

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Corso di laurea magistrale in
Analisi e Gestione dell'Ambiente

Titolo della Tesi

**Valutazione delle emissioni di metano alle Salse di Nirano
(Fiorano Modenese)**

Presentata da:
Polo Federica
n. matricola 0000996511

Relatore: Prof. Marco Antonellini

Correlatori: Dott.ssa Emilia Chiapponi

Dott. Antonello Piombo

Anno accademico 2021/2022

Indice

Riassunto	4
Abstract	5
1 Introduzione	6
2 Area di studio	7
2.1 Inquadramento geografico	7
2.2 Inquadramento normativo	10
2.3 Inquadramento geo-idrogeologico	13
2.4 Inquadramento botanico	16
3 I vulcani di fango e le Salse	18
3.1 I vulcani di fango nel mondo	20
3.2 I vulcani di fango in Italia	21
3.3 Caratteristiche delle Salse di Nirano	23
3.4 Fonti dei fluidi	24
4 Materiali e Metodi	25
4.1 Campionamento delle emissioni con camera d'accumulo e flussimetro	25
4.2 Indagine geofisiche	28
4.3 Metodologia del calcolo del budget di carbonio	30
4.4 Costruzione di un GIS come contenitore di dati	30
5 Risultati e Discussione	33
5.1 Budget del carbonio	33
5.2 Risultati dell'indagine geoelettrica	42
6 Conclusioni	46
7 Riferimenti bibliografici	47
Ringraziamenti	51

Riassunto

Le Salse di Nirano, conosciute sin dall'epoca romana, rappresentano uno degli esempi italiani più rappresentativi del fenomeno del vulcanismo di fango.

La presenza di acqua salata nelle sequenze sedimentarie, la sua sovrappressione generata dalla copertura, assieme alla formazione di idrocarburi in profondità, sono fattori primari di migrazione ed emissione dei fluidi in superficie.

La geochimica dei fluidi (rilievi suolo-gas e falde acquifere poco profonde) è una disciplina ampiamente utilizzata per rilevare le vie preferenziali di migrazione dei gas e delle fasi liquide. Da un punto di vista ambientale, la velocità di trasferimento e la quantità di gas emessa nell'atmosfera possono avere un ruolo importante nel ciclo del Carbonio globale, effetto serra e nei processi della biosfera.

A questo proposito, lo scopo di questo lavoro è la caratterizzazione delle emissioni di carbonio, sottoforma di gas metano ed anidride carbonica sia da parte delle bocche lutivome che dal suolo circostante all'interno della Riserva a tutela integrale di Nirano.

Sono stati raccolti una serie di dati chimico-fisici con data loggers, sonde multiparametriche e camera d'accumulo che hanno portato al calcolo del bilancio di carbonio e all'ottenimento di grafici e mappe con isolinee di ugual emissione dei gas.

La conversione dei dati riguardanti le emissioni dei principali flussi in tonnellate equivalenti di CO₂, ha evidenziato che l'area emette una quantità di gas serra, la quale incide nel bilancio totale con un contributo minore, se confrontata con i settori produttivi maggiormente impattanti come ad esempio le aree coltivate, gli allevamenti ed il settore energetico.

Attraverso dei sondaggi geoelettrici, sono state evidenziate le principali discontinuità stratigrafiche e strutturali all'interno della depressione morfologica che ospita gli apparati lutivomi. Inoltre, è stato possibile evidenziare anche la presenza di un sistema di faglie che in accordo con altri studi, sembrerebbero essere le vie preferenziale di risalita e diffusione dei gas. I risultati ottenuti da questo studio forniscono nuove informazioni utili alla comprensione del ruolo e dello studio dei vulcani di fango. Il monitoraggio continuo dell'area, con un approccio multidisciplinare, è necessario per studiare l'evoluzione geochimica e tettonica dell'area.

Abstract

The *Salse di Nirano*, known since Roman times, represent one of the most representative Italian examples of the mud volcanism phenomenon.

The presence of salt water in deep sedimentary sequences, its overpressure generated by the sedimentary cover, together with the formation of hydrocarbons at depth, are primary factors of migration and emission of fluids to the surface.

Fluid geochemistry (soil-gas surveys) is helpful to detect gas migration and identify preferential migration pathways of gaseous species.

From an environmental perspective, the emission of gases in the atmosphere can play an important role in the global Carbon cycle, greenhouse effect, and biosphere processes.

In this regard, the purpose of this work is the characterization of carbon emissions, in the form of methane gas and carbon dioxide both from mud volcanoes and from the surrounding soil within the Nirano reserve.

A series of chemical-physical data were collected with data loggers, multiparameter probes and accumulation chamber leading to the calculation of carbon budget as well as obtaining graphs and contour maps.

The conversion of data regarding the emissions of the main streams into tCO_{2eq} showed that the area emits an amount of greenhouse gases, which is a minor contribution to the total budget of the area were compared with the most impactful production sectors such as agriculture, livestock and the energy sector. By means of geoelectrical surveys, it was possible to highlight the main stratigraphic and structural discontinuities within the geomorphological bowl that houses the main mud volcanoes. In addition, it was also possible to highlight the presence of faults that, in agreement with other studies, could represent the preferred route of gas migration and diffusion.

The results obtained from this study provide new information useful for understanding the role of mud volcanoes. Continuous monitoring of Nirano, with a multidisciplinary approach, is necessary to study the geochemical and tectonic evolution of the area.

1 Introduzione

I vulcani di fango rappresentano un fenomeno di emissioni fluide fredde (fango e gas), poco noto, anche se ampiamente distribuito a livello globale sia terrestre che marino.

Questo fenomeno si riscontra soprattutto in zone di margini di placca convergenti con spesse sequenze sedimentarie, dove quindi la crosta terrestre è soggetta a compressione.

In Italia, è un fenomeno denominato vulcanismo sedimentario caratterizzato dall'emissione di argilla mista ad una miscela di acqua e gas che hanno origine all'interno della sequenza sedimentaria spesso a grandi profondità. (Martinelli e Judd 2004)

I vulcani di fango forniscono informazioni molto importanti e utili sui complessi processi geologici e geochimici che si verificano a profondità spesso inaccessibili per la prospezione e l'esplorazione di pozzi.

L'emissione spontanea di fluidi profondi in superficie è stata storicamente oggetto di interesse, soprattutto per le informazioni che possono fornire sui meccanismi di rilascio in atmosfera di gas e quanto essi possano contribuire al bilancio globale dei gas serra.

Il metano (CH₄) è un gas serra 28 volte più potente dell'anidride carbonica (CO₂) su un orizzonte temporale di 100 anni, ha un'emissione globale di circa 560 Tg anno⁻¹, dei quali, il 30% è metano fossile o geologico (Mazzini *et al.* 2021).

Le emissioni di gas metano naturale (privo di ¹⁴C) dal degassamento della terra sono una delle principali fonti di metano in atmosfera; risulta quindi importante quantificare e caratterizzare le attribuzioni di sorgenti e immagazzinamenti, tra fonti antropogeniche e naturali per quantificarne le strategie di mitigazione e stimare gli impatti sul clima (Nisbet *et al.* 2019).

Il degassamento terrestre avviene attraverso cinque categorie principali di manifestazioni di gas di superficie: emissioni di idrocarburi, vulcani di fango, *microseepage*, emissioni sottomarine e manifestazioni geotermiche e vulcaniche (Giuseppe Etiope e Schwietzke 2019).

Da un punto di vista geochimico, gli studi precedenti hanno evidenziato che il gas emesso dagli apparati lutivomi è principalmente costituito da metano e minore quantità di altri idrocarburi leggeri, anidride carbonica ed azoto (Giuseppe Etiope *et al.* 2007).

Lo scopo di questa tesi è la caratterizzazione delle emissioni di carbonio, sottoforma di gas metano ed anidride carbonica sia da parte delle bocche lutivome delle salse che nel suolo circostante, attraverso la raccolta di una serie di dati chimico-fisici con data loggers, sonde multi-parametriche e camera di accumulo.

2 Area di studio

2.1 Inquadramento geografico

La Riserva naturale delle Salse di Nirano si trova in Emilia-Romagna in un'area collinare ai margini dell'appennino settentrionale, nel Comune di Fiorano modenese a 30 km da Modena e all'interno di una struttura simile ad una caldera (Fig. 1). Il comune è situato tra i comuni di Sassuolo e Maranello, importanti distretti automobilistici e ceramici (Fig.2).

Il territorio è compreso tra i 100 ed i 400 m sopra il livello del mare ed è soggetto ad un clima padano di transizione, continentale dal punto di vista termico con inverni freddi ed intensi picchi di calore in estate.

La depressione a forma di caldera all'interno della riserva viene interpretata come il risultato di un crollo gravitativo causato dal degassamento, dalle emissioni di fango e dallo svuotamento di camere di fango (Bonini 2008a).

La zona a protezione integrale dove sono ubicate le Salse, si trova ad una quota compresa tra 200 e 220 m s.l.m. ed occupa 5,5 ha dell'intera riserva. Quasi il 90% del suolo occupato dalla Riserva è privato, ma soggetto a vincoli di tutela ambientale.

Il termine "lutivomo" dal latino *lotus* (fango e melma) *vomo* (vomitare), significa letteralmente "che vomita fango", termine poco diffuso e obsoleto, utilizzato per indicare il fenomeno dei vulcani di fango.

Prima dell'istituzione della Riserva, il suolo era adibito all'uso agricolo e di pastorizia, perciò molto spesso gli apparati lutivomi, venivano spianati al fine di poter coltivare oppure i fanghi venivano raccolti e usati per scopi terapeutici. Ancora oggi attorno all'area vi è presenza di ulivi e vitigni. L'istituzione della Riserva e quindi una riduzione dell'impatto antropico hanno portato alla consolidazione degli apparati lutivomi (Castaldini *et al.* 2017).

L'area è in media visitata da 50.000 persone all'anno e, al fine di proteggere gli apparati e le specie vegetali in essa contenute e per permetterne la visita in modo sicuro, è stata attrezzata con staccionate e passerelle in legno sopraelevate. È inoltre dotata di parcheggi dai quali si può raggiungere la riserva a piedi seguendo i sentieri tracciati.

Al fine di promuovere attività di conoscenza, divulgazione e sensibilizzazione, all'interno della riserva vi sono l'edificio Cà Rossa adibito ad ecomuseo e il centro visite Cà Tassi (Fig.3).

Dal 2016, inoltre, la riserva è stata inserita nell'itinerario della “Via dei vulcani di fango”, un percorso che collega luoghi interessati dal fenomeno del vulcanismo sedimentario nei territori di Maranello, Fiorano modenese, Sassuolo, Castellarano, Scandiano e Viano (Castaldini 2003).

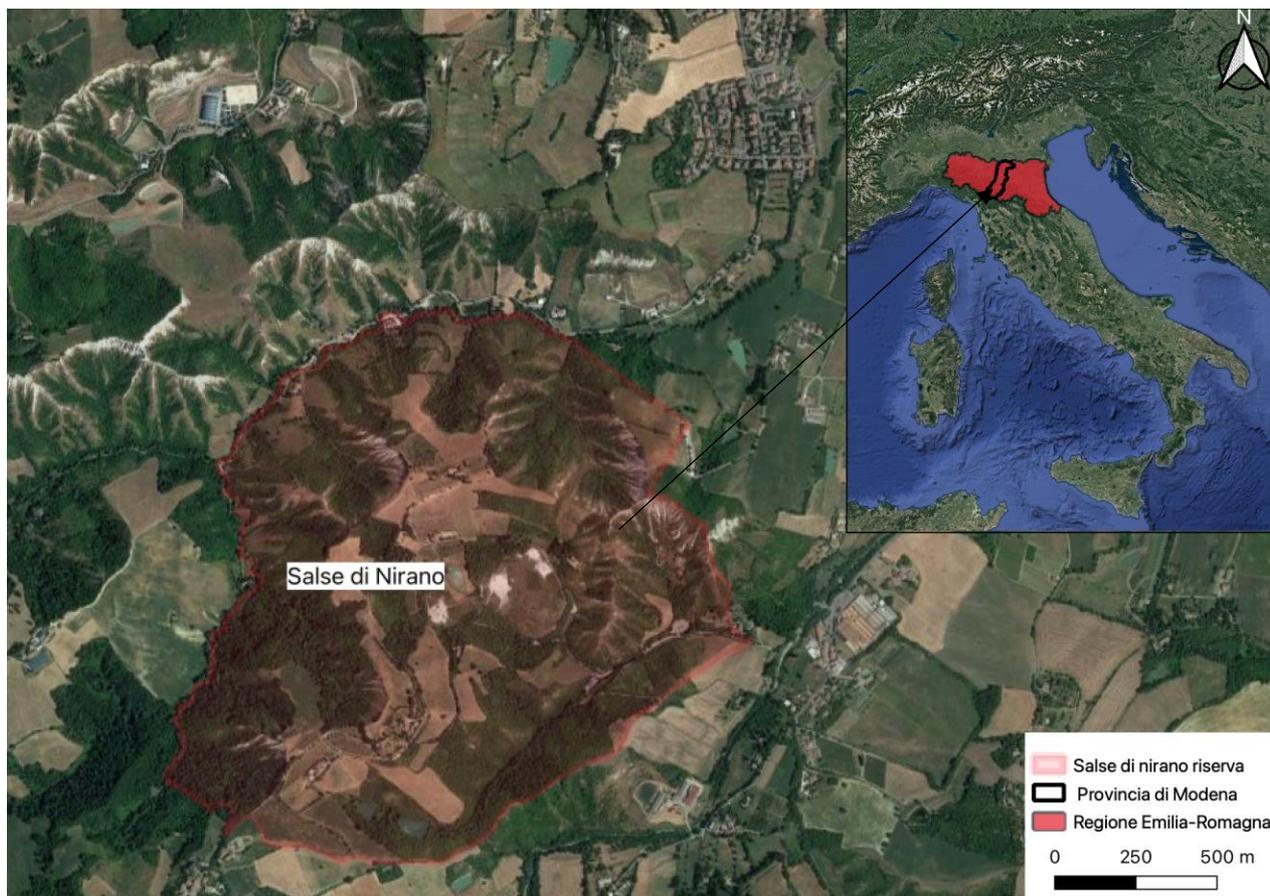


Figura 1. Collocazione geografica della Riserva naturale Salse di Nirano (poligono rosso) rispetto alla regione e alla provincia

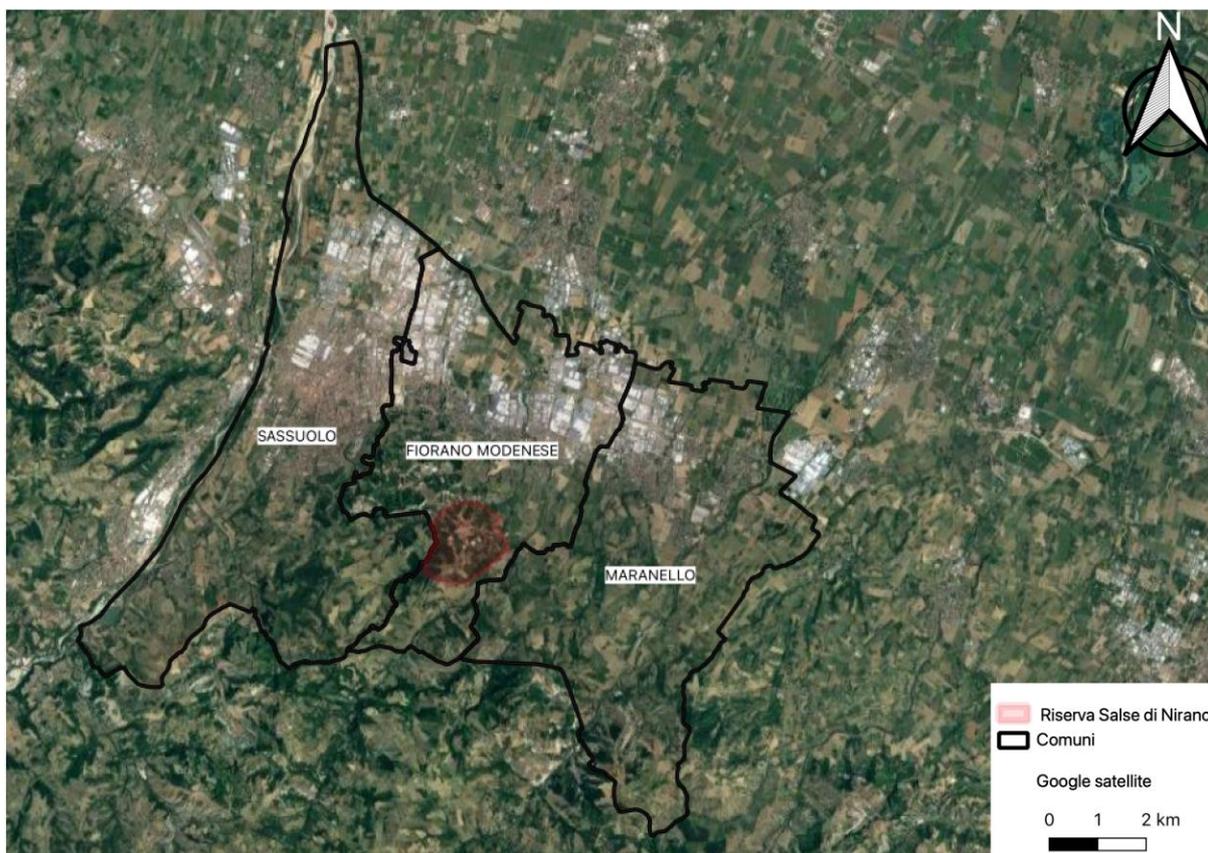


Figura 2. Collocazione della riserva naturale Salse di Nirano (poligono rosso) rispetto ai comuni: Sassuolo, Fiorano modenese e Maranello



Figura 3. Punti di riferimento: Cà Rossa, Cà Tassi e il parcheggio rispetto alla zona a protezione integrale (poligono rosso)

2.2 Inquadramento normativo

Le Salse di Nirano sono contenute nella prima Riserva istituita dalla Regione Emilia-Romagna con Decreto n. 178 del 29 marzo 1982, sette anni prima della legge quadro sulle aree naturali protette (L. 394/91).

La riserva ha estensione di circa 200 ha con lo scopo principale della preservazione dei vulcani di fango e delle specie faunistiche e floristiche contenute al suo interno.

Nel 2004, sulla base della direttiva Habitat (92/43/CEE), la Commissione Europea ha individuato nell'intera area un Sito di Importanza Comunitaria (SIC IT4040007) (Fig.4).

Il sito ha un'estensione di 371 ha, in quanto sono stati individuati 7 habitat naturali o seminaturali, oltre che specie animali e vegetali da proteggere.

Complessivamente i 7 habitat di interesse comunitario, di cui 3 prioritari (*) e 1 di interesse regionale, sono:

- 1340*, Pascoli inondata continentali (*Puccinellietalia distantis*)
- 3150, Laghi eutrofici naturali con vegetazione del tipo *Magnopotamion* o *Hydrocharition*
- 6210*, Formazioni erbose secche seminaturali e facies coperte da cespugli su substrato calcareo (*Festuco Brometalia*).
- 6620*, Percorsi substepnici di graminacee e piante annue (*Thero-Brachyopodietea*)
- 6430, Praterie di megafornie eutrofiche
- 6510, Praterie magre da fieno a bassa altitudine (*Alopecurus pratensis*, *Sanguisorba officinalis*).
- 92A0, Foreste a galleria di *Salix alba* e *Populus alba*.

Essendo integrata nel SIC, la riserva ha garantito la conservazione e protezione degli habitat e delle specie minacciate grazie allo strumento comunitario della rete ecologica natura 2000.

Inoltre, intorno all'area vi è la presenza di calanchi, un fenomeno di erosione del terreno per dilavamento di acque su rocce argillose con scarsa copertura vegetale e quindi poco protette dal ruscellamento. La loro presenza conferisce al sito un valore geologico-paesaggistico riconosciuto come Geosito per la tutela del fenomeno geologico (Castaldini *et al.* 2017).

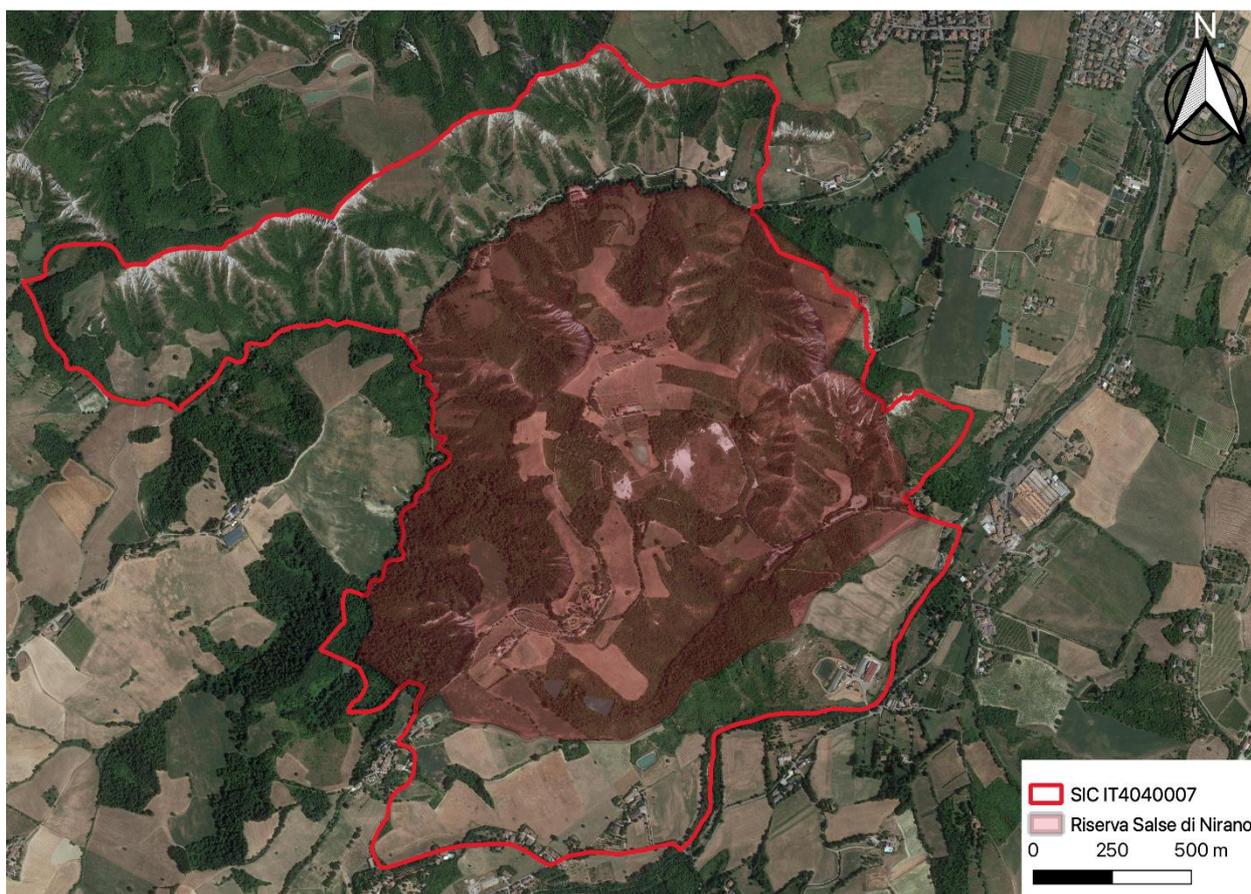


Figura 4. Posizione Riserva all'interno del SIC IT4040007

Il piano territoriale paesaggistico della riserva è sovraordinato agli altri piani per quanto riguarda la tutela del paesaggio.

Con la Legge regionale n. 24 del 23 dicembre 2011, è stato istituito l'Ente parchi Emilia centrale che gestisce le aree protette di Modena e Reggio Emilia, quindi anche la riserva di Nirano. («L.R. n.24 23/10/2011_ Emilia Romagna»).

Dal 2020 è stata approvata una convenzione con il comune di Fiorano modenese e quest'ente, per la gestione congiunta della riserva.

Il piano urbanistico del Comune di Fiorano Modenese e quello operativo comunale hanno il principale scopo di promuovere l'armonizzazione degli assetti insediativi ed iniziative socio-economiche con la tutela dell'ambiente attraverso la pianificazione.

Secondo il regolamento della riserva, l'area è soggetta a diverse disposizioni a seconda dei gradi di tutela (Fig.5) e viene quindi suddivisa in:

- Zona 1 "Riserva naturale integrata", area centrale dove compaiono le Salse di circa 5,5 ha.
- Zona 2 "Area a tutela ambientale generale" di 34 ha
- Zona 3 "Area di protezione", di 168 ha che delimita la riserva.

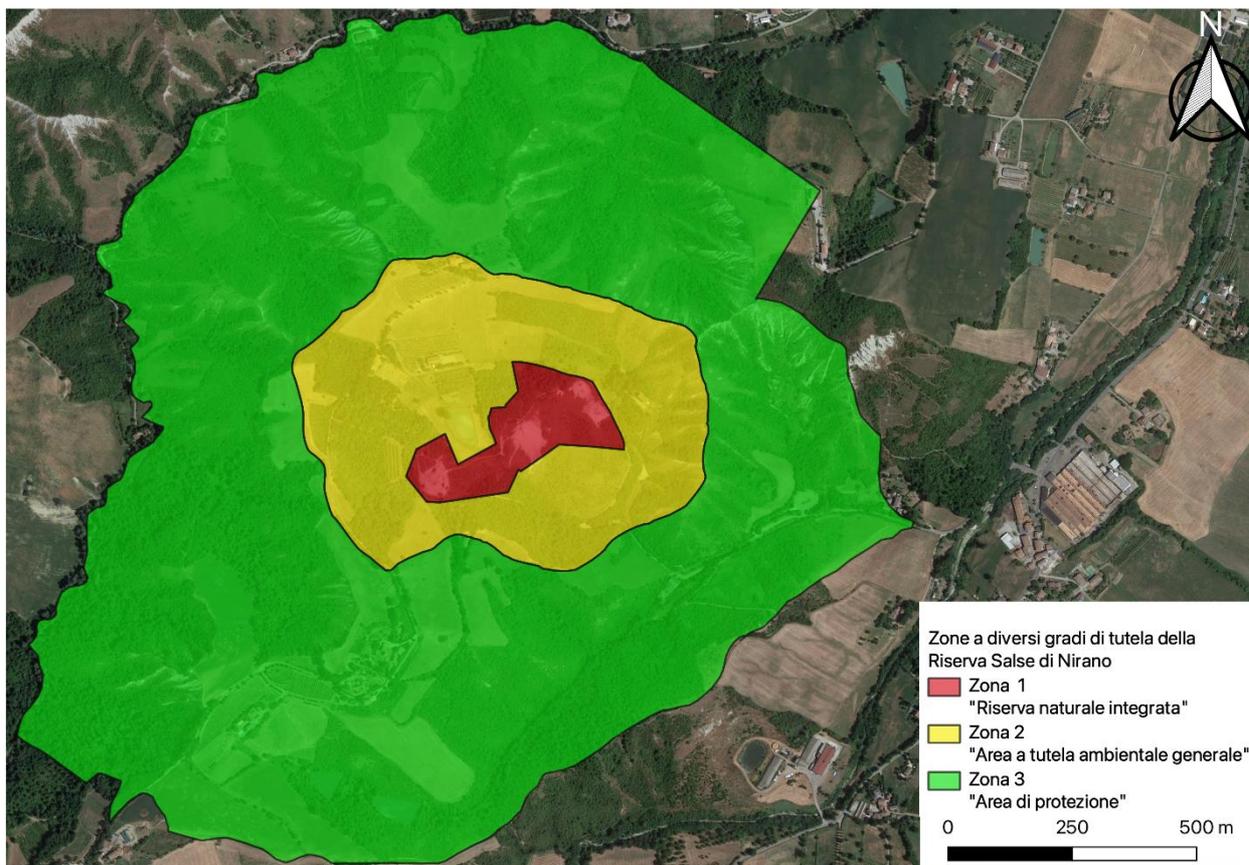


Figura 5. Zone a diversi gradi di tutela della Riserva Salse di Nirano

La riserva, inoltre, è stata scelta come area pilota dall'Ente parchi Emilia centrale, come sito da inserire nel progetto europeo CEETO (Central Europe Eco-Tourism), per promuovere un modello innovativo di pianificazione del turismo sostenibile ed incoraggiare il settore turistico a contribuire concretamente alla conservazione della natura.

Nella riserva è stato installato un sistema di monitoraggio sperimentale, che con l'ausilio di reti neurali ed attraverso l'utilizzo di algoritmi analizzerà le immagini dell'area a protezione integrale, permettendo di estrarre dati statistici riguardanti la fruizione di persone, eventuali comportamenti scorretti e valutare i cambiamenti morfologici. A questo progetto come Lead Partner partecipa anche il Servizio Aree Protette, Foreste e Sviluppo della Montagna della Regione Emilia-Romagna («Progetto CEETO - Central Europe Eco-Tourism — Comune di Fiorano Modenese» s.d.).

2.3 Inquadramento geo-idrogeologico

Il territorio della riserva è circondato da rocce limo-argillose di origine marina risalenti al Pliocene inferiore fino al Pleistocene inferiore appartenenti alla formazione delle Argille Azzurre (FAA) (Fig.6 -7).

Sono principalmente peliti di color grigio che, ad un'attenta osservazione, presentano stratificazione, seppur di difficile interpretazione a causa della bioturbazione (Castaldini *et al.* 2017).

La riserva è circondata dai calanchi, paesaggio caratteristico che si genera per ruscellamento delle acque meteoriche sui versanti esposti a sud e quindi con minor copertura vegetale.

Tutta l'area è caratterizzata dalla presenza di faglie ad alto angolo che si incrociano secondo una direzione appenninica (NO-SE) ed una trasversale con direzione anti-appenninica (SO-NE).

La presenza della corona di calanchi nella parte settentrionale della riserva, fa sì che venga evidenziata la conformazione a caldera vulcanica del sito attorno alle Salse.

Negli anni sono state elaborate numerose ipotesi che possano spiegare il fenomeno.

Una spiegazione è che la conca di forma circa ellittica con asse maggiore di 500 m ed asse minore di circa 350 m, si sia formata per collasso di un diapiro di fango al termine o in una fase di stasi della sua attività di sollevamento (Castaldini *et al.* 2005). Secondo Bonini (2008b), invece, la depressione a caldera, viene interpretata come il risultato di un crollo gravitativo causato dal degassamento, dalle emissioni di fango e dallo svuotamento delle camere di fango (Bonini 2008b).

Per quanto riguarda l'aspetto idrologico, la riserva è attraversata da fiumi a regime intermittente e con un reticolo idrografico centripeto.

I principali corsi d'acqua sono il Rio Chianca che delimita il confine occidentale e settentrionale della riserva, il Rio Serra ed il Rio delle Salse che scorrono nel settore meridionale del parco. Questi ultimi convogliano nel torrente Fossa che sfocia in una zona umida ad importanza comunitaria, il SIC dell'Oasi di Colombarone.

In origine vi erano diversi specchi d'acqua usati per l'irrigazione dei campi, attualmente dei dieci che si contavano prima dell'istituzione della riserva solo tre, quelli di maggiori dimensioni, sono rimasti mentre gli altri sono diventati paludi oppure sono stati completamente colmati da depositi palustri (Castaldini *et al.* 2003).

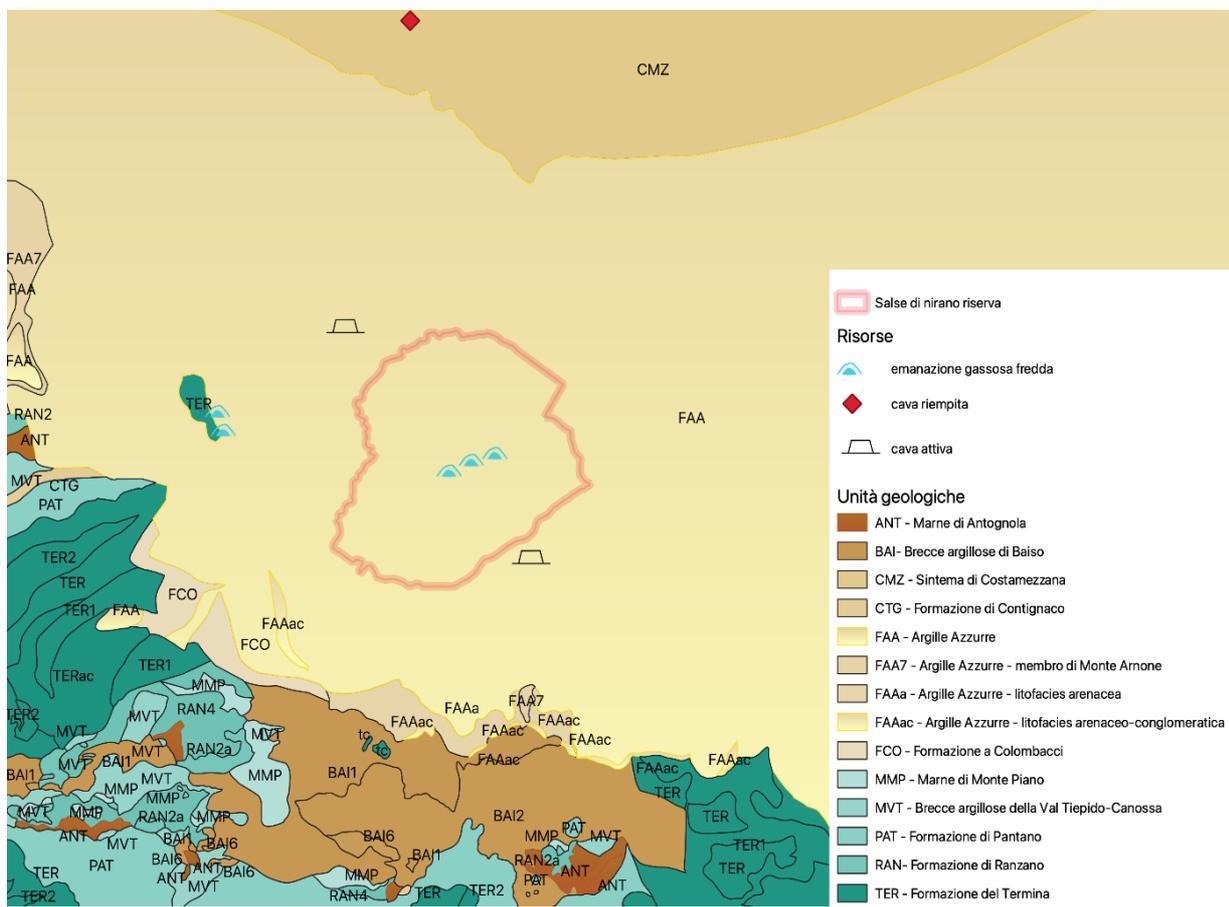


Figura 6. Principali unità geologiche presenti nell'area di riferimento

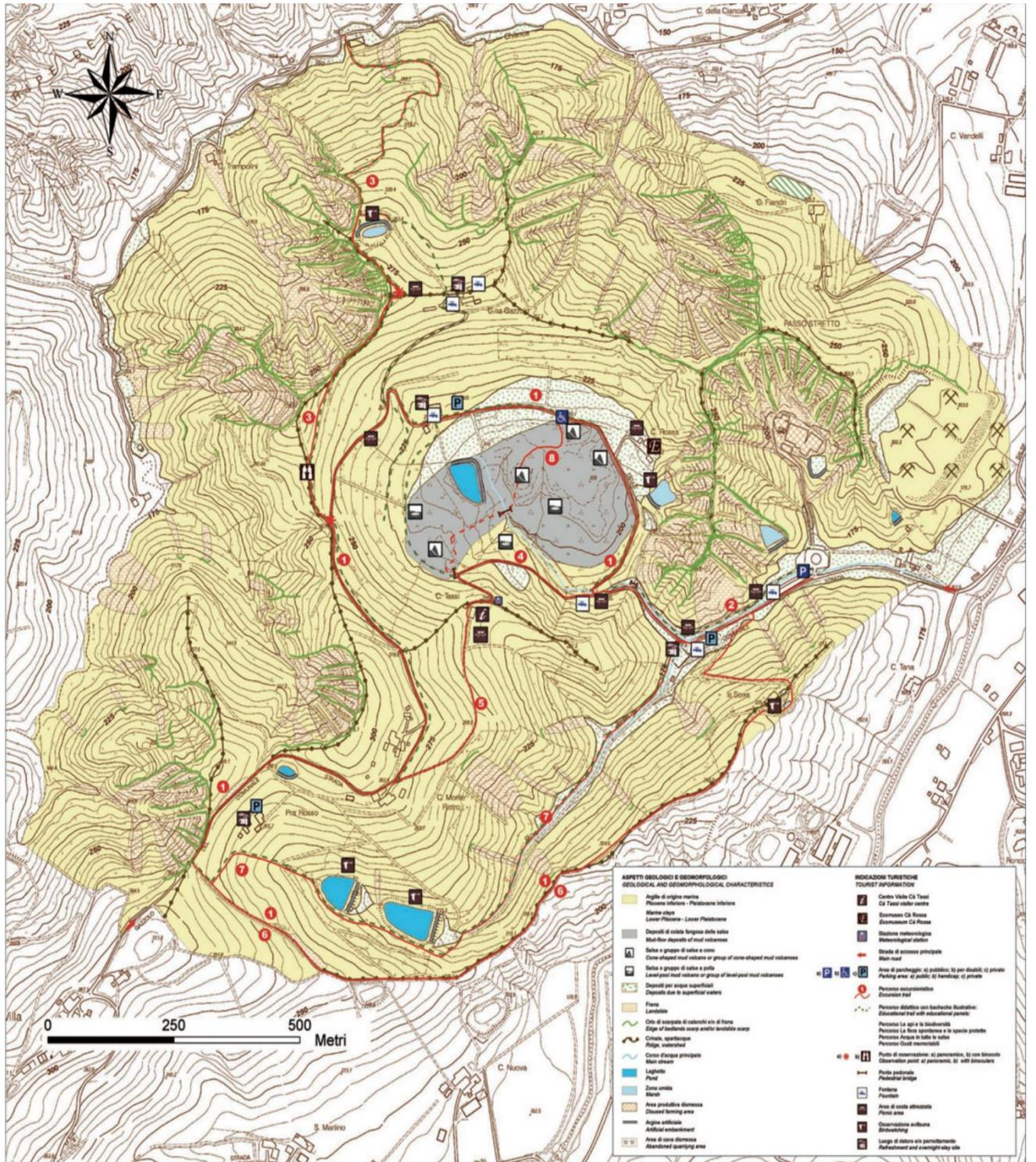


Figura 7. Carta Geo-turistica della riserva Salse di Nirano (Castaldini et al. 2005b)

2.4 Inquadramento botanico

Alla vegetazione attorno alle Salse spesso non si presta attenzione ma, diversamente da quanto si pensi, la riserva è stata istituita proprio per la presenza di *Puccinella fasciculata* (Torr.) Bickenell, una graminacea poco appariscente riconosciuta per la prima volta nella riserva nel 1979.

La salinità del terreno attorno alle salse rende l'ambiente inospitale per molte specie, tranne quelle alofile, tipiche delle zone costiere e salmastre.

La vegetazione della zona a protezione integrale ha una caratteristica configurazione ad anelli concentrici, secondo il grado di salinità del suolo. L'anello più interno, prossime alle bocche lutivome è quasi completamente alofilo; il secondo è occupato da *Puccinella fasciculata* (Torr.) Bickenell; il terzo è accompagnato da *Elymus athericus* (Link) Kerguelen, *Atriplex patula* L. e *Bupleurum tenuissimum* L.

La presenza di *Puccinella fasciculata* è di particolare rilievo e quella di Nirano è la popolazione più estesa dell'entroterra in Emilia-Romagna; per questo motivo è definita specie bandiera della riserva.

Le piante sopraelencate costituiscono uno dei sette habitat prioritari 1340* "Pascoli inondati continentali" da proteggere secondo la Direttiva 92/43/CEE.

Il monitoraggio effettuato dal 2015 al 2016 sull'estensione della specie nella riserva ha evidenziato una forte correlazione tra estensione e consistenza della popolazione con le colate di fango, la loro intensità e la frequenza delle eruzioni (Dallai *et al.* 2016).

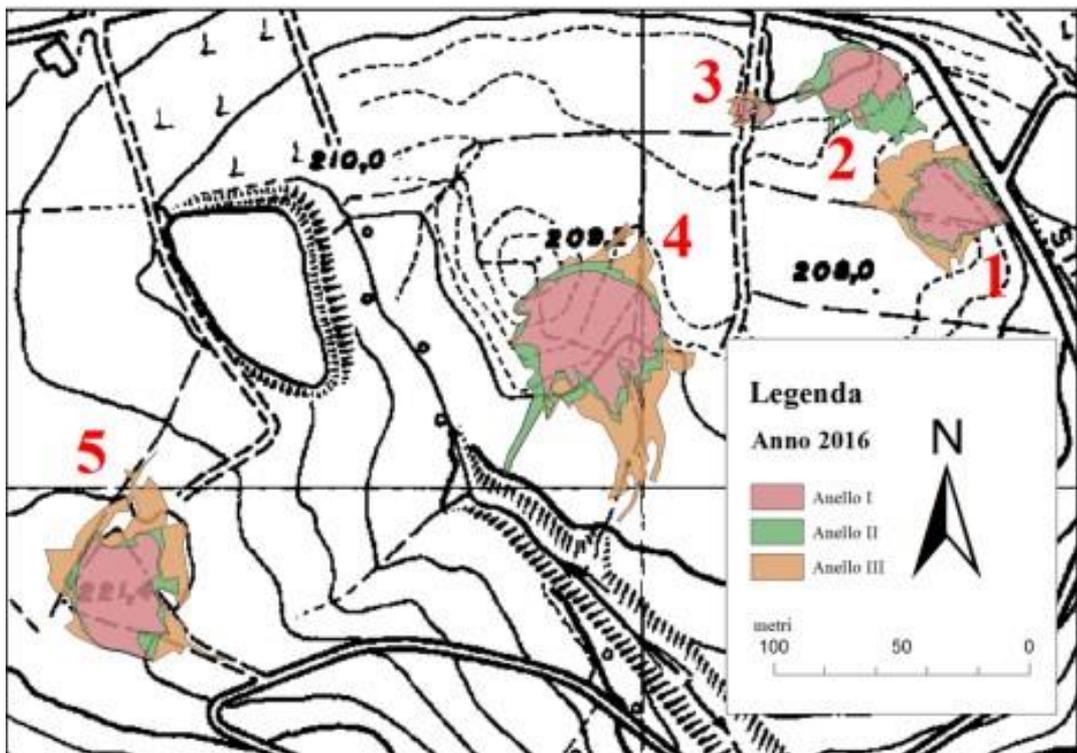
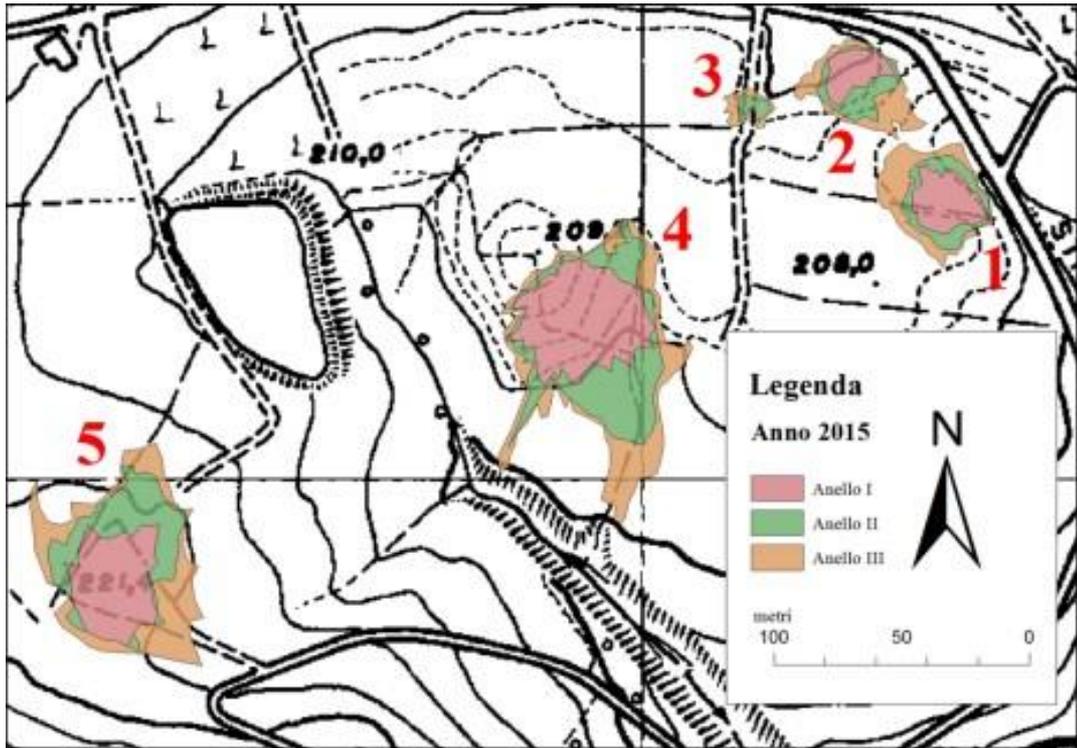


Figura 8. Coni ed anelli di vegetazione alofila. Anello I: zona sub-afitica; Anello II: vegetazione a *P. fasciculata*; Anello III: vegetazione a *Elymus athericus* e *Atriplex patula* (Dallai, et al. 2016)

3 I vulcani di fango e le Salse

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 ed idrocarburi. Si originano a partire da livelli profondi di materiale argilloso ricco in fluidi, probabilmente acqua interstiziale originaria che non è stata espulsa durante le fasi diagenetiche a causa di una rapida sedimentazione o seppellimento al di sotto di strati impermeabili.

La condizione essenziale affinché si sviluppino dei vulcani di fango risulta quindi essere l'esistenza in profondità di un livello sorgente per i sedimenti e i fluidi in risalita. Tale livello è generalmente costituito da spesse successioni di sedimenti fini poco consolidati e relativamente fluidi (con gas in soluzione), che presentano una densità minore rispetto alle rocce sovrastanti. Tali successioni si depositano quando la sedimentazione è rapida ed abbondante. In tali condizioni l'espulsione dei fluidi interstiziali non avviene in modo completo. Il forte carico litostatico, allorché ulteriori sedimenti vi si depositano sopra, dà luogo ad un incremento nella pressione che genera sovrappressioni e migrazione dei fluidi (Kopf 2002).

La generazione di gas, soprattutto metano, accentua il sotto-consolidamento del livello sorgente e contribuisce assieme all'attività tettonica, alla risalita dei fluidi interstiziali verso livelli più superficiali, spesso attraverso piani di faglia e linee di frattura (Oppo 2011).

Gli idrocarburi gassosi, migrando dalla zona di formazione verso la superficie, si separano in funzione della massa molecolare. Il metano, essendo dotato di una massa molto minore rispetto agli altri idrocarburi, raggiunge la superficie più velocemente rispetto ai gas più pesanti (Mannino 2014).

I vulcani di fango sono la manifestazione superficiale più evidente tra le emissioni di fluidi profondi. Le emissioni di fango vengono chiamate anche *cold seeps*; grazie alla temperatura dei fluidi simile a quella dell'ambiente circostante. Nella frazione gassosa di questi fluidi oltre al metano troviamo in minori quantità anche anidride carbonica e tracce di acido solforico.

In condizioni di intensa emissione si ha la fuoriuscita di idrocarburi liquidi e in alcuni casi anche bitumi (MacDonald *et al.* 2004). L'intensità delle emissioni è molto variabile e dipende principalmente dal contesto geologico in cui ci troviamo.

Le espressioni superficiali delle emissioni di gas naturale possono essere classificate in base alla dimensione spaziale, visibilità e tipologia del fluido.

Possiamo avere fuoriuscite di grandi volumi in poco tempo, definite *macroseepage*, dove il flusso è canalizzato in condotti, oppure possono essere estremamente lente e coinvolgere grandi

aree e ridotte quantità di fluidi, in questo caso si parla di *microseepage*. I flussi per il *macroseepage* sono espressi in kg/giorno o tonnellate/anno, mentre per il *microseepage* si esprime il flusso per massa/area/tempo (Giuseppe Etiope 2015).

Esistono diverse strutture e morfologie assimilabili ai vulcani di fango. Questi, hanno strutture a morfologie positive, comunemente di forma conica che presentano un condotto di emissione principale centrale ed elementi superficiali legati alle emissioni dei fluidi, come *mud flows*, grifoni e *pools*. I grifoni sono vulcani di fango sviluppati in altezza dove l'attività di emissione è simile ad un vulcanismo di tipo stromboliano con improvvise attività parossistiche. Le *mud pools* o polle di fango, invece, hanno un rilievo laterale pressoché inesistente ed una morfologia interna ad imbuto; spesso queste sono in collegamento con l'acquifero profondo.

L'elemento principale attraverso il quale avviene la fuoriuscita dei fluidi e sedimento prende il nome di *mud volcano pipe*, il condotto principale può presentare diramazioni laterali secondarie che favoriscono la fuoriuscita diffusa in tutta l'area circostante (Dimitrov 2002). Una volta in superficie il materiale emesso dal condotto ha la tendenza a fluire in accordo con la morfologia del terreno.

La morfologia dei vulcani di fango è strettamente correlata alle caratteristiche del fango emesso (viscosità) e del tipo di emissione. La progressiva sovrapposizione delle colate dà luogo ad edifici conici di altezze variabili tra pochi centimetri e varie decine di metri, che presentano pareti laterali tanto più acclivi quando aumenta la viscosità.

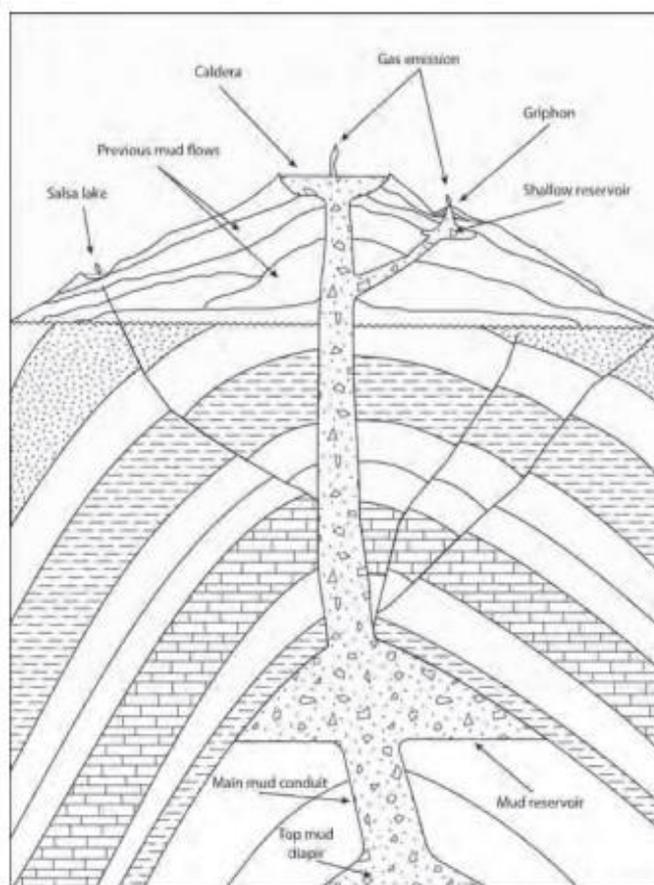


Figura 9 Sezione di un vulcano di fango con i suoi elementi principali (Oppo 2011)

3.1 I vulcani di fango nel mondo

I vulcani di fango si rinvengono a livello globale sia sulla terraferma che sul fondo marino. La maggior parte di questi, si trovano nel margine di placca convergente con spesse sequenze sedimentarie all'interno delle cinture orogeniche alpino-Himalayana, Caraibica e Pacifica (Accaino *et al.* 2007). Esistono circa 2580 vulcani di fango e manifestazioni vulcaniche in 42 aree geografiche del mondo. Le più grandi aree sono in: Azerbaijan, nel versante occidentale del Mar Caspio, Mediterraneo orientale, Trinidad, Cina e Stati Uniti.

Anche se la maggior parte è collocata in zone caratterizzate da tettonica di tipo compressivo, siano esse catene collisionali (es. Barbados), complessi di accrezione (es. Mediterranea Ridge) o zone di avampaese (es. Azerbaijan), si trova del vulcanismo di fango ben sviluppato anche in zone non soggette a compressione come bacini con elevati tassi di sedimentazione, grandi delta sommersi o in zone con intenso diapirismo salino (Dimitrov 2002).

I vulcani di fango dell'Azerbaijan, si trovano nella Riserva statale di Quobustan e sono Patrimonio dell'Unesco, si stima che in questa riserva vi siano il numero maggiore di vulcani di fango in tutto il mondo.



Figura 10. Posizione geografica dei vulcani di fango nel mondo (Baloglanov, Abbasov, e Akhundov 2018)

3.2 I vulcani di fango in Italia

Esiste un'ampia e ricca letteratura storica sui vulcani di fango in Italia. Furono descritti per la prima volta già nel 77 d.C. da Plinio nella sua *Naturalis Historia*.

In Italia, sono stati catalogati cinquanta vulcani di fango da Martinelli e Judd (2004). Oggi, la maggior parte delle manifestazioni sta scomparendo o diminuendo di intensità (Fig. 11). Circa trenta manifestazioni mostrano ancora emissioni di gas continue o episodiche, forti o deboli (Giuseppe Etiope et al. 2007).

I vulcani di fango sono raggruppati in tre aree geografiche principali; nell'Italia settentrionale, in quella centrale e in Sicilia, anche se ne esistono alcuni nell'Italia meridionale e al largo del Mar Adriatico Italiano. I più numerosi si trovano lungo il margine esterno della catena appenninica (Accaino et al. 2007).

Le dimensioni e le forme dei vulcani di fango variano considerevolmente; solo una piccola parte, però, può essere definita “grande” con altezze anche di 2-3 m, e quelle di Nirano ne sono un esempio.

Confrontati con gli esempi mondiali, i vulcani di fango italiani sono piccoli e molto raramente mostrano manifestazioni di rilievo. Un’eccezione può essere l’episodio di eruzione parossistica che ha causato la tragedia del 2014 avvenuta nelle Macalube di Aragona (Agrigento) in Sicilia dove un’ improvvisa fuoriuscita di un grande volume di fango sommerse una famiglia e due bambini persero la vita (Sciarra *et al.* 2019).

I vulcani di fango siciliani sono molto piccoli e difficili da trovare, spesso vengono cancellati da eventi atmosferici come piogge o dall’aratura dei campi (Giovanni Martinelli e Judd 2004). In Sicilia le più conosciute sono le Macalube di Aragona in provincia di Agrigento ma si osservano anche a Monte Bissani nelle vicinanze di Cattolica Eraclea (Agrigento), a Terra Pilata e Xirbi nel territorio di Caltanissetta.

In generale, i vulcani di fango in Italia mostrano un’attività tranquilla continua o intermittente.

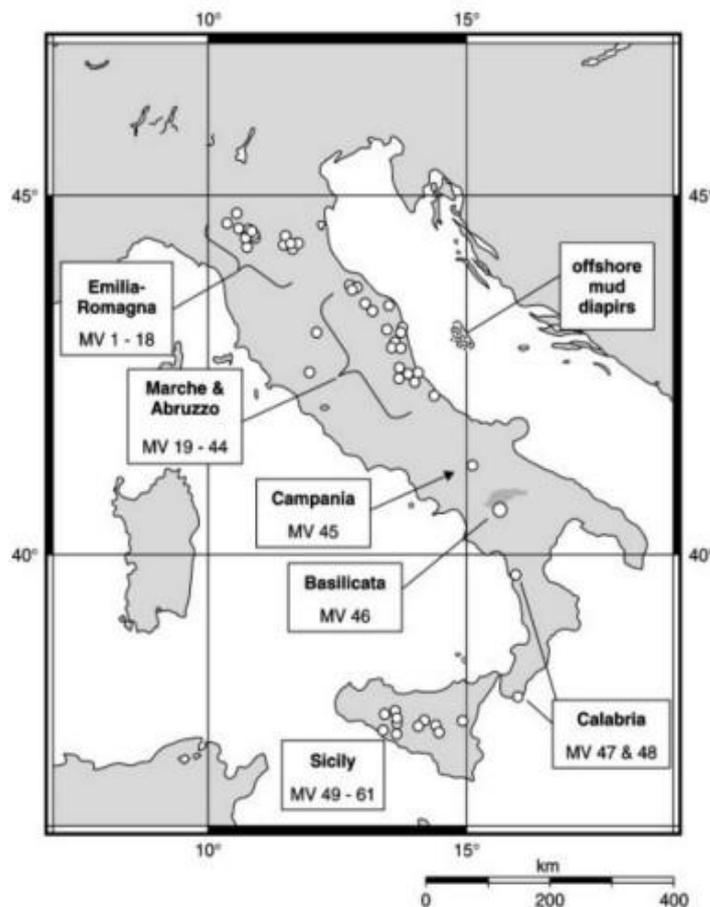


Figura 11. Distribuzione geografica dei vulcani di fango italiani (Martinelli e Judd 2004)

3.3 Caratteristiche delle Salse di Nirano

Le Salse sono prodotte dalla risalita in superficie di acqua salata e fangosa mista ad idrocarburi gassosi e liquidi che risalgono lungo faglie e fratture del terreno che caratterizzano il margine appenninico. Il nome “Salsa”, dal latino *salsus* (salato) deriva dall’alto contenuto di Sali delle acque fangose. La salinità delle acque è da collegarsi alla presenza del mare che occupava la Pianura Padana fino ad 1 milione di anni fa.; perciò, prendono il nome di acque fossili.

L’origine marina delle acque emesse nelle *Salse di Nirano* è stata dimostrata dalle analisi isotopiche (Castaldini *et al.* 2014).

Pozze di fango e grifoni si trovano all'interno di una struttura simile a una caldera in tre gruppi principali due nella parte settentrionale e uno nella parte meridionale della conca (Fig. 12). In totale nella riserva possiamo trovare quattro gruppi di apparati lutivomi “a cono” e tre “a polla” (Liberatoscioli *et al.* 2011). I coni più grandi hanno un diametro basale di circa 4-5 m con un'altezza di 2-3 m dal suolo.

Ciascun grifone produce gas ed acqua fangosa; generalmente vi è un flusso continuo di piccole bolle (circa 1 cm di diametro), ma in alcuni casi, ogni pochi minuti emergono bolle più grandi con diametri maggiori di 10 cm che rompono la superficie (Martinelli e Judd 2004).

Il principale vulcano di fango di Nirano emette da 100 a 300 m³ di gas al giorno (Martinelli *et al.* 1998). Secondo Oppo *et al* (2013) i volumi dei fluidi emessi variano in modo significativo a seconda dei grifoni e delle pozze. Nel primo caso (grifoni), il fango lento e denso generato da brusche eruzioni scorre lungo i lati dei coni, si deposita ed aumenta l’acclività dei pendii della struttura, mentre nel secondo caso, le pozze sembrano contenere fango meno viscoso e avere emissioni più abbondanti e continue di acqua e gas (Giambastiani *et al* 2022).



Figura 12. Area delle Salse di Nirano e localizzazione di grifoni e pozze di fango

3.4 Fonti dei fluidi

Le fonti dei fluidi nei vulcani di fango sono un argomento molto discusso, secondo Kopf (2002) le possibili fonti di fluido nei vulcani di fango possono essere:

- Possibile presenza di fluidi derivanti da compattazione
- Presenza di metano biogenico dalla degradazione della materia organica
- Presenza di metano termogenico
- Migrazione dei fluidi lungo faglie e strutture profonde
- Fluidi generati da disidratazione minerale
- Fluidi idrotermali e alterazione della roccia crostale
- Espulsione del fluido dalla deformazione interna in un'intrusione diapirica

Considerando l'area della Riserva, l'espulsione dei fluidi durante la compattazione è già avvenuta a Nirano, in quanto la Formazione delle Argille Azzurre ha già subito compattazione. Secondo Martinelli, Cremonini, e Samonati (2012), dalle analisi isotopiche dei gas si evince che il gas non ha origine biogenica derivante da degradazione della materia organica; quindi, è possibile che la migrazione dei fluidi sia dovuta ad una sorgente profonda, le caratteristiche del gas non sono di tipo idrotermale ed il metano ha origini termogeniche come anche suggerito da Oppo, Viola, e Capozzi (2017) e da Tassi *et al.* (2012).

4 Materiali e Metodi

4.1 Campionamento delle emissioni con camera d'accumulo e flussimetro

Le misure di flusso di CO_2 , CH_4 ed H_2S dal suolo sono state effettuate con il metodo della camera d'accumulo.

Mediante 3 campagne di campionamento: (1) dicembre 2021, con n. 62 punti di misura, (2) febbraio 2022, con n. 87 punti di misura, (3) giugno 2022, con n. 40 punti di campionamento sono state effettuate in totale 190 misure (Fig. 13). Tutti i punti sono stati presi all'interno dell'area a protezione integrale ed a tutela generale (Fig. 5) nelle principali bocche degli apparati luvivomi e nelle zone circostanti, coprendo un'area complessiva di 40,3 ha e cercando di mantenere sempre la stessa distanza spaziale di 10 m tra un punto e l'altro.

Per quanto riguarda le prime due campagne di campionamento sono stati misurati i flussi di CH_4 e CO_2 , mentre nell'ultima campagna, quella di giugno, è stato misurato anche il flusso di H_2S .

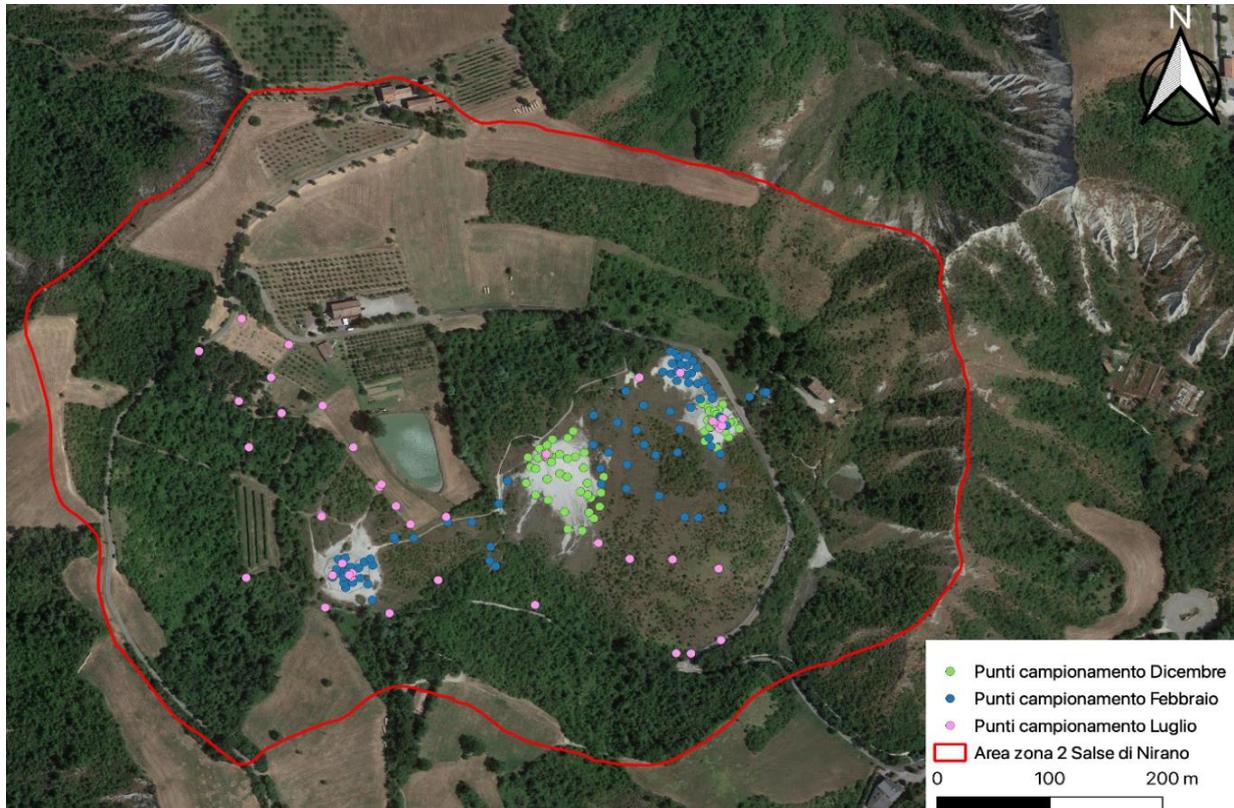


Figura 13. Punti di campionamento

Lo strumento utilizzato è portatile, ed è stato sviluppato da West Systems Srl (Italia), è dotato di una camera d'accumulo di forma cilindrica aperta alla base con superficie di $0,0314 \text{ m}^2$ ed un volume di $0,003 \text{ m}^3$ (Fig.14). Essa dispone di una ventola rotante interna che permette una corretta miscelazione nel volume della camera, di un sensore ed uno zaino che contiene i rilevatori di spettrometri IR per le misure dei gas. Il rilevatore di CO_2 è un LICOR-LI820, molto preciso ed ha un intervallo di misura ampio dai 0 fino ai $600 \text{ mol/m}^2/\text{d}$ ($0\text{-}26400 \text{ g/m}^2/\text{d}$), mentre il rilevatore CH_4 consente di misurare il flusso nell'intervallo da 0,01 fino a $750 \text{ mol/m}^2/\text{d}$ ($0,16\text{-}12000 \text{ g/m}^2/\text{d}$).

Il tutto è collegato ad un computer palmare che permette l'immediata elaborazione dei dati (Capaccioni *et al.* 2011).

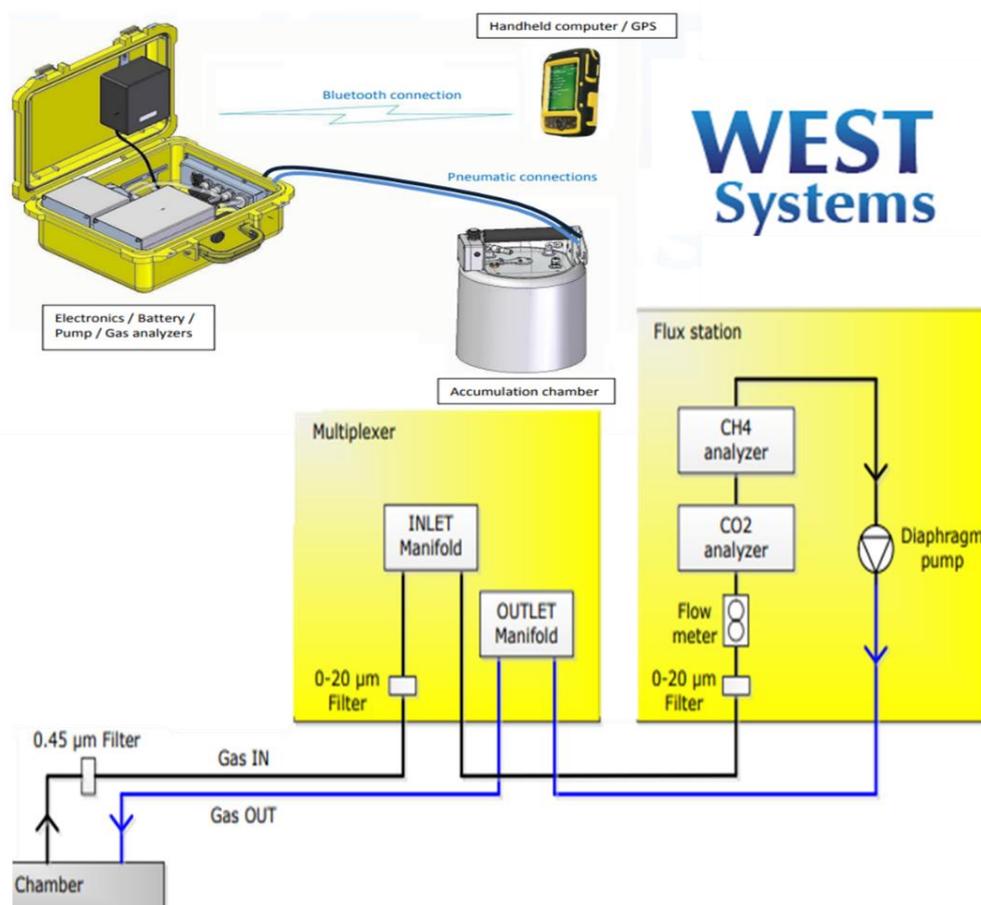


Figura 14. Illustrazione delle 3 unità combinate dello strumento utilizzato in campagna.

Durante la misurazione, è stato possibile visualizzare in tempo reale i diagrammi relativi ai flussi dei gas e la loro variazione nel tempo.

L'aumento della concentrazione dei gas in funzione del tempo è proporzionale al flusso del gas moltiplicato per un fattore di calibrazione (K) dato dal volume, dall'area circolare della base

della camera di accumulo, dalla temperatura e dalla pressione atmosferica (Fig. 15). Questo poi permette di fare la conversione da ppm/s a g/m²/giorno. L'incremento di concentrazione nel tempo registrato nella camera di accumulo viene misurato tramite l'equazione di Hutchinson e Livingstone (Sciarra *et al.* 2017).

Per i dati di pressione atmosferica e temperatura sono stati utilizzati quelli relativi alla stazione meteorologica di Vignola (MO), scaricabili dal database Dext3r di Arpae.

$$K = \frac{86400 \cdot P}{10^6 \cdot R \cdot T_k} \cdot \frac{V}{A}$$

Where

- **P** is the barometric pressure expressed in mBar (HPa)
- **R** is the gas constant 0.08314510 bar L K⁻¹ mol⁻¹
- **T_k** is the air temperature expressed in Kelvin degree
- **V** is the chamber net volume in cubic meters
- **A** is the chamber inlet net area in square meters.

$$F = (C_1 - C_0) / T * (V/A)$$

dove **C₁** = concentrazione di CO₂ o CH₄ alla fine della misura;
C₀ = concentrazione di CO₂ o CH₄ all'inizio della misura;
T = tempo di misura;
V = volume della camera;
A = area della camera.

Figura 15. Sopra: formula per il calcolo del fattore di calibrazione utilizzato nel calcolo del flusso di emissione della camera d'accumulo. Sotto: Equazione di Hutchinson e Livingstone

Una volta finito il campionamento è stato creato un foglio di lavoro Excel, nel quale per ogni punto, sono stati riportati i flussi normalizzati per l'area della camera di accumulo e le coordinate UTM presi in campo con il GPS (sistema di posizionamento globale).

4.2 Indagine geofisiche

Dati geofisici precedentemente acquisiti (Lupi *et al.* 2016) hanno mostrato la capacità del metodo geoelettrico di fornire informazioni utili per definire la struttura del sottosuolo del campo vulcanico di fango di Nirano, ma la profondità di indagine relativamente limitata (fino a 50 m sotto il livello del suolo) non era sufficiente per ottenere evidenze a supporto delle dinamiche precedentemente descritte. A tal fine sono stati acquisiti nuovi dati geoelettrici, con una maggiore profondità di indagine.

Le indagini geoelettriche rappresentano ad oggi una delle tecniche geofisiche maggiormente utilizzate, insieme alla sismica, per lo studio del sottosuolo. Questi rilievi non invasivi si basano sui principi che descrivono la conduzione elettrica attraverso un mezzo: più una sostanza si lascia attraversare dalla corrente elettrica più essa è conduttiva, viceversa si definisce resistiva. Queste misure si basano sull'immissione di correnti elettriche nel terreno attraverso due elettrodi, definiti "elettrodi di corrente" (C1-C2) e sulla misura della differenza di potenziale tra altri due elettrodi definiti "elettrodi di potenziale" (P1-P2). A seconda della configurazione dei diversi elettrodi, si possono investigare porzioni di sottosuolo differenti.

Il parametro che viene misurato in un sondaggio geoelettrico è la Resistività elettrica (ρ), ossia l'attitudine di un materiale ad opporre resistenza al passaggio delle cariche elettriche, essa si misura in Ωm e dipende dalla porosità, permeabilità e dal contenuto dei Sali all'interno dei fluidi presenti nel terreno (Reynolds 2011).

Attraverso procedure di elaborazione dei valori di potenziale, dell'intensità di corrente e dei parametri geometrici relativi alla tipologia di indagine, è possibile ottenere informazioni sulla conducibilità del terreno attraversato dalla corrente elettrica, mettendo in luce variazioni verticali e orizzontali delle stesse. Risulta pertanto possibile una ricostruzione stratigrafica del mezzo indagato e la localizzazione di eventuali aree ritenute "anomale".

La tomografia di resistività elettrica prevede l'inversione congiunta di svariate misure di resistività realizzate secondo gli stendimenti quadripolari classici (Wenner, Schlumberger, dipolo-dipolo, ecc.) e ha come obiettivo l'individuazione di un modello della resistività del sottosuolo in grado di riprodurre il più precisamente possibile i dati sperimentali. Un primo modello viene utilizzato per riprodurre valori di resistività apparente in superficie, risolvendo numericamente alle differenze finite o agli elementi finiti l'equazione generalizzata che lega la densità di corrente all'intensità di corrente all'interno di un volume discreto. Questi valori sintetici sono confrontati con quelli reali e la loro discrepanza viene espressa come radice della media dell'errore quadratico, dove per errore si intende la differenza tra il valore misurato e

quello sintetico. Attraverso una procedura di ottimizzazione il modello iniziale viene modificato per ottenere una convergenza statisticamente accettabile tra il dato reale e quello sintetico. Naturalmente il modello finale, il migliore dal punto di vista statistico, rappresenta soltanto una possibile immagine della realtà. Come tutti i metodi geofisici, infatti, la tomografia di resistività elettrica è soggetta alla non-unicità della soluzione e deve essere quindi affiancata, per una corretta interpretazione, ad altre metodologie geofisiche o a metodi diretti di indagine. I dati acquisiti durante un'indagine di tomografia di resistività sono in genere presentati in forma di pseudosezioni, in cui i valori di resistività sono graficati come curve di livello interpolate a partire dai dati puntuali con posizione orizzontale nel punto medio del quadripolo utilizzato per la misura e posizione verticale pari alla pseudoprofondità. Tale pseudoprofondità è legata ai valori di sensibilità delle varie geometrie di acquisizione determinati per un semispazio omogeneo.

I sondaggi geoelettrici presso la Riserva sono stati eseguiti lungo due profili quasi ortogonali utilizzando una spaziatura interelettrodica di 20 m, per entrambi i profili sono stati impiegati per motivi logistici un numero limitato di 42 elettrodi.

Sono state utilizzate le configurazioni di Wenner (W), Wenner-Schlumberger (WS), Dipolo-Dipolo (DD) sia diretto che inverso e Polo-Dipolo (PD) (Fig.16).

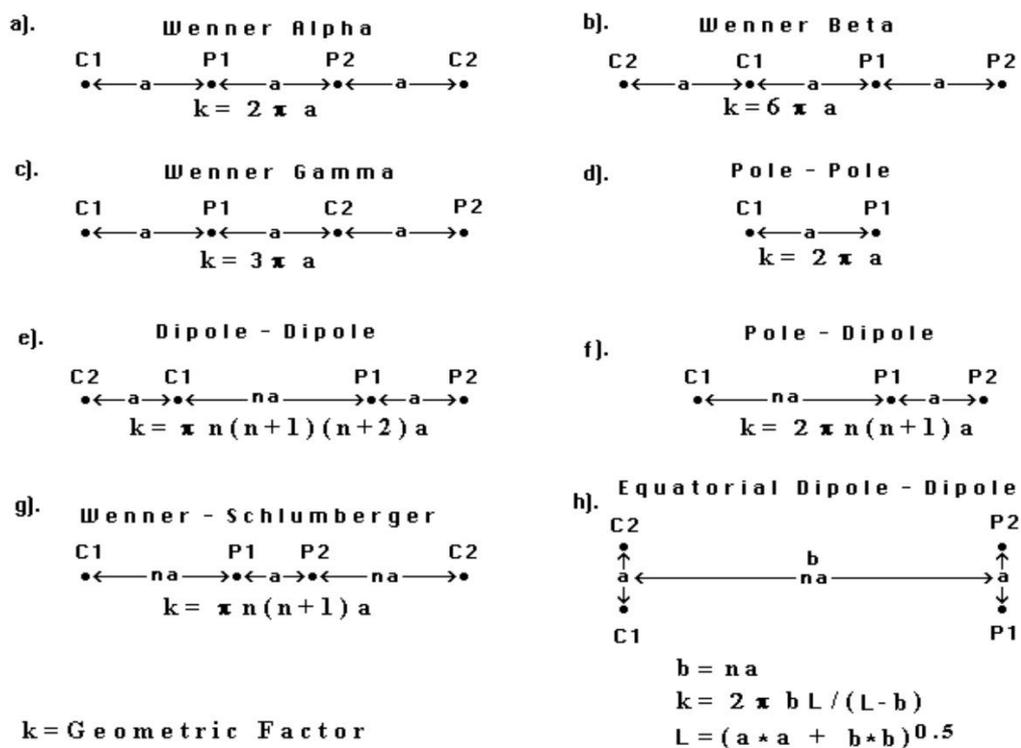


Figura 16. Disposizioni elettrodica delle principali configurazioni impiegate per le tomografie elettriche.

4.3 Metodologia del calcolo del budget di carbonio

L'aspetto chiave della ricerca è la caratterizzazione delle emissioni di carbonio nell'area delle saline per valutare quanto esse pesino sulle emissioni globali.

La quantificazione delle fonti geologiche naturali delle emissioni di carbonio (CH₄ e CO₂) consente di migliorare la valutazione delle emissioni antropiche in atmosfera delle industrie dei combustibili fossili, dell'agricoltura e della zootecnia. In particolare, il calcolo del flusso globale di CH₄, è oggetto di un continuo dibattito (Dlugokencky et al. 2011, Lan et al. 2021). Le stime delle emissioni bottom-up (basate su dati provenienti da inventari e misurazioni effettuate) e le stime top-down (dati atmosferici, carote di ghiacci e modelli inversi) convergono su una produzione globale di geo-CH₄ di circa 45 Tg y⁻¹ (Mazzini *et al.* 2021).

Al contrario, recenti stime basate su misurazioni della carota di ghiaccio di ¹⁴CH₄ dell'era preindustriale suggeriscono valori di uno o due ordini di grandezza inferiori (da 0,1 a 5,4 Tg y⁻¹) con un valore medio di 1,6 Tg y⁻¹, il che aumenterebbe notevolmente la stima della frazione antropica (Hmiel *et al.* 2020). Vi sono grandi discrepanze tra le stime delle sorgenti di metano naturale di Hmiel *et al.* (2020) e degli altri studi anche condotti su specifiche sorgenti geologiche come i vulcani di fango.

Per il bilancio dei gas, in questo studio sono state utilizzate le misurazioni delle emissioni bottom-up, effettuate durante le campagne di campionamento (dicembre 2021 - giugno 2022) sulle bocche degli apparati lutivomi e nel terreno circostante. La selezione dei siti campionati per quanto riguarda il *seepage*, è stata principalmente legata alla logistica del sito.

I dati sono stati elaborati con Microsoft Excel, con il quale si è potuto fare l'analisi esplorativa (valori medi, deviazioni standard ecc.), l'elaborazione di tabelle e i relativi grafici.

4.4 Costruzione di un GIS come contenitore di dati

A seguito delle campagne di campionamento, un aspetto fondamentale della ricerca è stato quello dell'elaborazione dati, costruendo ed utilizzando il Geographical Information System (GIS).

In particolare, in questo studio sono stati utilizzati diversi software: QGIS (versione 3.22.6-Białowieża), Surfer11 e Microsoft Excel.

Un sistema GIS immagazzina, analizza, gestisce e presenta i dati a livello geografico. In generale, le applicazioni GIS sono strumenti che permettono agli utenti di formulare richieste

interattive, analizzare informazioni spaziali, editare dati, mappe e presentare i risultati di tutte queste operazioni.

Attraverso le tecnologie GIS è possibile studiare e visualizzare, sottoforma di livelli tematici sovrapponibili, una moltitudine di informazioni geografiche (raster o vettoriali) che, opportunamente collegate al database, consentono di effettuare analisi statistiche, generare mappe tematiche derivate, visualizzare elementi grafici o effettuare valutazioni ambientali che non sarebbero ottenibili in tempi brevi.

I dati nel GIS possono essere sottoforma di punti, linee o aree, vengono descritti da numeri ed archiviati sottoforma di coordinate x, y prelevate in campo con il GPS. Con questi dati il sistema è in grado di manipolare la geometria degli oggetti e le relazioni tra essi creando nuove informazioni. È inoltre possibile associare ad ogni dato geografico, informazioni descrittive denominate attributi. Gli attributi possono comprendere un'ampia gamma di informazioni che vengono organizzate in tabelle; ogni colonna o campo contiene i valori singoli dell'attributo ed ogni riga o record rappresenta i valori di tutti gli attributi relativi ad un singolo punto.

Il GIS prevede la gestione di tutte queste informazioni in un database relazionale, ma l'aspetto che lo caratterizza rimane quello geometrico, esso memorizza la posizione del dato impiegando un sistema di proiezione e di riferimento scelto dall'operatore (Ferrucci 2009).

Caratteristica fondamentale di un GIS è la sua capacità di georeferenziare i dati, ovvero di attribuire ad ogni elemento le sue coordinate spaziali, risulta quindi opportuno scegliere correttamente la proiezione e il sistema di riferimento. In Italia, i sistemi di riferimento più utilizzati sono il Gauss-Boaga e l'Universale Traversa di Mercatore (UTM), inoltre per ridurre gli errori legati alla proiezione, questi sistemi sono suddivisi in fusi ovest ed est per la proiezione Gauss Boaga, e 32N, 33N e 34N per UTM. I datum validi in Italia invece sono: Monte Mario, ED50, WGS84, ETRS89, IGM95, RDN2008.

Per i nostri dati, dato che la riserva ricade nel fuso UTM 32N abbiamo usato come sistema di riferimento: "WGS84/UTM zona 32N".

Il progetto, Qgis, è stato impiegato per lo sviluppo della cartografia base, per l'overlay di diversi livelli informativi e per la visualizzazione di diversi modelli di dispersione ed interpolazione dei dati.

Un altro software utilizzato è stato Surfer 11, un'applicazione utile per eseguire la mappatura 3D delle superfici, l'analisi delle superfici o la modellazione del terreno.

Questo software converte i dati in mappe ad isolinee e trame della superficie. I dati sparsi (*scattered*) vengono importati su una griglia e poi usati per produrre carte con linee di uguale emissione dei gas serra, sulle quali si possono sovrapporre altri dati per il confronto e la

correlazione. Con questa applicazione è stato effettuato lo studio della variabilità spaziale dei tassi di emissione, analisi necessaria per la successiva predizione spaziale dei dati nel processo di interpolazione.

Il metodo di interpolazione statistico che abbiamo utilizzato è il kriging. Il kriging è un algoritmo geostatistico che utilizza un insieme limitato di punti per stimare il valore di una variabile in un campo spaziale continuo, utilizzando la correlazione spaziale tra i punti campionati per interpolare i valori nel campo spaziale, considerando il modo in cui una proprietà varia nello spazio attraverso il modello del variogramma scelto e validato (Golden Software Inc).

Una volta fatta l'interpolazione per ogni attributo, sono state create delle mappe con isolinee di ugual emissione.

5 Risultati e Discussione

5.1 Budget del carbonio

L'analisi dei dati ha comportato, come prima cosa, il calcolo della statistica descrittiva, al fine di valutare le principali caratteristiche dei valori ottenuti ed eventuali presenze di anomalie o errori legati al campionamento.

Le misure dei flussi sono state suddivise in due gruppi: uno che si riferisce alle misure prese in prossimità delle bocche (27 punti di misura) che rappresentano circa il 14% dei dati; ed uno che si riferisce alle misure effettuate nell'area della riserva lontano dalle bocche (163 punti di misura) che rappresentano l'86% dei dati.

Nelle tabelle 1 e 2 vengono mostrati i principali parametri statistici dei dati analizzati, la prima riguarda le bocche dei vulcani di fango e la seconda riguarda l'area ad essi circostante, quindi il flusso in termini di diffusione o *seepage*.

I dati mostrano una distribuzione molto ampia, come anche evidenziato dagli elevati valori di deviazione standard (Tab. 1-2). Data la presenza di una vasta gamma di valori, dagli alti coefficienti di variazione (CV, deviazione standard/ media*100) e dai valori di asimmetria, i dati sono associati ad una distribuzione asimmetrica dovuta dalla presenza di diversi outliers, riconducibili alle emissioni relative alle bocche degli apparati campionati.

I dati riguardanti il flusso di CH₄ relativi al *seepage*, mostrano un flusso sempre positivo con una media di 3,62 g/m²/d. Il valore massimo di misura riscontrato durante il campionamento è di 233,88 g/m²/d ed è attribuibile alla presenza di un'emissione secca presente in una fessura del terreno ma non visibile ad occhio nudo.

In seguito, è stato calcolato il bilancio dei flussi in tonnellate all'anno relativo alle bocche (Fig. 17) ottenuto dalla somma dei flussi in g/m²/d tenendo conto dell'area complessiva delle bocche (0,9756 m²). I dati rilevati confermano che il *macroseepage* emesso dai vulcani di fango è principalmente composto da metano e in minori quantità da altri gas. Infatti, il flusso totale di CH₄ emesso dagli apparati di fango campionati risulta essere di circa 163,46 t/y mentre i flussi di CO₂ ed H₂S sono decisamente minori con valori 4,10 t/y e 0,00017 t/y rispettivamente.

In Figura 18 viene raffigurato il budget parziale delle emissioni relative all'area attorno agli apparati lutivomi; i flussi sono stati ottenuti in termini di tonnellate all'anno moltiplicando il flusso in g/m²/d per un'area di 109800 m².

Complessivamente l'area circostante le bocche campionate (Fig. 13) emette circa 1650 t/y di CO₂, 532 t/y di CH₄ e 2,60 t/y di H₂S.

Anche Etiope *et al.* (2007) e Sciarra *et al.* (2019) hanno stimato la produzione di CH₄ di Nirano da *macroseeps* (grifoni, pools ed emissioni secche) e *microseeps* (diffusione dal suolo). Secondo (Giuseppe Etiope *et al.* 2007), le *macroseeps* prese individualmente emettono circa 6 t/y ed è una stima simile a quella ottenuta da questo studio (circa 6,78 t/y). Mentre per quanto riguarda l'output del *microseeps*, i dati di Etiope *et al.* sono superiori (26,4 t/y vs 3,26 t/y).

Rispetto alle stime di (Sciarra *et al.* 2019), invece, i dati ottenuti in questo lavoro sono leggermente maggiori sia per il *macroseeps* che per il *microseeps* (rispettivamente 4,72 t/y vs 6,78 t/y e 2,13 t/y vs 3,26 t/y).

Le differenze ottenute possono essere dovute al differente periodo di indagine, alla diversa densità di campionamento e al fatto che, come detto in precedenza, le emissioni del fango sono in continua evoluzione.

BOCCHE LUTIVOME				
	CH ₄ flux (g/m ² /d)	CO ₂ flux (g/m ² /d)	H ₂ S flux (g/m ² /d)	CH ₄ /CO ₂ (g/m ² /d)
N	27	27	13	27
MEDIA	19316,77	432,12	0,04	30,28
DEV STANDARD	50472,06	827,60	0,04	34,29
MIN	6,78	-45,11	0,01	-36,19
MAX	241259,24	3066,10	0,13	117,31
MEDIANA	1632,37	152,32	0,02	24,12
ASIMMETRIA	3,87	2,70	2,12	0,55
COEFFICIENTE DI VARIABILITA'	261,29	191,52	102,88	113,25

Tabella 2. Statistiche descrittive dei dati campionati sulle bocche dell'area di Nirano, i dati sono espressi in termini di flusso g/m²/d

SEEPAGE				
	CH ₄ flux (g/m ² /d)	CO ₂ flux (g/m ² /d)	H ₂ S flux (g/m ² /d)	CH ₄ /CO ₂ (g/m ² /d)
N	163	163	28	163
MEDIA	3,62	11,22	0,02	1,43
DEV STANDARD	17,37	27,35	0,02	4,12
MIN	0,70	-8,08	0,00	-0,81
MAX	223,88	296,22	0,09	41,50
MEDIANA	2,17	4,44	0,01	0,49
ASIMMETRIA	12,75	7,57	3,15	7,24
COEFFICIENTE DI VARIABILITA'	480,07	243,72	98,30	287,45

Tabella 2 Statistiche descrittive dei dati relativi al seepage in termini di flusso espresso in g/m²/d

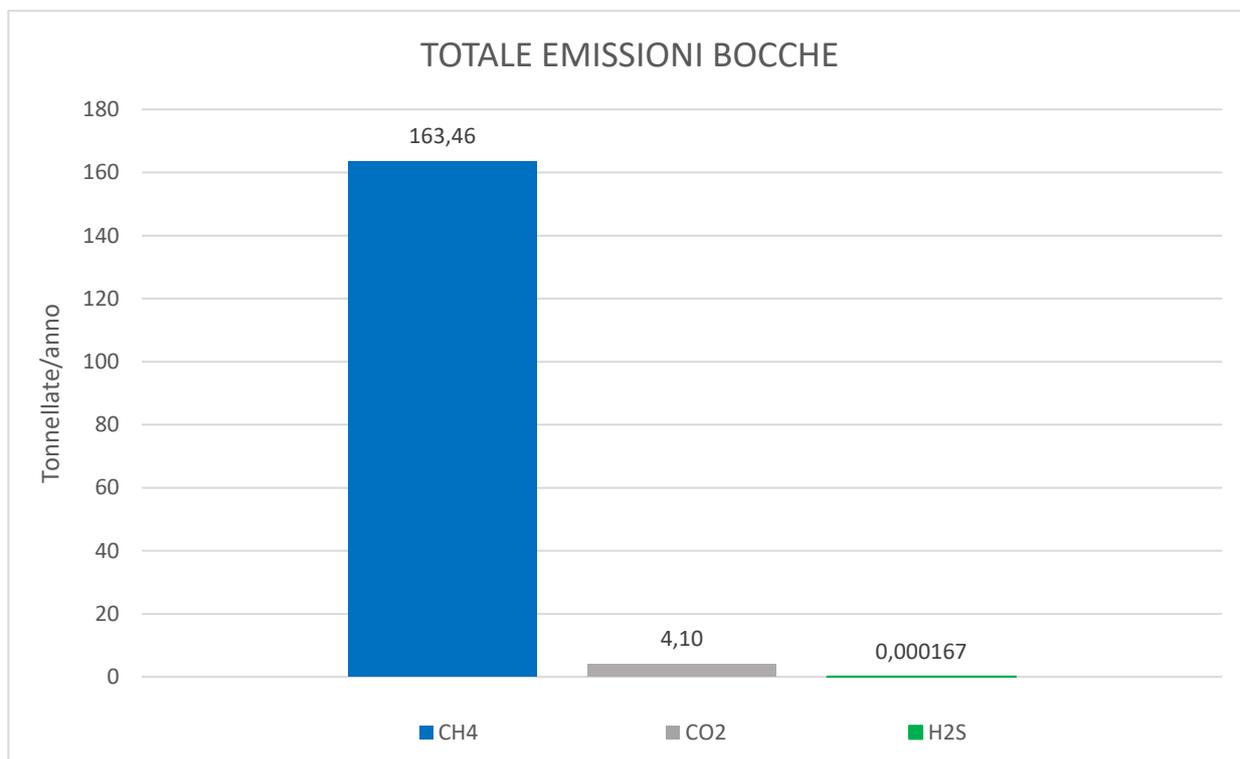


Figura 17. Bilancio parziale delle emissioni misurate nell'area di Nirano in tonnellate all'anno, i dati sono relativi alle bocche.

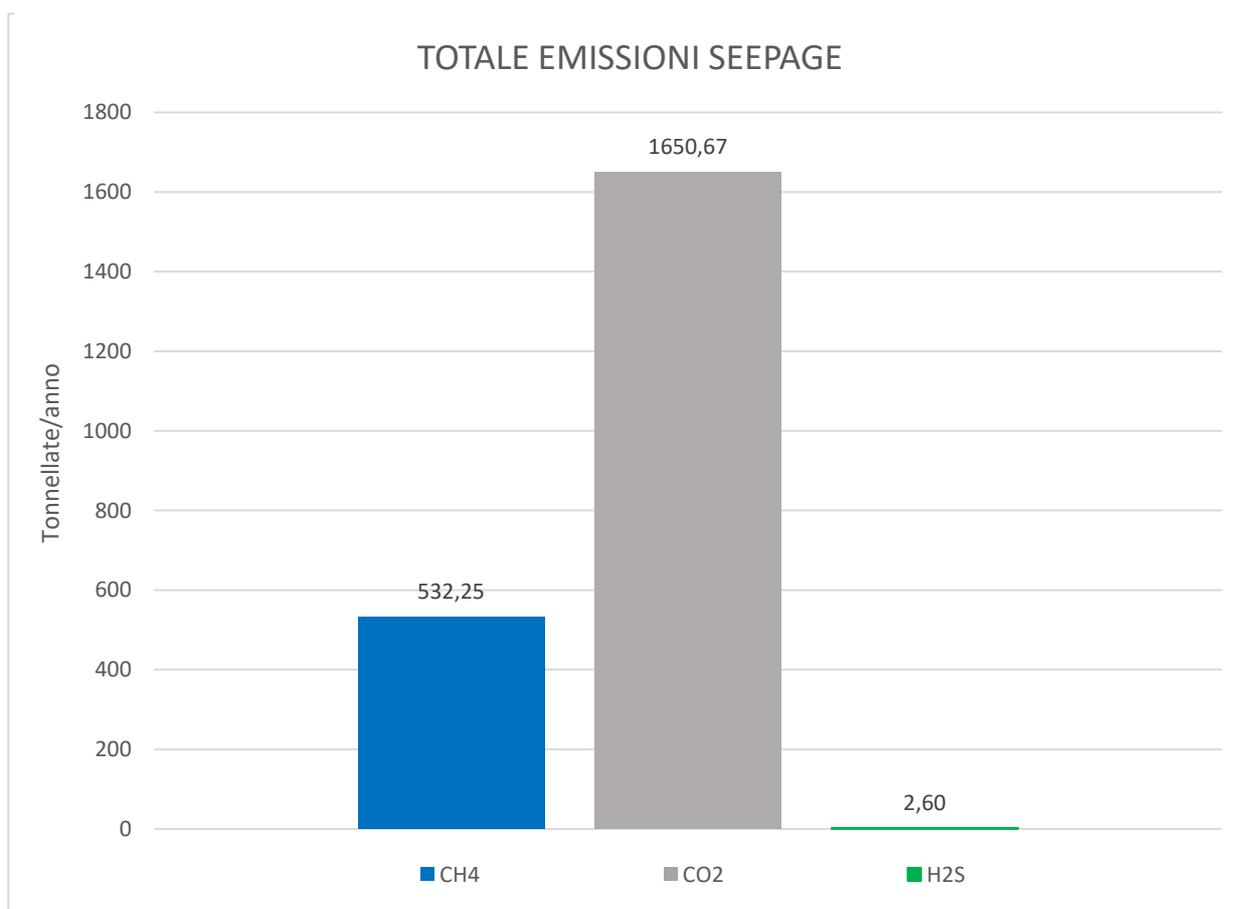


Figura 18. Bilancio parziale delle emissioni misurate nell'area di Nirano in tonnellate all'anno, i dati sono relativi ai punti relativi alla diffusione tramite seepage.

Con l'utilizzo dei dati dei flussi espressi in $\text{g/m}^2/\text{d}$, sono state elaborate delle mappe con isolinee di ugual emissione utilizzando algoritmi di kriging.

Dalle mappe del CH_4 (Fig. 19) ottenute dai dati sia delle bocche che del *seepage* presi in tutti i campionamenti effettuati, si può notare la presenza di punto nella parte SW che presenta un'emissione molto alta ($>200000 \text{ g/m}^2/\text{d}$) che corrisponde ad una bocca di uno dei tre apparati lutivomi maggiori dell'area.

Sono visibili anche dei nuclei con valori debolmente anomali ($2000-4000 \text{ g/m}^2/\text{d}$) che sembrerebbero allineati con il sistema di faglie normali presenti nell'area, ipotizzato sulla base dei dati ottenuti dalla geoelettrica profonda effettuata. Questo sostiene l'ipotesi di (Sciarra et al. 2017) che suggeriscono come la presenza di anomalie, indichi la presenza di vie di fuga ad alta permeabilità collegate con gli strati più profondi e probabilmente connessi alla presenza di vie preferenziali di risalita dei gas, come un sistema di frattura e/o faglie. Queste aree sono correlate positivamente con le anomalie mappate da (Lupi et al. 2016).

Dalle mappe dei tassi di emissione della CO_2 (Fig. 20) ottenuta considerando tutti i punti campionati, si può notare la presenza di un settore con valori maggiori ($>2200 \text{ g/m}^2/\text{d}$) rispetto alla zona circostante, localizzata nella parte meridionale della conca nei pressi del vulcano N15. Inoltre, vi è la presenza di un'anomalia nell'area NE della riserva, nei pressi di Cà Rossa con un'emissione di CO_2 di $1628,58 \text{ g/m}^2/\text{d}$ e $1057,07 \text{ g/m}^2/\text{d}$ di CH_4 .

Le mappe ottenute sono state anche confrontate con quelle pubblicate da (Sciarra et al. 2019) nell'area delle Salse di Nirano. Le mappe di distribuzione dei flussi di Sciarra et al (2019) (Fig. 22) evidenziano, secondo gli autori, la presenza di un degassamento più intenso in concomitanza dei bordi morfologici della caldera.

La mappa del H_2S (Fig. 21) è stata prodotta utilizzando solo i dati relativi alle bocche e al *seepage* del campionamento di giugno. Nella mappa si evidenzia un'area nella parte centrale della riserva con valori maggiori ($0,07-0,125 \text{ g/m}^2/\text{d}$) di H_2S rispetto alla zona circostante. In quest'area particolare, sono presenti due nuclei di concentrazione maggiore, uno nei pressi della bocca dell'apparato lutivomo N14 ed una nelle vicinanze del laghetto artificiale presente all'interno della riserva.

I dati ottenuti confrontati anche con i risultati geoelettrici e con i risultati di Giambastiani *et al.* (2022), evidenziano che non vi è una forte diffusione dei gas dovuti alla risalita da serbatoi profondi, ma bensì una risalita lungo vie preferenziali con eventuali *buffers* in piccoli acquiferi poco profondi (4-20 m) dove il gas in risalita, viene intrappolato ed immagazzinato temporaneamente.

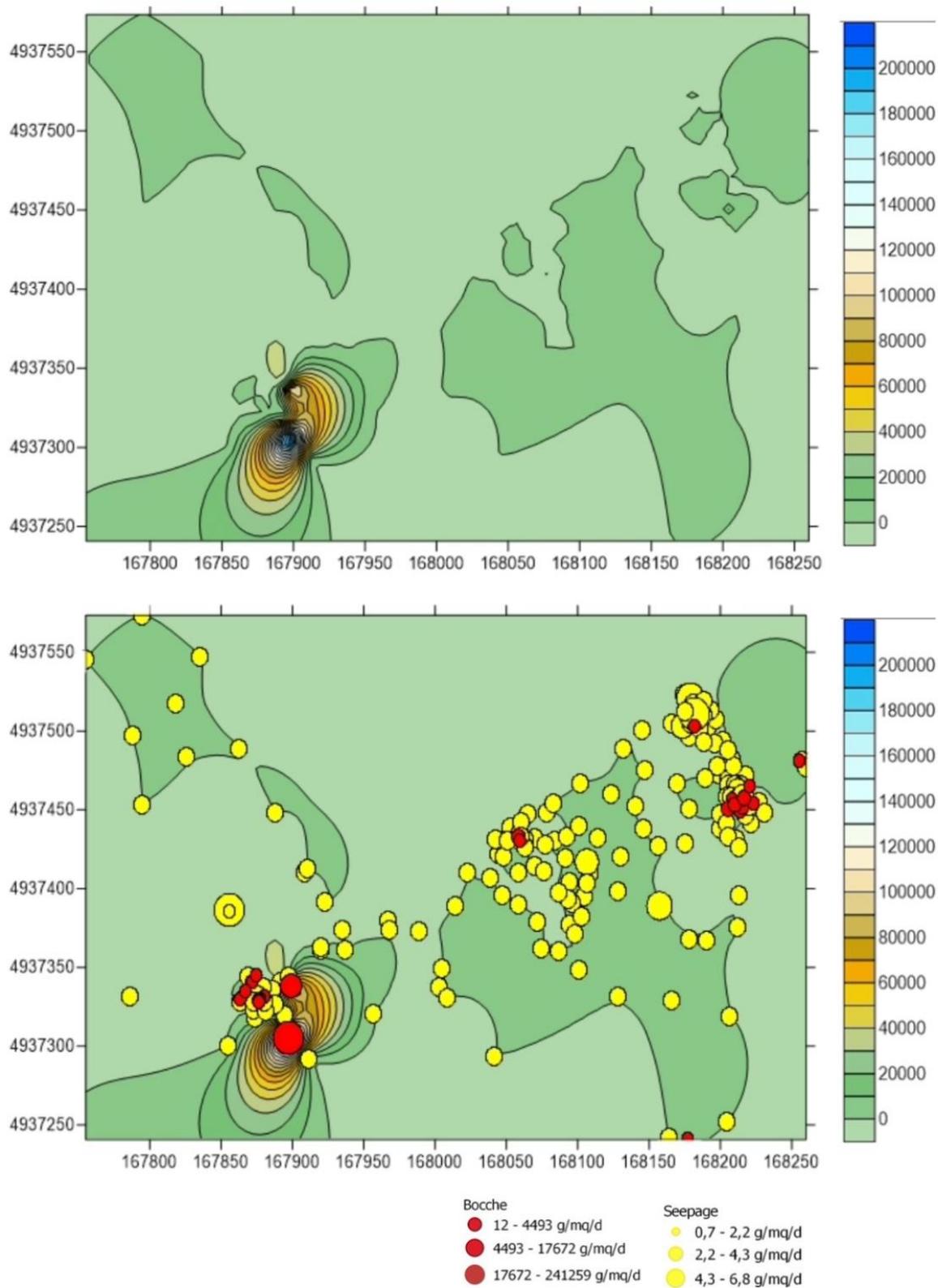


Figura 19. Sopra; mappa delle linee di ugual tasso di emissione per il flusso di CH₄ di tutti i punti campionati nell'area di Nirano. Sotto; mappa del flusso di CH₄ con l'aggiunta dei punti relativi alle bocche lutivome (cerchi rossi) e relativi al seepage (cerchi gialli). La dimensione dei punti è proporzionale all'emissione.

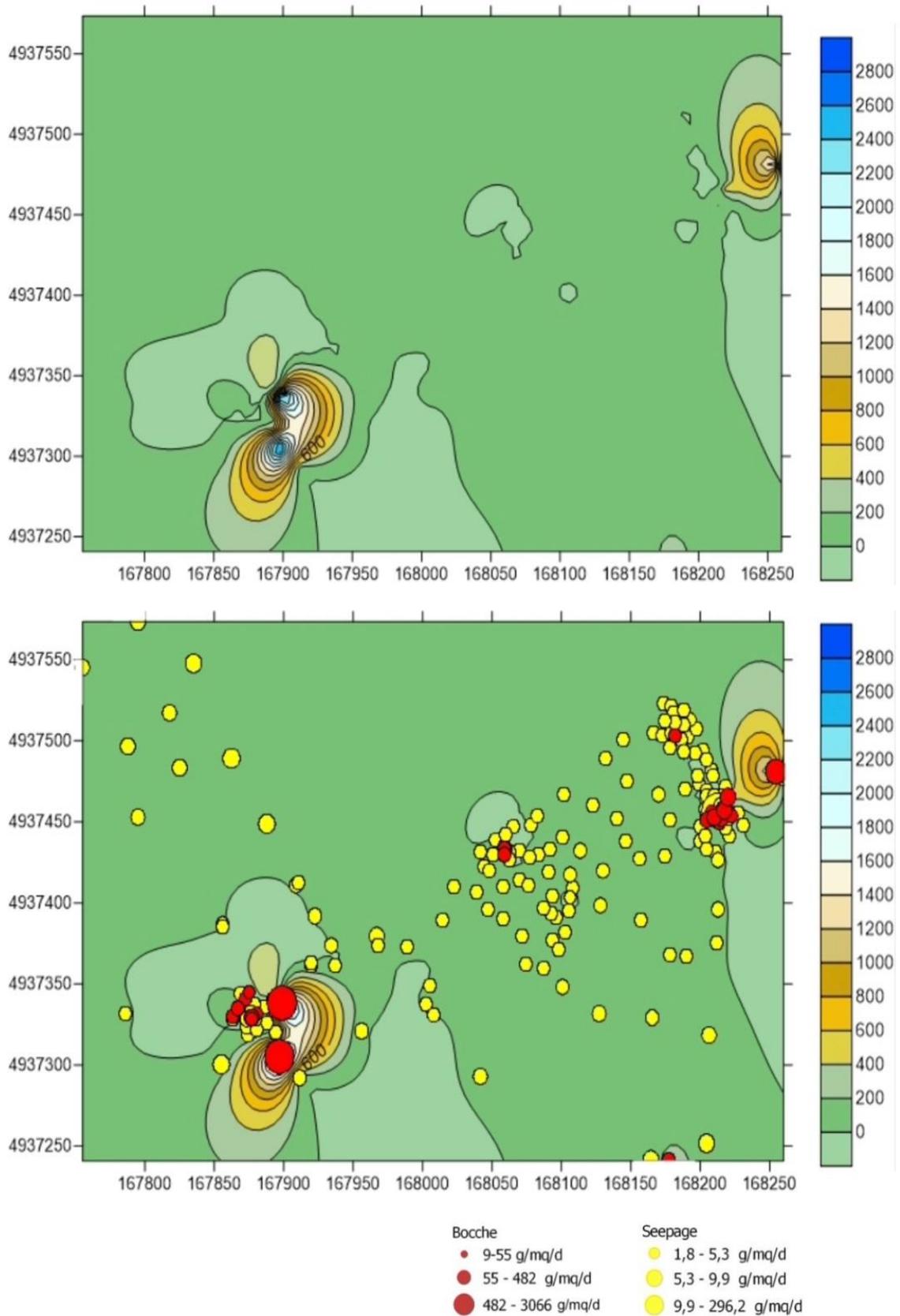


Figura 20. Sopra; mappa del flusso di CO₂ di tutti i punti campionati nell'area di Nirano. Sotto, mappa del flusso di CO₂ con l'aggiunta dei punti relativi alle bocche litivome (cerchi rossi) e relativi al seepage (cerchi gialli). La dimensione dei punti è proporzionale all'emissione.

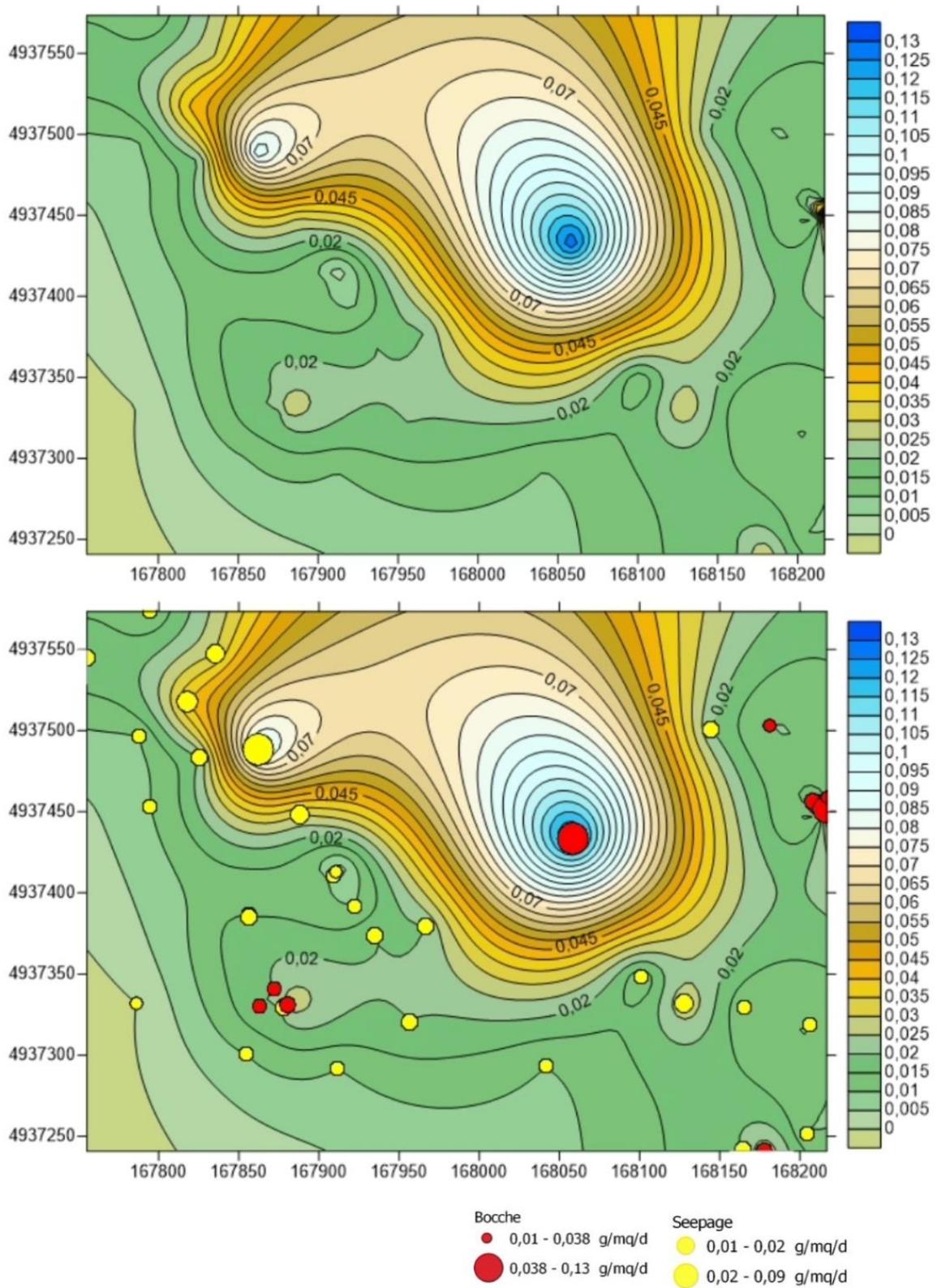


Figura 21. Sopra; mappa del flusso di H₂S dei punti campionati a giugno nell'area di Nirano. Sotto, mappa di contorno del flusso di H₂S con l'aggiunta dei punti relativi alle bocche lutive (cerchi rossi) e relativi al seepage (cerchi gialli). La dimensione dei punti è proporzionale all'emissione.

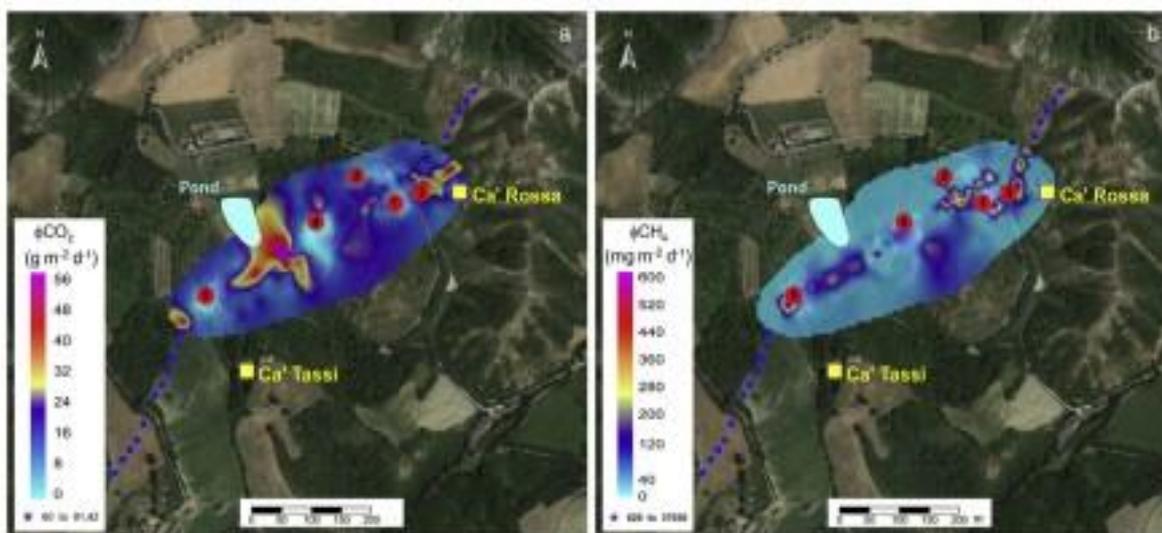


Figura 22. Mappa di distribuzione dei flussi di CO_2 e CH_4 delle misurazione effettuate nello studio di Sciarra *et al.* (2019)

Essendo il metano, il secondo gas serra che contribuisce maggiormente al cambiamento climatico, dopo l'anidride carbonica, è stato anche calcolato il bilancio del CH_4 in termini di tonnellate equivalenti di CO_2 (Tab. 3). La tonnellata equivalente di CO_2 esprime la quantità di gas ad effetto serra come prodotto del peso del gas e del loro "Global Warming Potential" (GWP). Questa misura permette così di convertire in un'unica metrica, le diverse emissioni di gas serra con differenti effetti climalteranti al fine di poterli confrontare anche su diverse scale, dal livello areale fino ad una scala globale.

Per quanto riguarda l'area di Nirano, la stima delle emissioni di gas serra emesse è di circa 0.02 Mt CO_{2eq} (Tab. 3) una quantità irrisoria se confrontata con le stime delle emissioni di metano naturale globali di circa 50 milioni di tonnellate annue effettuate Etiope (2005) e Mazzini *et al.* (2021).

Le emissioni misurate a Nirano sono state incorporate e valutate anche nel bilancio provinciale e comunale (Fig. 23). Le emissioni di gas climalteranti (GHG) su scala regionale sono rese disponibili ed accessibili dall'inventario dell'emissioni elaborato da Arpa dell'Emilia-Romagna. Questo è stato costruito seguendo la metodologia IPPC (Intergovernmental Panel on Climate Change), la quale suddivide i principali settori emissivi in 4 gruppi.

I settori vengono così classificati: settore energetico (Energy), processi industriali e uso dei prodotti (IPPU), agricoltura, foresta ed altri usi del suolo (AFOLU) e settore dei rifiuti (Waste). Prendendo in considerazione la Provincia di Modena (Fig. 23), l'area di Nirano emette una quantità di gas serra che incide meno dell'1 % sul bilancio totale provinciale; mentre su scala

comunale, prendendo in considerazione Fiorano Modenese (Fig. 23), le emissioni della riserva incidono per circa l'8 %.

In Fig. 24 viene mostrata la ripartizione dei gas serra in Italia totali, misurati in tonnellate equivalenti di anidride carbonica divise per settore. L'Italia nel 2020 ha emesso circa 379,19 milioni di tonnellate di gas serra; i settori maggiormente impattanti risultano essere quello energetico ed agricolo.

	t/y	GWP	tCO _{2eq}
CH ₄ Bocche	163,46	21	
CH ₄ Seepage	532,25	21	
CH ₄ Tot	695,71	21	14609,90
CO ₂ Bocche	4,10	1	
CO ₂ Seepage	1650,67	1	
CO ₂ Tot	1654,77	1	1654,77
Totale tCO _{2eq}			16264,67
Milioni di tCO _{2eq}			0,02

Tabella 3. Calcolo delle emissioni totali in termini di tonnellate equivalenti di CO₂

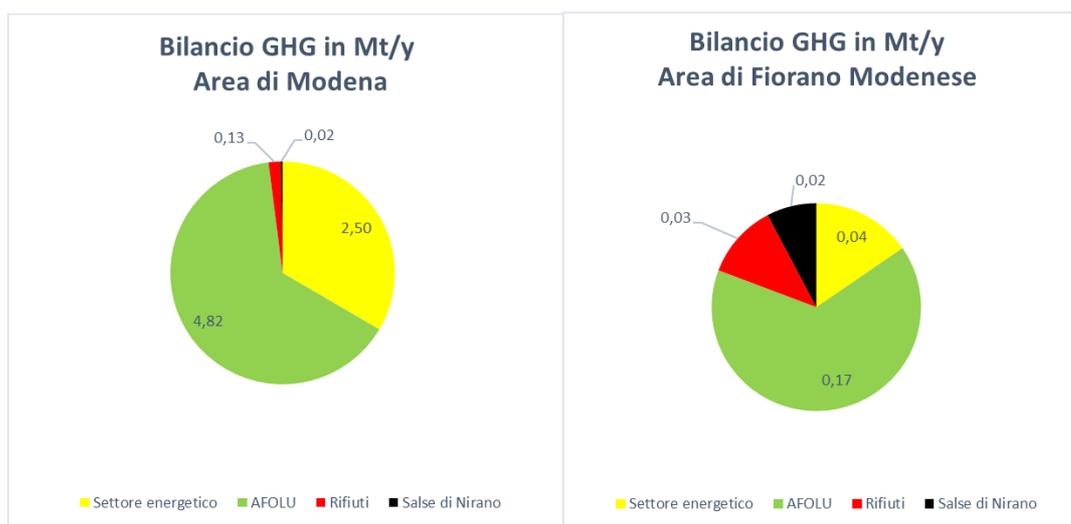


Figura 23. Grafici che mostrano il bilancio delle emissioni di gas serra su scala Provinciale (sinistra) e su scala comunale (destra)

Greenhouse gas emissions by sector, Italy

Emissions are measured in carbon dioxide equivalents (CO₂eq). This means non-CO₂ gases are weighted by the amount of warming they cause over a 100-year timescale.

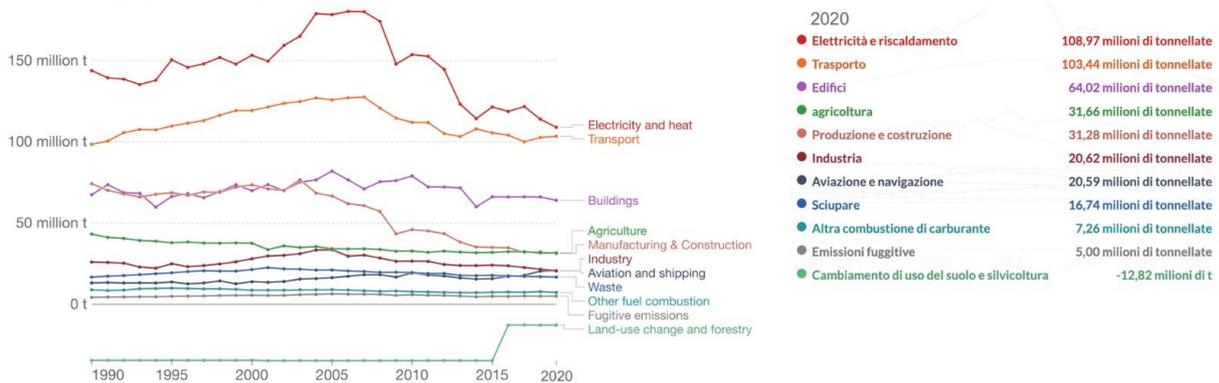


Figura 24. Emissioni di gas serra espressi in tonnellate equivalenti di CO₂ in Italia diviso per settori (Ritchie et.al 2020).

5.2 Risultati dell'indagine geoelettrica

Il profilo P1 si estende da bordo a bordo della caldera in direzione SW-NE, ha una lunghezza totale di 820 m ed attraversa tutti e tre i principali apparati vulcanici. Il profilo N2 si estende in direzione NW-SE per 820 m (Fig. 25).

Per ogni profilo di resistività sono stati calcolati gli errori quadratici medi RMS; per il profilo ETR P1 questo è 15,3%, mentre per ETR P2 è 16,4%. L'RMS viene prodotto sulla base di calcoli statistici e indica la discrepanza tra valori osservati e valori stimati dal modello.

Nel modello di resistività ottenuto con l'inversione dei dati Polo-Dipolo (Fig. 26) si può vedere come la coerenza delle due sezioni, in termini di distribuzione della resistività sia abbastanza buona.

Si notano variazioni di resistività molto ampie, l'intervallo varia da 0,5 Ωm fino a circa 75 Ωm, quindi nella scala cromatica della resistività adottata da blu molto intenso fino ad un viola porpora.

Le sezioni consentono di visualizzare la localizzazione e posizione delle faglie normali, delle rocce marnose del Miocene, delle argille azzurre plioceniche (FAA), degli acquiferi con gas e dei percorsi seguiti dai fluidi che sono indicati con le frecce rosse (Fig. 27 e 28).

La direzione dei flussi gassosi è controllata dalle faglie e dalla presenza di breccia argillosa del Termina (Miocene) e dal conglomerato alla base delle argille azzurre.

Le faglie normali, indicate con le linee nere vengono evidenziate nel contrasto tra nuclei resistivi ed alcune falde acquifere riempite di acqua salmastra, evidenziate dal colore blu intenso nella scala cromatica di resistività. Nell'ETR P1 (Fig. 27), scompaiono i nuclei resistivi

in direzione NE, probabilmente questo cambiamento è dato dalla presenza di una grande faglia normale che rigetta le marne per oltre 200 m.

La sezione P2 (Fig. 28) è parallela alla faglia normale maggiore lungo il suo *footwall*, essa taglia dal *footwall* al *hanging wall* a NW della sezione come anche suggerito dai nuclei poco resistivi di Argilla Azzurra (FAA). Si possono osservare nuclei ad alta resistività poco profondi circa 20-30 m sotto la superficie appartenenti alla Formazione delle marne del Termina (Miocene).

Nella parte SE si nota, inoltre una faglia che passa proprio in prossimità di un'emissione secca. La linea di risalita del fango sembra essere allineata al piano di faglia normale principale e nel suo *footwall*, il che suggerisce che questa faglia sia una via principale per la risalita del fluido. La maggior parte del rigetto delle faglie orientate NW-SE è concentrato nella parte centrale della faglia e diminuisce rapidamente verso le estremità della faglia stessa. Questa distribuzione anomala dei rigetti combinata alla subsidenza localizzata dovuta all'espulsione dei fluidi sotterranei impartisce la forma a conca alla zona di Nirano.

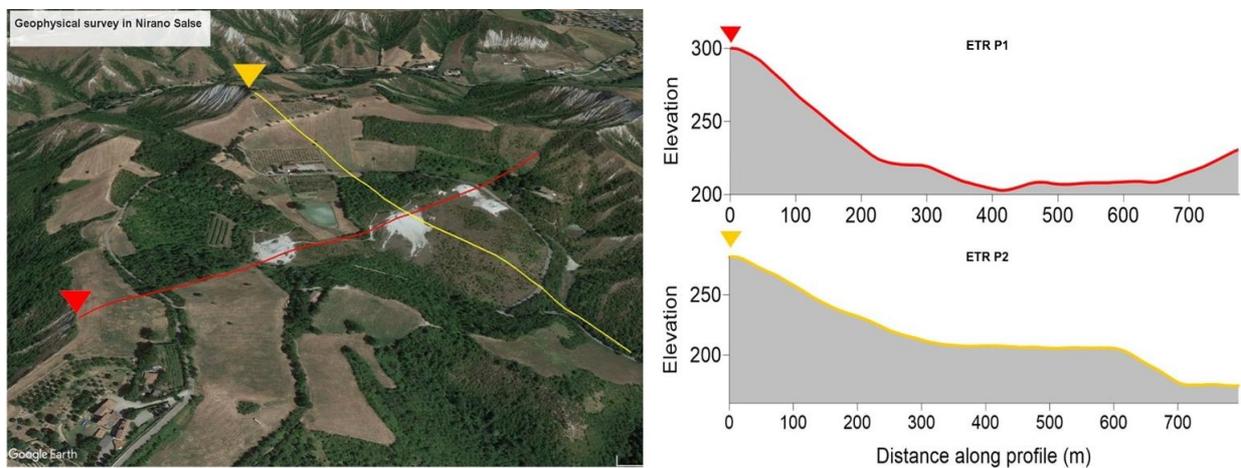


Figura 25. A sinistra, l'immagine mostra l'area delle Salse di Nirano con P1 (linea rossa) ed P2 (linea gialla) che rappresentano i due profili geoelettrici. I triangoli indicano la posizione del primo elettrodo per ogni profilo. A destra, rappresentazione del profilo topografico lungo i due percorsi dell'ERT.

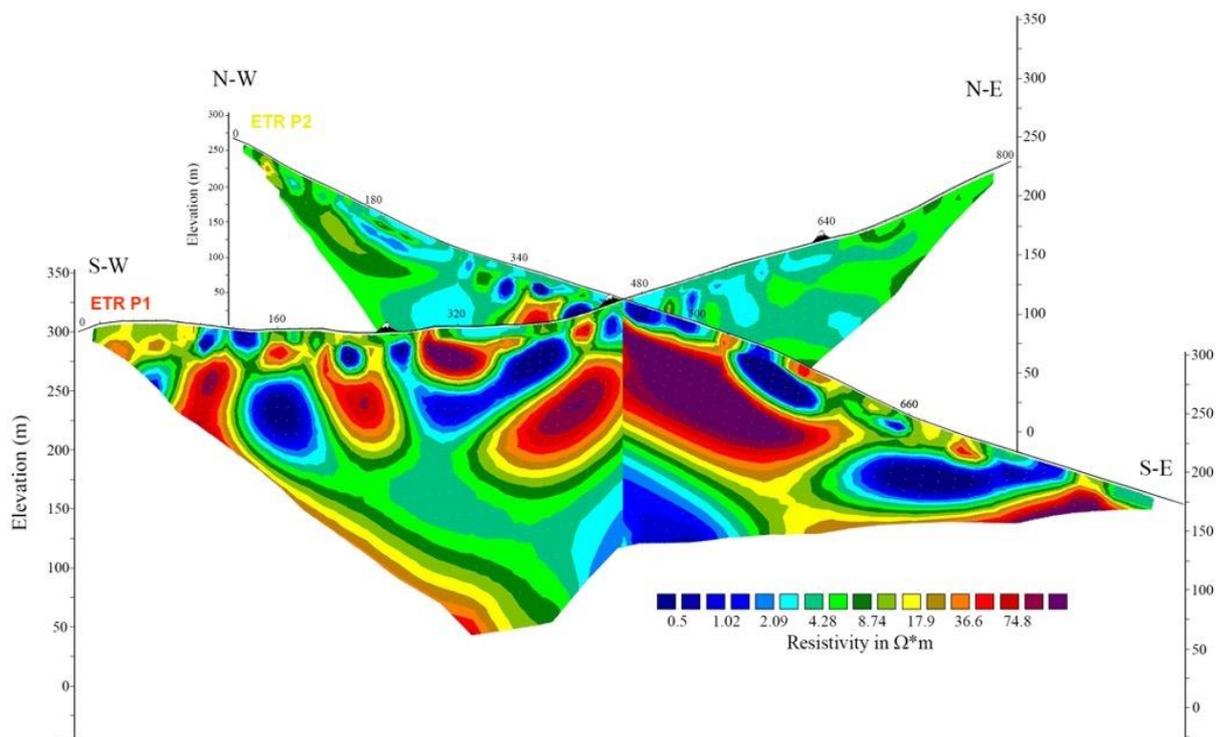


Figura 26. Modello di resistività relativi all'inversione dei dati con configurazione Polo-Dipolo.

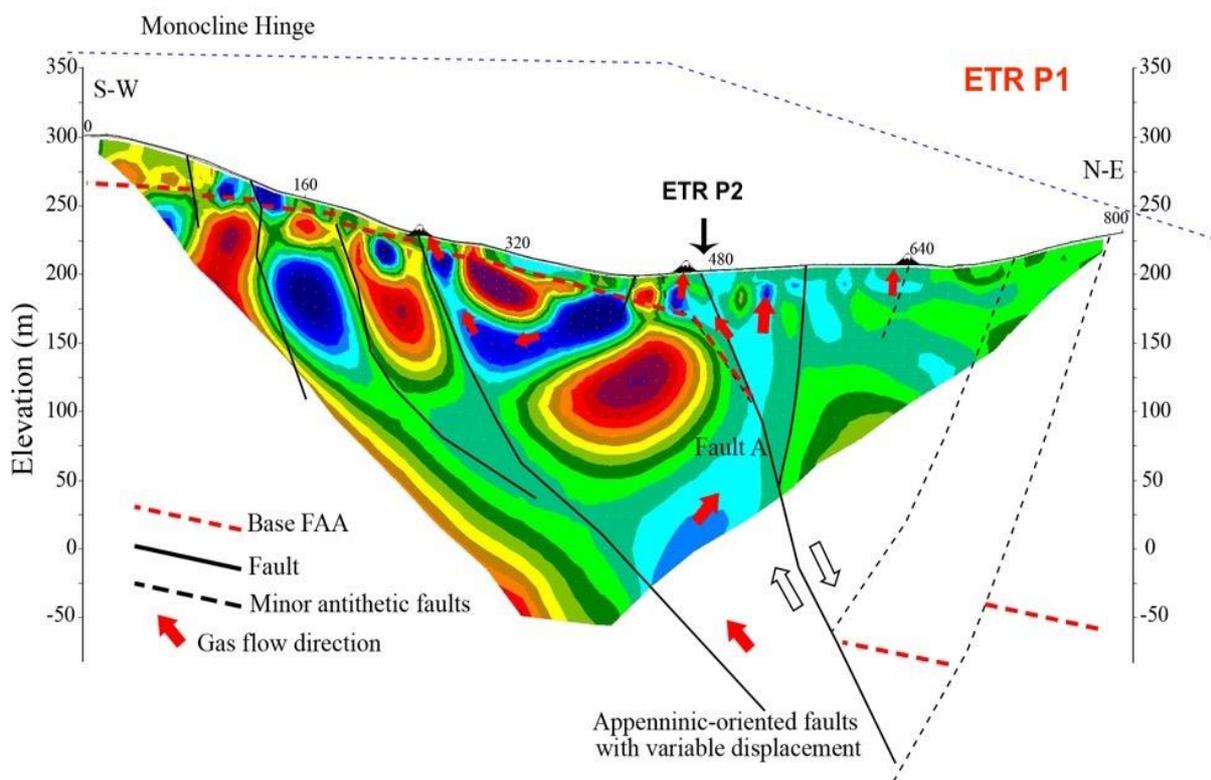


Figura 27. **Pseudosezione** ottenuta dallo stendimento ERT P1 con interpretazione geologica.

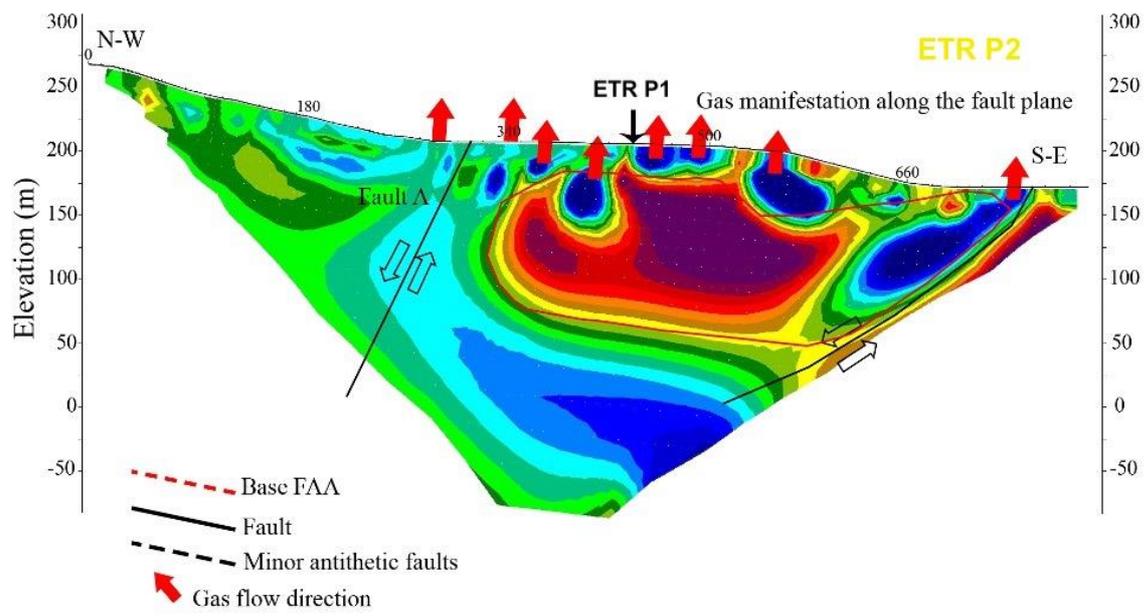


Figura 28. **Pseudosezione** ottenuta dallo stendimento ERT P2, con interpretazione geologica.

6 Conclusioni

Questo lavoro, frutto di mesi di ricerche e lavoro sul campo all'interno dell'Area delle Salse di Nirano, confrontato ed affiancato ad altri studi precedenti, fornisce nuove informazioni utili per la comprensione del ruolo, evoluzione e studio dei vulcani di fango e sul bilancio del carbonio in quest'area specifica.

Osservando le esperienze pregresse, si è cercato di pensare a quali caratteristiche ed aspetti di monitoraggio, tecnologie e ricerche potessero essere ancora effettuate ed incrementate per dare una maggiore caratterizzazione del luogo. A questo proposito, il contributo sperimentale di questo lavoro, è stato quello di raccogliere dati sulle emissioni di gas al fine di definire i processi di migrazione dei gas e stimare il bilancio del carbonio annuo integrandoli con un'indagine geoelettrica a profondità ancora mai indagate in quest'area.

I principali vulcani di fango sono distribuiti lungo un arco di 500 m lungo un allineamento orientato SW-NE, controllato da strutture (faglie e pieghe) con andamento appenninico (NW-SE) che favoriscono la risalita del gas metano profondo.

I risultati mostrano che i flussi di gas in media sono maggiori rispetto alle aree coltivate circostanti per quanto riguarda il CH₄ e simili per la CO₂.

Le emissioni di gas metano sono state convertite in tonnellate equivalenti di CO₂ al fine di poter confrontarle su diverse scale, sia a livello nazionale che mondiale. Il contributo dell'area della Riserva, sebbene minimo su scala nazionale e provinciale, raggiunge le 0,02 milioni di tonnellate di CO_{2eq} all'anno.

La presenza di un sistema di faglie e la loro distribuzione sembrano essere le principali vie di risalita del gas, il quale risalendo si immagazzina temporaneamente in acquiferi poco profondi fino a che la pressione all'interno dei pori non supera la resistenza alla tensione della roccia, con conseguente fuoriuscita dei gas.

Data la continua evoluzione degli apparati lutivomi, caratterizzata dalla continua formazione di nuovi grifoni e pools, risulta necessario un continuo monitoraggio dell'area al fine di studiare l'evoluzione geochimica e tettonica dell'area e anche di ridurre il rischio legato alla continua fruizione della riserva. In prospettiva di studi futuri, risulta efficiente l'adozione di un approccio multi- ed interdisciplinare delle ricerche al fine di costruire un quadro naturalistico ambientale completo della riserva.

7 Riferimenti bibliografici

- Accaino, Flavio, Antonio Bratus, Stefano Conti, Daniela Fontana, e Umberta Tinivella. 2007. «Fluid Seepage in Mud Volcanoes of the Northern Apennines: An Integrated Geophysical and Geological Study». *Journal of Applied Geophysics* 63 (2): 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2007.06.002>.
- Baloglanov, E.E, O.R Abbasov, e R.V Akhundov. 2018. «MUD VOLCANOES OF THE WORLD: CLASSIFICATIONS, ACTIVITIES AND ENVIRONMENTAL HAZARD» 5 (EUROPEAN JOURNAL OF NATURAL HISTORY): 15.
- Bonini, Marco. 2008a. «Elliptical Mud Volcano Caldera as Stress Indicator in an Active Compressional Setting (Nirano, Pedemontane Margin, Northern Italy)». *Geology* 36 (2): 131. <https://doi.org/10.1130/G24158A.1>.
- Bonini, Marco. 2008b. «I vulcani di fango Emiliani: retrospettiva e prospettive», 10.
- Capaccioni, Bruno, Cristina Caramiello, Fabio Tatàno, e Alessandro Viscione. 2011. «Effects of a Temporary HDPE Cover on Landfill Gas Emissions: Multiyear Evaluation with the Static Chamber Approach at an Italian Landfill». *Waste Management* 31 (5): 956–65. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.004>.
- Castaldini, Dorianò, Paola Coratza, e Maria Teresa De Nardo. 2017. «Geologia e Geomorfologia delle Salse di Nirano», 36.
- Castaldini, Dorianò, Chiriac Cosmin, e Camelia ilies Dorinia. 2003. «Computer-elaborated documents contributing to the integrated knowledge of geosites: the example of the natural reserve of “Salse di Nirano”».
- Castaldini, Dorianò, C. Fioroni, e M Soldati. 2014. «The most spectacular mud volcanoes in Italy: guided tour to the “Salse di Nirano” (Modena Apennine)».
- Castaldini, Dorianò, Jairo Valdati, Dorina Camelia Ilies, e Cosmin Chiriac. 2005. «GEO-TOURIST MAP OF THE NATURAL RESERVE OF SALSE DI NIRANO (MODENA APENNINES, NORTHERN ITALY)», 12.
- Dallai, Daniele, Christian Rebecchi, Fabrizio Buldrini, Giovanna Pezzi, e Italo Cuni. 2016. «Distribuzione spaziale della popolazione di *Puccinellia fasciculata* (Torr.) Bicknell nelle Salse di Nirano (SIC IT 4040007)», 9.
- Dimitrov, Lyobomir I. 2002. «Mud Volcanoes—the Most Important Pathway for Degassing Deeply Buried Sediments». *Earth-Science Reviews* 59 (1–4): 49–76. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(02\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(02)00069-7).

- Dlugokencky, Edward J., Euan G. Nisbet, Rebecca Fisher, e David Lowry. 2011. «Global Atmospheric Methane: Budget, Changes and Dangers». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 369 (1943): 2058–72. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0341>.
- Etioppe, G. 2005. «GEM - Geologic Emissions of Methane, the Missing Source of the Atmospheric Methane Budget», 3.
- Etioppe, Giuseppe. 2015. *Natural Gas Seepage*. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-14601-0>.
- Etioppe, Giuseppe, Giovanni Martinelli, Antonio Caracausi, e Francesco Italiano. 2007. «Methane Seeps and Mud Volcanoes in Italy: Gas Origin, Fractionation and Emission to the Atmosphere». *Geophysical Research Letters* 34 (14): L14303. <https://doi.org/10.1029/2007GL030341>.
- Etioppe, Giuseppe, e Stefan Schwietzke. 2019. «Global Geological Methane Emissions: An Update of Top-down and Bottom-up Estimates». A cura di Detlev Helmig e Paul Palmer. *Elementa: Science of the Anthropocene* 7 (gennaio): 47. <https://doi.org/10.1525/elementa.383>.
- Ferrucci, Barbara. 2009. «Costruzione di un Sistema Informativo Geografico Digitale per analisi Ambientali». <https://doi.org/10.13140/2.1.4538.0160>.
- Giambastiani, Beatrice Maria Sole, e Marco Antonellini. 2022. «Dinamica del flusso del fango alle infiltrazioni di gas (Nirano Salse, Italia)».**
- Golden Software Inc. s.d. *Surfer 11 Self-Paced Training Guide*.
- Hmiel, Benjamin, V. V. Petrenko, M. N. Dyonisius, C. Buizert, A. M. Smith, P. F. Place, C. Harth, et al. 2020. «Preindustrial 14CH₄ Indicates Greater Anthropogenic Fossil CH₄ Emissions». *Nature* 578 (7795): 409–12. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1991-8>.
- Kopf, Achim J. 2002. «SIGNIFICANCE OF MUD VOLCANISM: SIGNIFICANCE OF MUD VOLCANISM». *Reviews of Geophysics* 40 (2): 2-1-2–52. <https://doi.org/10.1029/2000RG000093>.
- Lan, Xin, Euan G. Nisbet, Edward J. Dlugokencky, e Sylvia E. Michel. 2021. «What Do We Know about the Global Methane Budget? Results from Four Decades of Atmospheric CH₄ Observations and the Way Forward». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 379 (2210): 20200440. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0440>.

Liberatoscioli, E, D Castaldini, M Conventi, e P Coratza. 2011. «Elaborazioni GIS 3D per la lettura del territorio: un esempio per la Riserva Naturale delle Salse di Nirano (Appennino Modenese)», 9.

«L.R n.24 23/10/2011_ Emilia Romagna». s.d.

Lupi, Matteo, Barbara Suski Ricci, Johannes Kenkel, Tullio Ricci, Florian Fuchs, Stephen A. Miller, e Andreas Kemna. 2016. «Subsurface Fluid Distribution and Possible Seismic Precursory Signal at the Salse Di Nirano Mud Volcanic Field, Italy». *Geophysical Journal International* 204 (2): 907–17. <https://doi.org/10.1093/gji/ggv454>.

MacDonald, I. R., G. Bohrmann, E. Escobar, F. Abegg, P. Blanchon, V. Blinova, W. Brückmann, et al. 2004. «Asphalt Volcanism and Chemosynthetic Life in the Campeche Knolls, Gulf of Mexico». *Science* 304 (5673): 999–1002. <https://doi.org/10.1126/science.1097154>.

Mannino, P. 2014. «Mud volcanoes of Paternò and Belpasso on the south western slope of Mount Etna (Sicily Italy)».

Martinelli, G, e Rabbino. 1998. *I Vulcani di fango di Nirano. Abstract and Guide Book, V International Conference on Gas in Marine Sediment. 202–206.*

Martinelli, Giovanni, Stefano Cremonini, e Eleonora Samonati. 2012. «Geological and Geochemical Setting of Natural Hydrocarbon Emissions in Italy». *Advances in Natural Gas Technology*, 42.

Martinelli, Giovanni, e Alan Judd. 2004. «Mud Volcanoes of Italy». *Geological Journal* 39 (1): 49–61. <https://doi.org/10.1002/gj.943>.

Mazzini, Adriano, Alessandra Sciarra, Giuseppe Etiope, Pankaj Sadavarte, Sander Houweling, Sudhanshu Pandey, e Alwi Husein. 2021. «Relevant Methane Emission to the Atmosphere from a Geological Gas Manifestation». *Scientific Reports* 11 (1): 4138. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83369-9>.

Nisbet, E. G., M. R. Manning, E. J. Dlugokencky, R. E. Fisher, D. Lowry, S. E. Michel, C. Lund Myhre, et al. 2019. «Very Strong Atmospheric Methane Growth in the 4 Years 2014–2017: Implications for the Paris Agreement». *Global Biogeochemical Cycles* 33 (3): 318–42. <https://doi.org/10.1029/2018GB006009>.

Oppo, Davide. 2011. «STUDIO DEI VULCANI DI FANGO PER LA DEFINIZIONE DELLA MIGRAZIONE DEI FLUIDI PROFONDI».

Oppo, Davide, Rossella Capozzi, e Vincenzo Picotti. 2013. «A New Model of the Petroleum System in the Northern Apennines, Italy». *Marine and Petroleum Geology* 48 (dicembre): 57–76. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.06.005>.

- Oppo, Davide, Irene Viola, e Rossella Capozzi. 2017. «Fluid Sources and Stable Isotope Signatures in Authigenic Carbonates from the Northern Apennines, Italy». *Marine and Petroleum Geology* 86 (settembre): 606–19. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.06.016>.
- «Progetto CEETO - Central Europe Eco-Tourism — Comune di Fiorano Modenese». s.d. Consultato 26 luglio 2022. <https://www.comune.fiorano-modenese.mo.it/servizi/ambiente-verde-e-animali/progetto-ceeto-1/progetto-ceeto>.
- Reynolds, J.M. 2011. «Electrical Resistivity Methods». In *An Introduction to Applied and Environmental Geophysics*, 2^a ed.
- Sciarra, Alessandra, Barbara Cantucci, Marzia Conventi, e Tullio Ricci. 2017. «Caratterizzazione geochimica e monitoraggio dei flussi e delle componenti gassose nella Riserva delle Salse di Nirano», 31.
- Sciarra, Alessandra, Barbara Cantucci, Tullio Ricci, Yama Tomonaga, e Adriano Mazzini. 2019. «Geochemical Characterization of the Nirano Mud Volcano, Italy». *Applied Geochemistry* 102 (marzo): 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.006>.
- Tassi, F., M. Bonini, G. Montegrossi, F. Capecchiacci, B. Capaccioni, e O. Vaselli. 2012. «Origin of Light Hydrocarbons in Gases from Mud Volcanoes and CH₄-Rich Emissions». *Chemical Geology* 294–295 (febbraio): 113–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.004>.

Ringraziamenti

Mi sembra doveroso, ed ho il piacere di dedicare questa pagina alle persone che mi hanno supportato, sopportato e tifato per me.

Innanzitutto, ringrazio il mio relatore, il Professore Antonellini ed i miei correlatori, la Dott.ssa Chiapponi ed il Dott. Piombo, sempre disponibili e gentili nel darmi indicazioni e consigli riguardante la fase di progettazione, elaborazione e correzione della tesi.

Ringrazio anche il Prof. Gerardo Romano dell'Università degli studi di Bari "Aldo Moro" per l'elaborazione delle indagini geoelettriche.

Un ringraziamento speciale va a mia madre ed a mio padre, persone speciali nonché punti di riferimento e miei più grandi sostenitori, che instancabilmente mi hanno incoraggiato e permesso di continuare i miei studi fino a qui.

Grazie a mia sorella Giulia, piccola e grande donna con estrema forza e carattere, che con sincerità mi vuole bene e mi ha sempre rivolto le giuste parole di conforto e critiche necessarie.

Un ringraziamento generale alla mia famiglia, in particolare a Sabrina che negli ultimi anni si è appoggiata ai miei consigli ed io ai suoi.

A Giorgia, Annamaria e Marika, amiche lontane ma vicine nel mio cuore, vi ringrazio perché anche a distanza avete sempre una parola di sostegno.

A Simone, amico da una vita e compagno di mille avventure e studio, dall'imparare ad andare in bicicletta fino ai nostri più grandi traguardi.

Infine, non per importanza, voglio ringraziare Samuel, il mio compagno, amico e complice, che da anni, mi sta accanto e riesce a calmarmi e strapparmi un sorriso ogni volta che vi è il bisogno.