistry (Vol. 1)*, Academic Press, London, pp. 115–214
- Mackenzie A.S., Patience R.L., Maxwell J.R., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin France-I. Changes in the configurations of acyclic

- isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1709–1721.
- Magalhaes V.H., 2007. Authigenic carbonates and fluid escape structures in the Gulf of Cadiz. Ph.D. Thesis, University of Aveiro, Portugal. 422 pp.
- Malinverno A., Ryan W.B.F., 1986. Extension in the Tyrrhenian Sea and shortening in the Apennines as a result of arc migration driven by sinking of the lithosphere. *Tectonics* 5, 227-243.
- Mamedov P.Z., 1994. Revealing of perspective oil and gas deposits in the South Caspian megabasin by seismic stratigraphy. 10th Petroleum Congress of Turkey, UCTEA (Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects) Chamber of Petroleum Engineers, UCTEA Chamber of Geophysical Engineers, Turkish Association of Petroleum Geologists, 11–15/4, unnumbered.
- Martinelli G., Rabbi E., 1998. The Nirano mud volcanoes. In: Curzi P.V., Judd A.G. (Eds), *Abstracts and Guide Book, Vth International Conference on Gas in Marine Sediments*, Bologna, Italy, September 1998. Grafiche A & B: Bologna, 202–206.
- Martinelli G., 1999. Mud volcanoes of Italy: a review. *Giornale di Geologia* 61, 107–113.
- Martinelli G., Judd A., 2004. Mud volcanoes of Italy. *Geological Journal* 39, 49-61.
- Martini M., Cellini Legittimo P., 1977. Sul contenuto di ammonio in acque termali. *Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia* 33, 781-790.
- Masclé J., Zitter T., Bellaiche G., Droz L., Gaullier V., Loncke L., Party, P.S., 2001. The Nile deep sea fan: preliminary results from a swath bathymetry survey. *Marine and Petroleum Geology* 18, 471-477.
- Masclé J., Huguen C., Benkhelil J., Chamot-Rooke N., Chaumillon E., Foucher J.-P., Griboulard R., Kopf A., Lamarche G., Volkonskaia A., Woodside J., Zitter T., 1999. Images may show start of European-African Plate collision. *Eos Transactions AGU* 80, 421, 425 ,428.
- Mattavelli L., Ricchiuto T., Grignani D., Schoell M., 1983. Geochemistry and habitat of natural gases in Po basin, Northern Italy. *AAPG Bulletin* 67, 2239-2254.

- Mattei M., Cifelli F., D'Agostino N., 2007. The evolution of the Calabrian Arc: Evidence from paleomagnetic and GPS observations. *Earth and Planetary Science Letters* 263, 259-274.
- Mazzini A., Svensen H., Planke S., Guliyev I., Akhmanov G.G., Fallik T., Banks D., 2010. When mud volcanoes sleep: Insight from seep geochemistry at the Dashgil mud volcano, Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1704-1715.
- Mazzini A., Nermoen A., Krotkiewski M., Podladchikov Y., Planke S., Svensen H., 2009. Strike-slip faulting as a trigger mechanism for overpressure release through piercement structures. Implications for the Lusi mud volcano, Indonesia. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1751-1765.
- Mazzini A., Svensen H., Akhmanov G.G., Aloisi G., Planke S., Malthé-Sørenssen A., Istadi B., 2007. Triggering and dynamic evolution of the LUSI mud volcano, Indonesia. *Earth and Planetary Science Letters* 261, 375-388.
- Mellors R., Kilb D., Aliyev A., Gasanov A., Yetirmishli G., 2007. Correlations between earthquakes and large mud volcano eruptions. *Journal of Geophysical Research* 112, B04304.
- Milkov A.V., 2010. Methanogenic biodegradation of petroleum in the West Siberian Basin (Russia): Significance for formation of giant Cenomanian gas pools. *AAPG Bulletin* 94, 1485-1541.
- Milkov A.V., 2000. Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates. *Marine Geology* 167, 29-42.
- Minelli L., Faccenna C., 2010. Evolution of the Calabrian accretionary wedge (Central Mediterranean). *Tectonics* 29, TC4004; doi:10.1029/2009TC002562.
- Minissale A., Magro G., Martinelli G., Vaselli O., Tassi, G.F., 2000. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central–northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics* 319, 199–222.
- Moldowan J.M., Seifert W.K., and Gallegos E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum *source rocks*. *AAPG Bulletin* 69, 1255–1268.

- Moore J.C., Vrolijk P., 1992. Fluids in Accretionary Prisms. *Review of geophysics* 30, 113-135.
- Morlotti E., Sartori R., Torelli L., Barbieri F., Raffi I., 1982. Chaotic deposits from the external calabrian arc (Ionian sea, Eastern Mediterranean). *Memorie Società Geologica Italiana* 24, 261-275.
- Nadirov R.S., Bagirov E., Tagiyev M., 1997. Flexural plate subsidence, sedimentation rates and structural development of the super-deep South Caspian Basin. *Marine and Petroleum Geology* 14, 383-400.
- Narimanov A.A., Abrams M.A., 1997. Geochemical evaluation of hydrocarbons and their potential *sources* in the western South Caspian depression, Republic of Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology* 14, 451-468.
- Nikishin A.M., Ziegler P.A., Panov D.I., Nazarevich B.P., Brunet M.F., Stepenson R., Bolotov S.N., Korotaev M.V., Tikhomirov P.L., 2001. Mesozoic and Cenozoic evolution of the Scythian Platform-Black Sea-Caucasus domain. In Ziegler P.A., Cavazza W., Robertson A.H.F., Crasquin-Soleau S. (Eds.), *Peri-Tethys Memoir 6: Peri-Tethyan Rift/Wrench Basins and Passive Margins*. Paris, *Mém. Mus. natn. His. nat.* 186, 295-346.
- Nikishin A.M., Cloetingh S., Bolotov S.N., Baraboshkin E.Y., Kopaevich L.F., Nazarevich B.P., Panov D.I., Brunet M.F., Ershov A.V., Il'ina V.V., Kosova S.S., 1998a. Scitico platform: chronostratigraphy and polyphase stages of tectonic history. In Crasquin-Soleau S. and Barrier E. (Eds.), *Peri-Tethys Memoir 3: Stratigraphy and Evolution of Peri-Tethyan Platforms*. *Mém. Mus. natn. His. nat.*, 177, 151-162.
- Nikishin, A.M., Cloetingh S., Brunet M.F., Stepenson R., Bolotov S.N., Ershov A.V., 1998b. Scythian Platform and the Black Sea region: Mesozoic-Cenozoic tectonic and dynamics. In Crasquin-Soleau S. and Barrier E. (Eds.), *Peri-Tethys Memoir 3: Stratigraphy and Evolution of Peri-Tethyan Platforms*. *Mém. Mus. natn. His. nat.* 177, 163-176.
- Oldenburg C.M., Moridis G.J., Spycher N., Pruess K., 2004. EOS7C Version 1.0: TOUGH2 Module for Carbon Dioxide or Nitrogen in Natural Gas (Methane) *Reservoirs*. Lawrence Berkeley Laboratory Report LBNL-56589, Berkeley, California, pp. 53.

- Oppo D., Capozzi R., Artoni A., Torelli L., Polonia A., 2009. Relationships between recent tectonic activity, mud diapirism and slope instability in the Gulf of Squillace (Calabrian Arc, Ionian Sea). In: Pascucci V., Andreucci S., (Eds.), Abstract Book. 27th IAS Meeting of Sedimentology, Alghero, 20-23 September 2009, 298.
- Oppo D., 2008. Migrazione di fluidi e deformazioni recenti nell'Arco Calabro. Tesi di Laurea Specialistica, Università di Bologna, Ravenna, 79 pp.
- Palacas G.P., Anders D.E., King, J.D., 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate *source rocks* of petroleum. In: Palacas G.P. (Ed.), In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. AAPG Studies in geology 18, 71-96.
- Pallasser R.J., 2000. Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}\text{C}$ compositions of gas components. *Organic Geochemistry* 31, 1363-1373.
- Papani G., Tellini C., Torelli L., Vernia L., Iaccarino S., 1987 – Nuovi dati stratigrafici e strutturali sulla formazione di Bismantova nella “Sinclinale” Vetto-Carpineti (Appennino Reggiano-Parmense). *Memorie della Società Geologica Italiana* 39, 245-275.
- Patacca E., Scandone P., 2004. The Plio-Pleistocene thrust belt-foredeep system in the southern Apennines and Sicily (Italy). In: Crescenti et al. (eds), Special Volume of the Italian Geological Society for the IGC 32 Florence 2004, Società Geologica Italiana, Roma, 93-129.
- Peters K.E., Frase H.T., Amris W., Rustanto B., Hermento E., 1999. Geochemistry of crude oils from Eastern Indonesia. *AAPG Bulletin* 83, 1927–1942.
- Peters K.E., Moldowan J.M., 1993. *The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (United States), 363 pp.
- Philip H., Cisternas A., Gvishiani A., Gorshkov A., 1989. The Caucasus: an actual example of the initial stages of a continental collision. *Tectonophysics* 161, 1–21.
- Philip R.P., Fan P., Lewis C.A., Li J., Zhu H., Wang H., 1991. Geochemical characteristics of oils from Chaidamu, Shanganning and Jiangnan basins, China. *Journal of Southeast Asian Earth Science* 5, 351–358.

- Picotti V., Ponza A., Capozzi R., Oppo D., Arragoni S., Ligi M., Zitellini N., 2011. Geologic-structural setting and evolution of the petroleum system in the Parma area (Permesso Torrente Parma, Istanza di Permesso Pannocchia), Exploration significance. Final report, GEOPHI S.r.l., pp. 76.
- Picotti V., Ponza A., Pazzaglia F.J., 2009. Topographic expression of active faults in the foothills of the Northern Apennines. *Tectonophysics*, 10.1016/j.tecto.2009.01.009.
- Picotti V., Pazzaglia F.J., 2008. A new active tectonic model for the construction of the Northern Apennines mountain front near Bologna (Italy). *Journal of Geophysical Research* 113, B08412, 10.1029/2007JB005307.
- Picotti V., Capozzi R., Bertozzi G., Mosca F., Sitta A., Tornaghi M. 2007. The Miocene petroleum system of the Northern Apennines in the central Po Plain (Italy). In: Lacombe O., Lavé, J., Roure F., Verge's J. (Eds), *Thrust Belts and Foreland Basins. Frontiers in Earth Sciences, Special Volumes*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 117–131.
- Pini G.A., 1999. Tectonosomes and olistostromes in the Argille Scagliose of the Northern Apennines, Italy. *Special Paper, Geological Society of America* 335, 73 pp.
- Planke S., Svensen H., Hovland M., Banks D.A., Jamtveit B., 2003. Mud and fluid migration in active mud volcanoes in Azerbaijan. *Geo-Marine Letters* 23, 258-268.
- Polonia A., Torelli L., Riminucci F., Gasperini L., Gutscher M.A., Gallais F., Mussoni P., Bellucci L.G., Capotondi L., 2010. The Calabrian Arc Subduction System: Active Faults, Mud Diapirism and the Geological Record of Catastrophic Events. In: *Rapports Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Mer Méditerranée*, Venice, 10-14 May 2010, Monte Carlo: CIESM 39, 58.
- Porfir'ev V.B., 1931. A geological characterization of the Aligul area of Cheleken Island. *Izv. Glavnogo Geol.-Razved. Upravleniya* 50, 924-933. (in russo).
- Praeg D., Ceramicola S., Barbieri R., Unnithan V., Wardell N., 2009. Tectonically-driven mud volcanism since the late Pliocene on the Calabrian accretionary prism, central Mediterranean Sea. *Marine and Petroleum Geology* 26, 1849-1865.
- Pinzhofer A., Pernaton E., 1997. Isotopically light methane in natural gas: bacterial imprint or diffusive fractionation?. *Chemical Geology* 142, 193-200.

- Prinzhofer A., Huc A.Y., 1995. Genetic and post-genetic molecular and isotopic fractionations in natural gases. *Chemical Geology* 126, 281-290.
- Pruess K., Oldenburg C.M., Moridis G.J., 1999. TOUGH2 User's Guide, Version 2.0. Lawrence Berkeley Laboratory Report LBNL-43134, Berkeley, California, pp. 198.
- Rensbergen P.V., Morley C.K., Ang D.W., Hoan T.Q., Lam N.T., 1999. Structural evolution of shale diapirs from reactive rise to mud volcanism: 3D seismic data from the Baram delta, offshore Brunei Darussalam. *Journal of the Geological Society London* 156, 633–650.
- Ricci Lucchi F., 1986. The Oligocene to recent foreland basins of the Northern Apennines. *Special Publication of the International Association of Sedimentologists* 8, 105–139.
- Rieley G., Collier R.J., Jones D.M., Eglinton G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.- I. *Source* correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.
- Riva A., Salvatori T., Cavaliere R., Ricciuto T., Novelli L., 1986. Origin of oils in the Po Basin, Northern Italy. *Advances in Organic Geochemistry* 10, 391–400.
- Roda C., 1964. Distribuzione e facies dei sedimenti Neogenici nel Bacino Crotonese. *Geologica Romana* 3, 319-366.
- Rosenbaum G., Lister G.S., 2004. Formation of arcuate orogenic belts in the western Mediterranean region. In: Sussman A., Weil A. (Eds.). *Orogenic Curvature*. Special Paper Geological Society of America 383, 41-56.
- Rosenbaum G., Lister G.S., Duboz C., 2002. Reconstruction of the tectonic evolution of the western Mediterranean since the Oligocene. In: Rosenbaum G., Lister G.S. (Eds.), *Reconstruction of the Alpine-Himalayan Orogen*. *Journal of the Virtual Explorer* 8, 107-126.
- Rossetti F., Goffé B., Monié P., Faccenna C., Vignaroli G., 2004. Alpine orogenic P-T-t deformation history of the Catena Costiera area and surrounding regions (Calabrian Arc, southern Italy): the nappe edifice of north Calabria revised with insights on the Tyrrhenian-Apennine system formation. *Tectonics* 23, 1–26.
- Rossi S., Sartori R., 1981. A seismic reflection study of the External Calabrian Arc in the Northern Ionian Sea (Eastern Mediterranean). *Marine Geophysical Research* 4, 403-426.

- Rullkotter J., Spiro B., Nissenbaum A., 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate *source rocks* in rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 49, 1357–1370.
- Ruttner A.W., 1993. Southern borderland of Triassic Laurasia in NE Iran. *Geologische Rundschau* 82, 110-120.
- Sartori R., 2003. The Tyrrhenian back-arc basin and subduction of the Ionian lithosphere. *Episodes* 26, 217-221.
- Sasaki Y., 1992. Resolution of resistivity tomography inferred from numerical simulation. *Geophysical Prospecting* 40, 453-464.
- Sawlan J.J., Frydl P.M., Narimanov A.A., 1997. 3D modeling of post-depositional shale movement and petroleum generation in the northern Baku Archipelago, South Caspian Basin AAPG Abstracts for 1997 Annual Meeting, v. 81, p. 102.
- Schoell M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin* 67, 2225-2238.
- Schoellkopf N.B., Dahl J.E., Murphy J.B., 1997. Geochemical maturation modeling and petroleum systems, offshore Azerbaijan, South Caspian Sea. AAPG International Conference and Exhibition, Vienna, Austria, p. 1410.
- Scicli A., 1972. L'attività estrattiva e le risorse minerarie della Regione Emilia-Romagna. Artioli, Modena, 626 pp.
- Scrocca D., Doglioni C., Innocenti F., Manetti P., Mazzotti A., Bertelli L., Burbi L., D'Offizi S. (Eds.), 2003. CROP Atlas. Seismic reflection profiles of the Italian crust. *Memorie Descrittive Della Carta Geologica D'Italia*, LXII, 71 plates, 193 pp.
- Seemann R., 1987. Mineralparagenesen in Osterreichischen Karsthohlen. Proceedings of the VIII International Speleology Congress, Bowling Green, 256-259.
- Seidov A.G., 1964. Lithologic-mineralogical and geochemical characteristics of the Oligocene-Lower Miocene (Maikop) deposits of Azerbaijan (in Russian). *Proc. Outlines on Azerbaijan Geology*, 294–308.
- Semenovich V.V., 1956. Geological structure of Aligul stow. *Tr. Inst. Geol. Akad. Nauk TSSR* 1, 268-284.

- Semenovich V.V., 1960. Geological structure and oil and gas prospects of Cheleken. In: *Geology and oil and gas prospects of the Southern USSR*, Gonti, Leningrado, pp. 5-103. (in russo).
- Sengor A.M.C., 1984. The Cimmeride orogenic system and the tectonic of Eurasia. *Geological Society of America Special Paper 195*, 181-241.
- Smale J.L., Baylin T., Shikhalieyev, 1997. Faulting and associated mud diapirism in the South Caspian Basin— Implication for hydrocarbon trap development. *Society of Economic Geologists, 1997 Annual Meeting Expanded Abstracts*, 581–591.
- Smith-Rouch L.S., 2006. Oligocene–Miocene Maykop/Diatom Total Petroleum System of the South Caspian Basin Province, Azerbaijan, Iran, and Turkmenistan. *U.S. Geological Survey Bulletin 2201-I*, pp. 27.
- Somoza L., Leon R., Diaz del Rio V., Ivanov M., Fernandez-Puga M., Lobato A., Maestro A., Pinheiro L., Hernandez-Molina F., Rodero J., Vazquez J., Medialtea T., 2003. Seabed morphology and hydrocarbon seepages in the Gulf of Cadiz mud volcano area: Imagery of multibeam data and ultra-high resolution data. *Marine Geology 195*, 153-176.
- Spallanzani L., 1795. *Viaggi alle Due Sicilie e in alcune parti dell'Appennino*. Pavia 6, 1792–1797.
- Stadnitskaia A., Ivanov M.K., Blinova V., Kreulen R., van Weering T.C.E., 2006. Molecular and carbon isotopic variability of hydrocarbon gases from mud volcanoes in the Gulf of Cadiz, NE Atlantic. *Marine and Petroleum Geology 23*, 281–296.
- Stoppani A., 1908. *Il Bel Paese*. Ristampa dell'edizione del 1874. In: Malladra A. (Ed.), *Cogliati Milano*, 1102 pp.
- Tansi C., Mut F., Critelli S. Iovine G., 2007. Neogene-Quaternary strike-slip tectonics in the central Calabrian Arc (southern Italy). *Journal of Geodynamics 43*, 393-414.
- Torelli L., Mussoni P., Polonia A., Ligi M., Zitellini N., Capozzi R. and CALARC Group, 2007. Structure and evolution of the Calabrian Arc accretionary Wedge (Ionian Sea) from deep reflection seismic data. *Geitalia 2007*, Sesto Forum Italiano di Scienze della Terra, Rimini 12-14 Settembre, *Epitome*, 2, 138.

- Torres M.A., 2007. The petroleum geology of Western Turkmenistan: the Gograndag–Okarem province. In: Yilmaz P.O. Isaksen, G.H. (Eds.). Oil and Gas of the Greater Caspian area. AAPG Studies in Geology 55, 109–132.
- Torres M.A., 2000. Eastern South Caspian Basin Petroleum System: the Gograndagh-Okarem Petroliferous Province, Turkmenistan. AAPG Regional International Conference, Istanbul, Turkey, July 9-12.
- Tortorici L., Monaco C., Tansi C. Cocina O., 1995. Recent and active tectonics in the Calabrian arc (Southern Italy). Tectonophysics 243, 37-55.
- Traynor J.J., Sladen C., 1997. Seepage in Vietnam-onshore and offshore examples. Marine and Petroleum Geology 14, 345-362.
- Trasher G., Strait D., Lugo R., 1994. Surface geochemistry as an exploration tool in the south Caribbean. AAPG Hedberg Research Conference, 14–28 April, Vancouver, Canada.
- U.S.G.S., 2011. www.usgs.gov
- U.S.G.S., 2006. <http://earthquake.usgs.gov/eqcenter/eqinthenews/2006/usneb6/>.
- Vai G.B., 1992. Il segmento calabro-peloritano dell'orogene ercinico. Disaggregazione palinspastica. Bollettino della Società Geologica Italiana 111, 109-129.
- Vai G.B., Martini I.P., 2001. Anatomy of an orogene: the Apennines and adjacent Mediterranean basins. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, pp. 632.
- Valyaev B.M., Grinchenko Y.I., Erokhin V.E., Prokhorov V.S., Titkov G.A., 1985. Isotopic composition of gases from mud volcanoes. Tradotto da Litologiya I Poleznye Iskopaemye 1, 72-87.
- Van Dijk J.P., Bello M., Brancaleoni G.P., Cantarella G., Costa V., Frixia A., Golfetto F., Merlini S., Riva M., Torricelli S., Toscano C., Zerilli A., 2000. A regional structural model for the northern sector of the Calabrian Arc (southern Italy). Tectonophysics, 324, 267-320.
- Van Grass G.W., 1990. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/condensate threshold. Organic Geochemistry 16, 1025–1032.

- Volkman J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman J.K., Barret S.M., Blackburn S.I., 1999. Eustigmatophyte microalgae are potential *sources* of C29 sterols, C22-C28 n-alcohols and C28-C32 n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry* 30, 307-318.
- White D.E., 1965. Saline waters of sedimentary *rocks*. In: Young A., Galley G.E. (Eds.), *Fluid in subsurface environments*. AAPG Memoir 4, 342-366.
- Woodside J.M., Ivanov M.K., Limonov, A.F. (Eds), 1997a. Neotectonics and fluid flow through seafloor sediments in the Eastern Mediterranean and Black Seas. Part I: Eastern Mediterranean Sea. Preliminary results of geological and geophysical investigations during the ANAXIPROBE/TTR-6 cruise of R/V Gelendzhik, July-August 1996. (Ed UNESCO), Intergovernmental Oceanographic Commission technical series, 48. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 128 pp.
- Woodside J.M., Ivanov M.K., Limonov, A.F. (Eds), 1997b. Neotectonics and fluid flow through seafloor sediments in the Eastern Mediterranean and Black Seas. Part II: Black Sea. Preliminary results of geological and geophysical investigations during the ANAXIPROBE/TTR-6 cruise of R/V Gelendzhik, July-August 1996. (Ed UNESCO), Intergovernmental Oceanographic Commission technical series, 48. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 226 pp.
- You C.-F., Castillo P.R., Gieskes J.M., Chan L.H., Spivack A.J., 1996. Trace element behavior in hydrothermal experiments: implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* 140, 41-52.
- Yusifov M., Rabinowitz P.D., 2004. Classification of mud volcanoes in the South Caspian Basin, offshore Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology* 21, 965-975.
- Zattin M., Picotti, V., Zuffa G.G., 2002. Fission-track reconstruction of the front of the Northern Apennine thrust wedge and overlying Ligurian unit. *American Journal of Science* 302, 346-379.
- Zecchin M., Civile D., Caffau M., Roda C., 2009. Facies and cycle architecture of a Pleistocene marine terrace (Crotone, southern Italy): A sedimentary response to late

Quaternary, high-frequency glacio-eustatic changes. *Sedimentary Geology* 216, 138–157.

Zonenshan L.P., Le Pichon X., 1986. Deep basins of the Black Sea and Caspian Sea as remnants of mesozoic back-arc basins. *Tectonophysics* 123, 181-211.

Zou Y.-R., Cai Y., Zhang C., Zhang X., Peng P., 2007. Variations of natural gas carbon isotope-type curves and their interpretation – A case study. *Organic Geochemistry* 38, 1398-1415.

Zubakov V.A., Borzenkova I.I., 1990. Global paleoclimate of the late Cenozoic. In *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*, v. 12. Amsterdam, Elsevier, 456 p.