

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Territorio

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Tesi di Laurea Magistrale

Gas idrati e cambiamenti climatici lungo il
margine Cileno

Candidato:

Giulia Alessandrini

Relatore:

Prof.ssa Silvia Castellaro

Correlatori:

Dott.ssa Umberta Tinivella

Dott.ssa Michela Giustiniani

Prof. Iván de la Cruz Vargas Cordero

Ringraziamenti

Prima di tutto, vorrei ringraziare la Prof.ssa Silvia Castellaro, dell'Università di Bologna, relatrice di questa Tesi di Laurea Magistrale. Oltre che per la solida formazione accademica, la ringrazio per il considerevole e sincero supporto fornitomi durante la stesura di questo lavoro e in tutti questi anni.

Un ringraziamento particolare va ai miei correlatori. Ringrazio la Dott.ssa Umberta Tinivella e la Dott.ssa Michela Giustiniani, dell'OGS di Trieste, e il Prof. Iván de la Cruz Vargas Cordero, dell'Università di Viña del Mar – Cile, per avermi dato la possibilità di essere introdotta allo studio dei gas idrati. Oltre ad avermi guidata con grande disponibilità, presenza e precisione nell'elaborazione di questa Tesi, mi avete trasmesso la passione per questo settore di ricerca.

Un ringraziamento speciale va ai miei genitori, Graziella e Gabriele. È grazie alla teoria dei merli, di Mignolo col Prof. e al vostro costante incoraggiamento, se oggi sono a Bologna, a conseguire la mia seconda laurea.

Ringrazio le mie coinquiline, Chiara e Greta. Vi ringrazio per avermi sopportata e per l'armonia che avete portato in casa: ricordarmi assiduamente che i clatrati si trovano nelle “scarpere”, è stato di fondamentale aiuto per me.

Ultimi, ma non ultimi, vorrei infine ringraziare i miei compagni di facoltà. In questi anni passati insieme, siete diventati la mia seconda famiglia, dei punti fissi di riferimento. Con voi ho condiviso sia i momenti impegnativi di studio, sia le esperienze più esilaranti della mia vita: semplicemente grazie.

Indice

Riassunto	5
1. Stato dell'arte	7
1.1. I gas idrati	7
1.1.1. <i>Definizione e genesi</i>	7
1.1.2. <i>Individuazione e caratterizzazione</i>	7
1.1.3. <i>L'importanza dei gas idrati</i>	9
1.2. Inquadramento geotettonico del Cile	13
1.2.1. <i>Geodinamica</i>	13
1.2.2. <i>Geologia</i>	14
1.3. I gas idrati in Cile	15
1.4. I terremoti in Cile	16
2. Raccolta e gestione dei dati disponibili nel margine Cileno	19
2.1. Il sistema GIS	19
2.1.1. <i>I dati raster e vettoriali</i>	19
2.1.2. <i>Algoritmi di interpolazione</i>	19
2.2. Raccolta e gestione dei dati	21
2.2.1. <i>Batimetria</i>	21
2.2.2. <i>Temperatura del fondo mare</i>	21
2.2.3. <i>Salinità della colonna d'acqua</i>	23
2.2.4. <i>Flusso di calore</i>	24
2.2.5. <i>Conducibilità termica</i>	28
2.2.6. <i>Gradiente Geotermico</i>	29
3. Modellazione della stabilità dei gas idrati	31
3.1. Le curve di stabilità	31
3.2. I limiti di stabilità dei gas idrati a mare	33
3.3. Modellazione della stabilità dell'idrato di metano nel margine Cileno	34
3.3.1. <i>Condizioni di stabilità attuali</i>	34
3.3.2. <i>Condizioni di stabilità future</i>	36
3.3.2.1. <i>Scenari a 50 anni</i>	37
3.3.2.2. <i>Scenari a 100 anni</i>	40
4. Analisi della modellazione della stabilità degli idrati di metano nel margine Cileno	41
4.1. Stabilità dei gas idrati e riscaldamento globale	41
4.2. Stabilità dei gas idrati e stabilità dei pendii	46
4.2.1. <i>Stabilità a lungo termine</i>	48
4.2.2. <i>Stabilità a breve termine</i>	50
4.3. Stabilità dei gas idrati e terremoti	51

5. Sintesi dei principali risultati conseguiti	53
BIBLIOGRAFIA	55
SITOGRAFIA	62

Riassunto

Nel corso degli ultimi decenni, la comunità scientifica ha incrementato il suo interesse verso lo studio dei gas idrati sia in ambiente oceanico, sia nel permafrost. I depositi naturali di gas idrati sono interessanti oggetti di studio, in quanto rappresentano (i) una potenziale risorsa energetica, (ii) una possibile causa di instabilità dei pendii sottomarini e (iii) costituiscono una componente significativa del bilancio del flusso di carbonio, che può condurre all'aumento del riscaldamento globale. Nei dati sismici, la base del gas idrato è rilevata da un forte riflettore chiamato BSR (*Bottom Simulating Reflector*). Negli ultimi decenni, il BSR è stato rilevato lungo gran parte del margine continentale Cileno, in modo particolare all'interno del prisma di accrezione. Stimare la presenza di gas idrati lungo il margine Cileno, e modellarne il campo di stabilità, risulta importante soprattutto in vista del cambiamento climatico. Questo tipo di indagini, inoltre, acquisisce ulteriore importanza in funzione dell'elevata sismicità di quest'area, potenziale causa di instabilità degli idrati e, di conseguenza, dei pendii sottomarini. Con questo lavoro di Tesi Magistrale è stata modellata la profondità della base della GHSZ (*Gas Hydrate Stability Zone*) lungo un segmento del Margine Perù-Cile centrale, ad una latitudine compresa tra 33°S e 46°S. L'area di studio comprende gli offshore delle località Cilene Valparaíso, Concepción, Arauco, Isla Mocha, Valdivia, Isla de Chiloé e Península de Taitao, focalizzando l'analisi lungo la scarpata continentale. La zona in cui il metano può essere facilmente rilasciato per dissociazione dell'idrato è in corrispondenza dell'intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare, cioè dove lo spessore della zona di stabilità risulta minimo. Al fine di simulare l'effetto del cambiamento climatico sulla stabilità dell'idrato, sulla base delle previsioni IPCC e NASA, la modellazione è stata realizzata per lo scenario attuale (*Scenario S0*) e per altri possibili scenari futuri, supponendo:

- Un innalzamento di sola temperatura di 2°C (*Scenario S1*); un innalzamento del solo livello del mare di 1,6 m (*Scenario S2*); un aumento combinato di temperatura di 2°C e livello del mare di 1,6 m (*Scenario S3*), in un arco temporale di 50 anni;
- Un innalzamento di sola temperatura di 4°C (*Scenario S4*); un innalzamento del solo livello del mare di 3,2 m (*Scenario S5*); un aumento combinato di temperatura di 4°C e livello del mare di 3,2 m (*Scenario S6*), in un arco temporale di 100 anni.

Questo tipo di modellazione ha permesso di osservare, per ciascuno scenario, la variazione dello spessore della GHSZ. Negli scenari *S1*, *S3*, *S4*, *S6*, lo spessore della GHSZ, in alcune aree, si riduce a zero, provocando la potenziale dissociazione completa dei gas idrati. I risultati di questa Tesi Magistrale suggeriscono che il gas idrato svolge un ruolo importante in questa parte del margine Cileno, per due principali motivi legati alla dissociazione del gas idrato. Il primo riguarda il potenziale rilascio di ingenti quantità di gas nella colonna d'acqua: oltre ad impattare sull'ecosistema marino può, in certe condizioni, raggiungere l'atmosfera e contribuire al riscaldamento globale. Il secondo motivo è legato alla stabilità dei pendii sottomarini: la dissociazione dei gas idrati nei sedimenti marini potrebbe innescare delle frane sottomarine che, a loro volta, potrebbero generare tsunami, impattando la vicina area costiera. Infine, è importante sottolineare come l'elevata sismicità di quest'area influisca significativamente sull'insorgenza di tali fenomeni. Ciò costituisce, di fatto, uno dei principali motivi che determinano la necessità di approfondire questa tipologia di studi.

1. Stato dell'arte

1.1. I gas idrati

1.1.1. Definizione e genesi

I gas idrati sono composti clatrati di acqua allo stato solido e gas naturale, principalmente metano, il quale occupa le ampie cavità interstiziali della struttura cristallina (Fig. 1). La quantità massima di metano è fissata dalla geometria del clatrato. In un idrato di metano idealmente saturo, il rapporto molare del metano con l'acqua è di 1:5.75 (Kvenvolden, 1999). Da un punto di vista macroscopico ciò che permette di distinguere la forma più comune

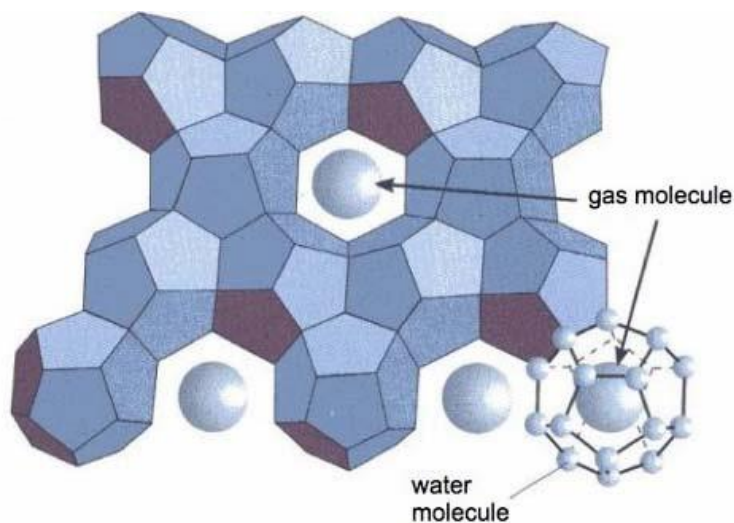


Fig. 1 Solido cristallino di gas idrato: le molecole d'acqua allo stato solido formano un reticolo cristallino, all'interno del quale viene intrappolata la molecola di gas (da Vargas-Cordero, 2009).

dell'acqua solida – il ghiaccio – dagli idrati, è la loro stabilità a temperature anche sensibilmente maggiori di 0°C. La formazione degli idrati, a differenza del ghiaccio, è fortemente dipendente dalla pressione: maggiore è la pressione parziale del gas, maggiore è la temperatura di formazione degli idrati. La maggior parte del metano presente negli idrati naturali si ritiene abbia origine biogenica, per biodegradazione della materia organica accumulata nei fondali marini. Esistono,

tuttavia, anche idrati naturali di gas termogenico, la cui composizione presenta sensibili quantità di etano e propano, generati da gas presenti in giacimenti convenzionali a profondità maggiori e migrati poi in superficie (Borghini, 2005). I depositi di gas idrato in natura possono essere presenti a tutte le latitudini se sono verificate le condizioni per la loro stabilità, dipendenti dalla temperatura, pressione, tipo e concentrazione di gas naturale, salinità dell'acqua e se l'apporto di metano è sufficiente ad iniziare la formazione della struttura del clatrato e a stabilizzarlo. La variazione di uno di questi parametri può causare la destabilizzazione della fase idrata (Sloan, 1998).

1.1.2. Individuazione e caratterizzazione

Per l'identificazione e la quantificazione dei gas idrati nei sedimenti marini si utilizzano principalmente le metodologie sismiche e, in generale, geofisiche. La conoscenza della presenza di idrati *in situ* viene ottenuta da prove sia dirette che indirette. Per le prime, ci si riferisce a campionamenti puntuali effettuati tramite carotaggi, per le seconde, ad acquisizione di dati sismici a riflessione multicanale con *streamer* superficiale e registrazioni

con, ad esempio, *Ocean Bottom Seismometer* (OBS). Le tecniche di analisi di dati sismici per il rilevamento degli idrati si articolano in (i) stima delle velocità sismiche e (ii) conversione di velocità sismiche in termini di concentrazione di idrato. Nelle sezioni sismiche, il forte contrasto in impedenza acustica al passaggio tra sedimenti contenenti gas idrato, sopra, e quelli contenenti gas libero, sotto, produce una forte riflessione, chiamata *Bottom Simulating Reflector* (BSR) (Fig. 2). Questo riflettore è il principale indicatore della base dei gas idrati. È caratterizzato da un andamento che simula il fondo mare, rispetto al quale presenta un'inversione di fase, da un elevato coefficiente di riflessione e in sezione taglia gli orizzonti litologici circostanti.

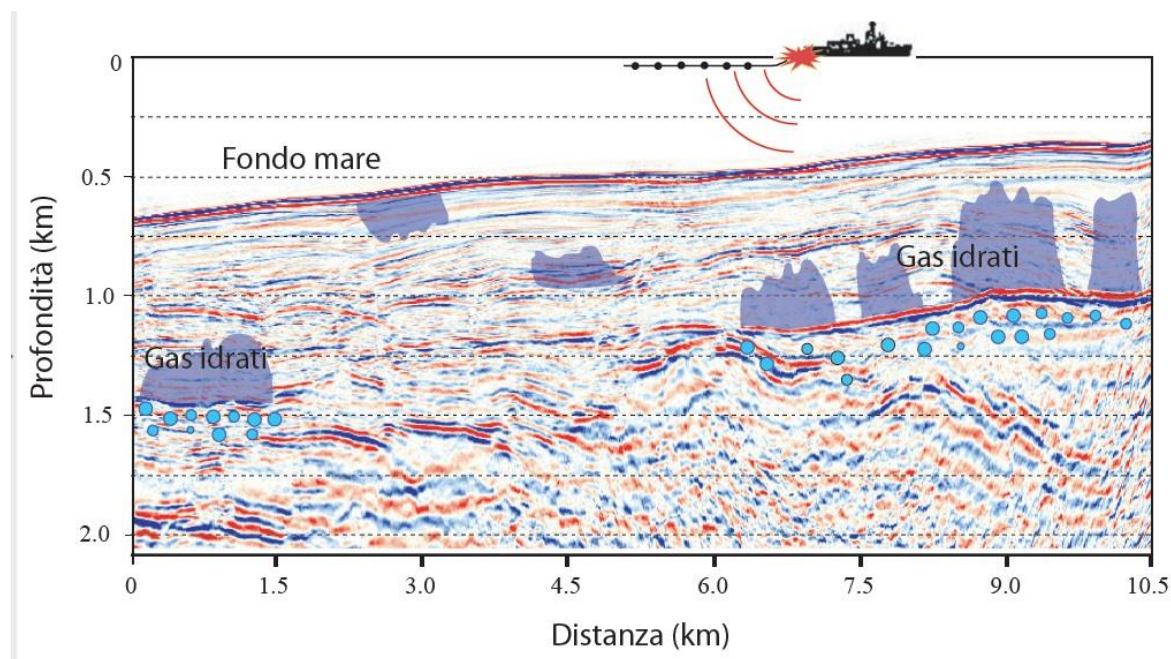


Fig. 2 Sezione sismica rilasciata da un'indagine di sismica a riflessione. Il BSR marca la base della zona di stabilità dei gas idrati. I cerchi azzurri rappresentano il gas libero presente al di sotto del BSR.

La presenza del BSR non è tuttavia un indicatore certo della presenza di idrati. Ad esempio, nei siti di carotaggio 496 e 569 del progetto *Deep Sea Drilling Project* (DSDP) Leg 84, nella fossa centroamericana, nonostante la presenza di un BSR, non è stato recuperato nessun idrato (Sloan & Koh, 2007). Viceversa, Finley e Krason (1986) indicano presenza di idrati senza BSR nei siti 490, 498, 565 e 570 dello stesso progetto. Allo stesso modo, nel sito 994 del progetto *Ocean Drilling Program* (ODP) Leg 164, relativo al margine Cascadia, nell'offshore dell'Oregon, gli idrati sono stati campionati senza un'indicazione di BSR (Paull & Matsumoto, 2000). In più, il BSR può essere prodotto, in sezione sismica, dalla transizione tra le diverse fasi diagenetiche di sedimenti silicei. Il passaggio da opal-A, opal-CT a quarzo produce, infatti, un forte contrasto in impedenza acustica, producendo un BSR che, come nel caso degli idrati, taglia gli orizzonti circostanti. Tuttavia, laddove la risoluzione del segnale lo permetta, si può discernere tra i due tipi di BSR sulla base della polarità del riflettore, in quanto quello generato dalla presenza di sedimenti silicei presenta la stessa polarità della riflessione del fondale marino (Berndt et al., 2004).

Per stimare quantitativamente la concentrazione di gas, nelle varie fasi, all'interno degli spazi porosi del sedimento, si utilizzano i campi di velocità delle onde elastiche (V_p e V_s).

Altre proprietà petrofisiche dei sedimenti, come la cementazione, il tipo di distribuzione del gas libero all'interno dello spazio poroso e la presenza di sovrappressione nello strato di gas, sono ottenute da analisi non convenzionali dei dati sismici (come l'*amplitude versus offset* – AVO) e da approcci teorici, come quelli sviluppati da Carcione & Tinivella (2000) e Tinivella (2002).

Con questi metodi, la presenza di gas idrati è stata osservata inizialmente in aree di permafrost e lungo alcuni margini continentali attivi e alle alte latitudini (Kvenvolden, 1999); in seguito ne è stata rilevata la presenza anche nei sedimenti dei margini continentali di tipo passivo e a tutte le latitudini (per esempio, Vargas-Cordero 2009) (Fig. 3). Tuttavia, alla stima qualitativa non corrispondono accurate valutazioni quantitative. Infatti, da un'analisi approfondita dei dati disponibili risulta che, nonostante gli sforzi per valutare l'abbondanza naturale degli idrati, le stime accurate sono scarse. Sono poche, infatti, le stime indipendenti in condizioni offshore di cui sono noti gli assunti utilizzati nei calcoli. Rispetto ai $3053 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ di CH_4 stimati da Trofimuk et al. (1973), che si basano su pochissime

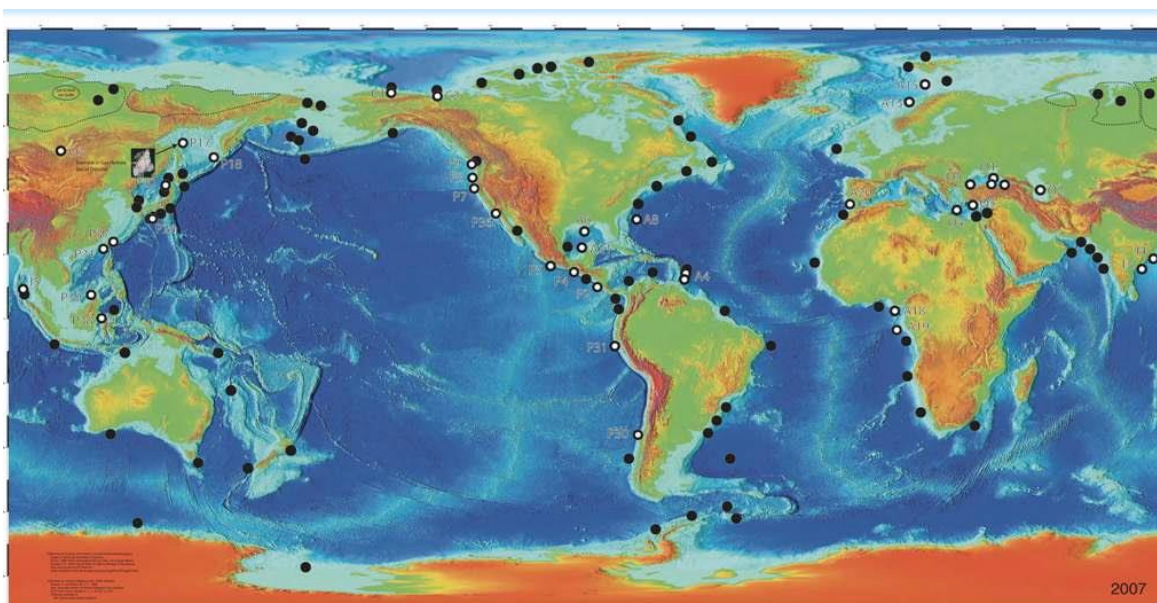


Fig. 3 Distribuzione mondiale di gas idrati. I punti neri indicano l'evidenza di BSR, i punti bianchi indicano carotaggi (da Vargas-Cordero, 2009).

informazioni sismiche, su alcuni campioni di idrati e su calcoli molto grossolani, negli ultimi anni le stime sono significativamente più basse. Tuttavia, nonostante la chiara necessità di rispondere a queste domande, l'abbondanza globale di idrati di metano nei sedimenti marini rimane scarsamente vincolata. Le stime globali degli ultimi 20 anni variano su diversi ordini di grandezza, da 500 a 55800 Gt C, senza una chiara convergenza dei valori stimati (Kretschmer et al., 2015).

1.1.3. L'importanza dei gas idrati

Un importante stimolo alla ricerca sulle condizioni di stabilità dei gas idrati avvenne negli anni Trenta del XX secolo. Nel 1934 E.G. Hammerschmidt comprese, infatti, che i blocchi che ostruivano le linee di trasporto di gas naturale durante i mesi invernali erano costituiti da idrati. In effetti, le condizioni che si verificavano nelle condutture di trasporto di gas naturale corrispondevano alle condizioni di formazione degli idrati (Borghini, 2005). Negli

scorsi decenni, i depositi naturali di gas idrati sono diventati interessanti oggetto di studio per diversi motivi, in quanto:

- i. Rappresentano una risorsa energetica non ancora sfruttata. Una prima valutazione termodinamica (Sloan, 1998) mostra come l'energia contenuta nel metano liberato da un deposito naturale di idrati (energia di combustione) contenga circa quindici volte più energia di quella richiesta per scioglierlo: ciò dimostra che termodinamicamente parlando, risulterebbe vantaggioso recuperare il metano dagli idrati. Attualmente i metodi di recupero di metano sono attuati e praticati solo onshore (nel campo di gas di Messoyakha in Siberia; Makogon, 1997; Moridis et al., 2009), mentre offshore la valutazione è ancora in fase sperimentale, in quanto complicata dai maggiori rischi in caso di rilascio di metano nella colonna d'acqua (Kvenvolden, 1999). Recentemente, ricercatori giapponesi e cinesi hanno avviato dei test con esito positivo per lo sfruttamento del metano da reservoir di idrato, rispettivamente al largo del Giappone (<https://www.mh21japan.gr.jp/english/infomation/976/>) e nel Mare Cinese Meridionale (<http://www.jwnenergy.com/article/2017/8/china-successfully-completes-first-gas-hydrate-trial/>).

I metodi di estrazione di metano dagli idrati comprendono la depressurizzazione, la stimolazione termica, l'iniezione di inibitori e il *gas-swapping*, cioè lo scambio di gas all'interno dell'idrato. Quest'ultima opzione è la più recente: in questo caso si hanno alcune possibili sinergie che ne potrebbero aumentare considerevolmente l'interesse. Il primo motivo risiede nel possibile smaltimento del biossido di carbonio prodotto dai processi industriali (stoccaggio di CO₂ in forma idrata). Il secondo motivo è che questo meccanismo, a differenza dei tre precedentemente esposti, non danneggia i depositi naturali sciogliendo gli idrati (con i relativi problemi di stabilità dei pozzi, subsidenza, ecc.), ma trasforma gli idrati di metano in idrati di CO₂. In questo caso le conoscenze sono però molto meno avanzate e saranno richieste significative ricerche per affinare i meccanismi dello scambio. Per ora, i pochi studi presenti (Tohidi et al., 2010; Jones et al., 2015; Rochelle et al., 2015; Chong et al., 2016) hanno dimostrato la fattibilità termodinamica del processo, in quanto gli idrati di anidride carbonica risultano più stabili di quelli di metano.

- ii. Sono l'habitat naturale di comunità batteriche estremofile. Le aree circostanti i depositi di idrati, in particolar modo quelle che tagliano o sono vicine al fondo mare, spesso ospitano una grande comunità microbiotica/bentonica, le cui condizioni di vita si basano sull'interazione diretta con lo stesso idrato o con il rilascio puntuale di gas nella colonna d'acqua. Queste comunità sono delicate e possono essere seriamente colpite dalle variazioni nel tasso di rilascio del gas, o dallo sfruttamento degli idrati vicini al fondo mare. La comprensione delle condizioni di stabilità degli idrati, al fine di preservare queste comunità batteriche estremofile, ha acquisito una notevole importanza nel ramo delle scienze biochimiche (Wallmann et al., 2015).
- iii. Rappresentano una componente significativa del bilancio del flusso di carbonio che, secondo alcuni autori, può impattare drasticamente sull'aumento del riscaldamento globale (MacDonald & Joye, 1997). La "*Clathrate Gun Hypothesis*" (Kennet et al.,

2003) sostiene che i passati aumenti nella temperatura dell'acqua vicino al fondo mare potrebbero aver indotto una dissociazione degli idrati a larga scala. L'ampio rilascio di metano per dissociazione dell'idrato è stato proposto come meccanismo per spiegare il rapido e significativo cambiamento climatico durante il *Paleocene-Eocene Thermal Maximum* (55 Ma). Questa ipotesi è stata contestata da vari studi (Kvenvolden, 1999; Xu et al., 2001), in cui si ritiene che, senza ulteriori meccanismi aggiuntivi, un trasporto enfatizzato di metano attraverso i sedimenti marini, non potrebbe mai raggiungere l'atmosfera e non sarebbe quindi sufficiente a causare l'aumento in effetto serra. Tale considerazione tiene, infatti, conto della conversione del metano in anidride carbonica nella colonna d'acqua e del suo naturale sequestro nella biosfera. Tutti questi studi sono ad ogni modo in accordo sul fatto che il rilascio di metano potrebbe essere molto probabilmente una diretta conseguenza del riscaldamento climatico (Xu et al. 2001; Giustiniani et al., 2013; Tinivella & Giustiniani, 2013).

Nella più recente valutazione dell'*International Panel on Climate Change* (IPCC, 2014), i dati raccolti confermano l'attuale cambiamento climatico. La concentrazione assoluta di CO₂ nell'atmosfera (~400 ppm) è ~220 volte superiore alla concentrazione di CH₄ (~1.83 ppm); tuttavia le concentrazioni di CO₂ sono aumentate meno del 50% dall'età preindustriale, mentre le concentrazioni di CH₄ sono aumentate del ~150%. Sebbene il tasso di variazione delle concentrazioni atmosferiche di CH₄ è stato mitigato da alcuni periodi di aumenti più lenti (Dlugokencky et al., 1994), l'aumento delle concentrazioni assolute dalla metà del XX secolo e il forte potere radiativo associato a questo gas, giustificano il ruolo preminente che è stato dato al CH₄ nelle discussioni sul riscaldamento operato dai gas serra. Si ritiene, infatti, che una tonnellata di metano abbia un potere di riscaldamento globale da 84 a 87 volte maggiore rispetto all'anidride carbonica in un arco di tempo di 20 anni, e da 28 a 36 volte maggiore in un arco di tempo di 100 anni (IPCC, 2014). Tra i grandi serbatoi di carbonio che interagiscono naturalmente con il sistema oceano-atmosfera, e quindi il clima globale, i gas idrati hanno una rilevanza particolare (Ruppel & Kessler, 2017). Da qui nasce la necessità di comprendere meglio la presenza e le quantità di idrati nel mondo e di caratterizzare le loro condizioni di stabilità, al fine di comprendere l'attuale rischio di dissociazione di questi composti ed un loro possibile feedback positivo nel riscaldamento globale.

- iv. Sono una possibile causa di instabilità dei pendii sottomarini (Fig. 4). Infatti, la resistenza alle deformazioni di taglio aumenta in modo significativo nei sedimenti che presentano idrati, rispetto a quelli che ne sono privi (Borghi, 2005). La destabilizzazione degli idrati, a causa di un aumento della temperatura del mare o di una diminuzione della pressione (derivante da una variazione del livello del mare stesso), potrebbe quindi avere effetti devastanti sulla stabilità del fondale. La maggior parte degli studi su questo tema proviene da una ricerca eseguita su una gigantesca frana sottomarina, la *Storegga Slide*, avvenuta nell'intervallo radiocarbonio 7300 BP – 8150 BP, nell'offshore norvegese. La frana di Storegga ha coinvolto un'area stimata di 85-90000 km² ed è ritenuta una delle più grandi frane sottomarine, con il suo volume totale di 3300 km³ e un'area stimata di nicchia di frana di 30000 km² (Sultan

et al., 2004). La sua origine è ancora discussa: alcuni autori ritengono che durante il riscaldamento termico del periodo interglaciale, una grande frazione di gas idrati si sia dissociata e che l'eccesso di pressione nei pori possa aver agito da innesco. A sostegno di tale ipotesi, vi è la presenza di un gigantesco giacimento di gas (giacimento di Ormen Lange) proprio nei pressi della frana. Altri autori, quali Kvalstad et al. (2002), invece ritengono che l'ipotesi di un terremoto offshore, come causa scatenante, sia più attendibile. Ad ogni modo, dal momento che gli idrati impediscono la compattazione del sedimento, la loro dissociazione *in situ* connessa al cambiamento climatico può tradursi nella formazione di orizzonti deboli in cui può più facilmente essere innescato cedimento (Mienert et al., 2005). La dissociazione degli idrati al BSR, in risposta a una variazione nelle condizioni fisiche a contorno (regime di temperatura e/o pressione) può liberare il gas in eccesso ed elevare la pressione locale dei pori nel sedimento, diminuendo l'effettivo stress normale (Tinivella & Giustiniani, 2013). Da qui nasce l'importanza di migliorare la conoscenza riguardo la relazione tra la stabilità degli idrati, le condizioni di sovrappressione al di sotto del BSR, al fine di valutare la stabilità dei pendii sottomarini in cui si trovano.

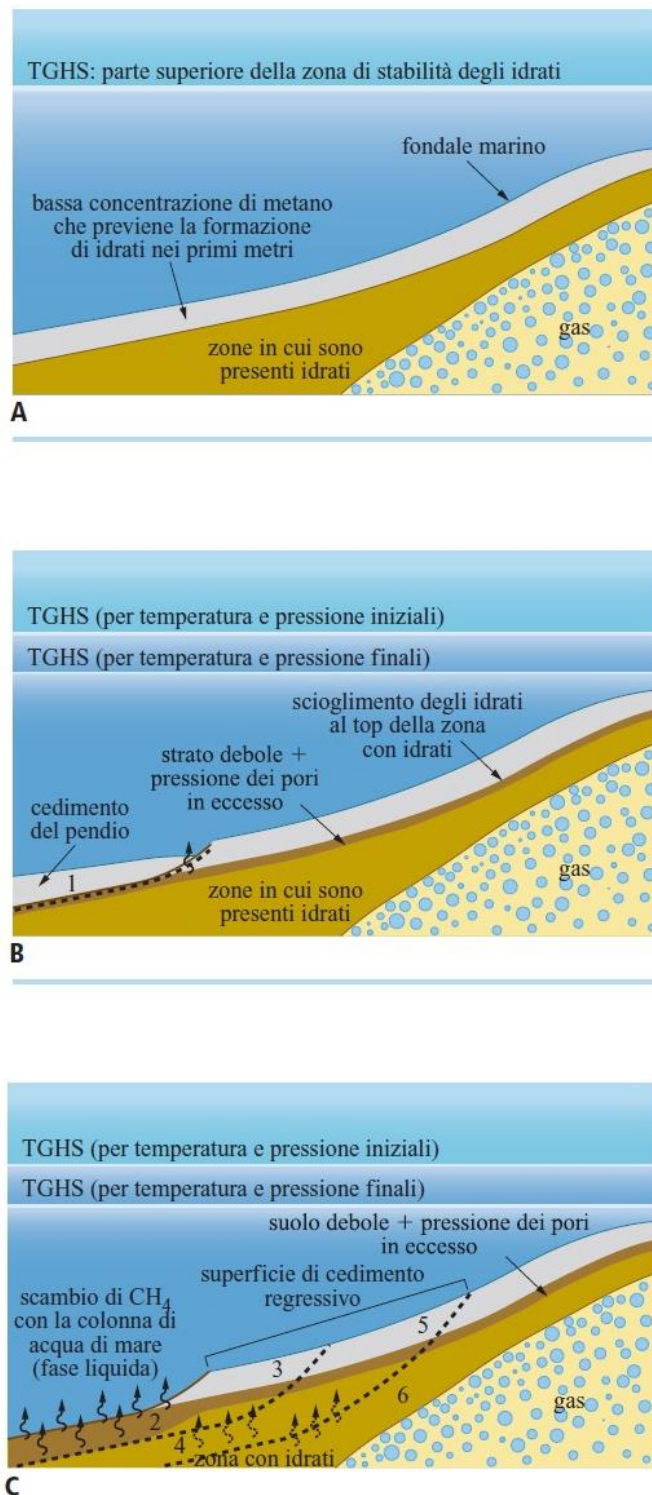


Fig. 4 Schema della generazione della superficie di cedimento indotta dalla decomposizione degli idrati per solubilizzazione. Le fasi A, B, C mostrano la progressione del meccanismo (da Borghi, 2005).

1.2. Inquadramento geotettonico del Cile

1.2.1. Geodinamica

La zona di indagine di questo lavoro è situata nel tratto meridionale del margine Perù-Cile centrale (Fig. 5A), ad una latitudine compresa tra i 33°S-46°S. Questo segmento corrisponde a circa 1500 km di estensione N-S e comprende gli offshore delle località Cilene Valparaíso, Concepción, Arauco, Isla Mocha, Valdivia, Isla de Chiloé e Península de Taitao (Fig. 5B).

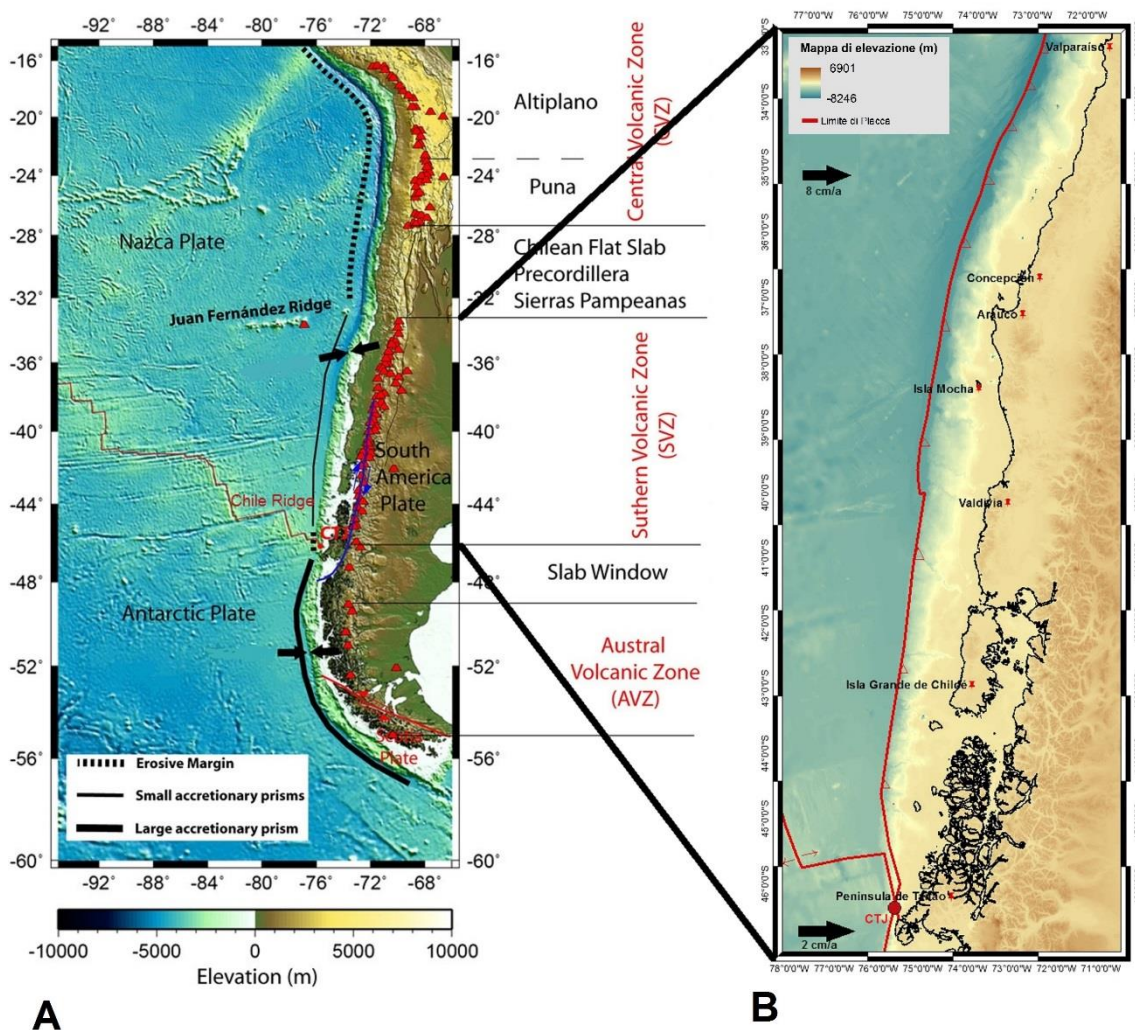


Fig. 5 Configurazione tettonica del margine Perù-Cile, mostrata sopra una mappa di elevazione. A) È mostrata la convergenza tra le placche di Nazca, Antartica e Sudamericana. La Juan Fernández Ridge e la Chile Ridge confinano un segmento di margine caratterizzato dalla presenza di un piccolo prisma di accrezione, offshore, e da vulcanismo, onshore. I triangoli in rosso corrispondono alla posizione dei vulcani del Quaternario. CTJ indica la posizione del punto triplo del Cile (da Maksymowicz, 2015). B) Zoom dell'area di studio con le principali località cilene di riferimento. In quest'area, il tasso di convergenza diminuisce da 8 cm/a (placca di Nazca) a 2 cm/a (Placca Antartica).

In quest'area, le placche oceaniche Nazca e Antartica subducono verso est, al di sotto della placca continentale Sudamericana. Il tasso di convergenza medio nel settore settentrionale dell'area di studio è di ~8 cm/a (Bangs & Cande, 1997; Ramos, 1999; Grevemeyer et al.; 2003, Melnick, 2007; Cembrano & Lara, 2009; Vargas-Cordero, 2009; Manea et al., 2012), diminuendo progressivamente verso Sud, fino a raggiungere i ~2 cm/a, a Sud del punto triplo del Cile (Melnick, 2007; Vargas-Cordero et al., 2011; Villar-Muñoz et al., 2014), luogo in

cui convergono le tre placche. L'intero margine Perù-Cile è caratterizzato attualmente da un vettore di convergenza obliqua (N78°E) che raggiunge una direzione ortogonale nel segmento australe (Vargas-Cordero et al., 2011). L'età della crosta oceanica in subduzione è variabile e diventa progressivamente più giovane verso Sud. Si osserva la presenza di crosta di età tardo-Eocenica (35 Ma) a 33°S, di età Miocenica (25 Ma) a 41°S, fino ad arrivare ad età zero in prossimità del punto triplo del Cile a 46°S (Grevemeyer et al., 2003; Vargas-Cordero 2009; Villar-Muñoz et al., 2014). A questa latitudine avviene la subduzione della *Chile Ridge*, dorsale oceanica ad espansione circa NE-SW, orientata leggermente obliqua rispetto alla fossa (Bangs & Brown, 1995). La *Chile Ridge* costituisce il limite geografico meridionale dell'area di studio; il limite settentrionale è invece costituito dalla *Juan Fernández Ridge*, una catena di sea-mounts ad assetto W-E. La *Juan Fernández Ridge* e la *Chile Ridge* costituiscono le maggiori anomalie batimetriche e le discontinuità principali del margine Perù-Cile centrale (Melnick & Echtler, 2006). Il processo di subduzione è il responsabile della genesi della catena delle Ande, una serie di montagne che si estendono per circa 800 km N-S nella porzione occidentale del continente Sudamericano (Melnick, 2007). Nelle regioni del margine continentale del Sud America, al di sotto delle quali l'angolo di subduzione è molto basso (< 20°, le cosiddette aree a *Flat Slab Subduction*), il vulcanismo attivo è assente. Il vulcanismo nelle Ande è attualmente presente solo nelle regioni al di sotto delle quali l'angolo di subduzione è maggiore (> 20-30°) (Stern, 1989). L'area oggetto di studio si colloca nel corrispondente offshore della *Southern Volcanic Zone* (SVZ) (Fig. 5A), regione in cui si esplica il vulcanismo di arco tardo-quadernario (Grevemeyer et al., 2003; Melnick, 2007). La natura litologica della placca continentale si riflette nel riempimento dei bacini sedimentari di avansarco, indagati in questo studio.

1.2.2. Geologia

Una semplice analisi termodinamica, unita ai dati dei gradienti geotermici, mostra che gli idrati di metano sono stabili nei sedimenti dei fondali marini a profondità superiori a circa 500 m rispetto al livello del mare (si veda il Capitolo 3). Per tale motivo, l'area utilizzata per la modellazione degli idrati in questo settore è quella relativa ad aree in cui la profondità batimetrica è > 500 m, comprendendo quindi l'estremità della piattaforma continentale ed il sistema scarpata-fossa (Fig. 6).

La piattaforma continentale dell'offshore Cileno è costituita da numerosi bacini di varie dimensioni. Al di sopra del basamento metamorfico Paleozoico (Encinas et al., 2005), si imposta un'unità marina del Cretaceo Superiore, che passa con un trend shallowing-upward a facies costiere e lagunari carboniose dell'Eocene-Miocene medio (Finger et al., 2007), fino a una sequenza di sabbie di spiaggia superiore Plio-Pleistoceniche. Le sequenze dal Cretaceo al Miocene riempiono discreti depocentri con spessori di 0,8-3,1 km (Vargas-Cordero, 2009).

La scarpata continentale consiste di una scarpata superiore ed inferiore. La scarpata superiore è costituita da un importante volume di sedimenti terrigeni provenienti dallo smantellamento delle rocce vulcaniche della SVZ. La scarpata inferiore è invece associata al prisma di accrezione. Nel tratto 33°S-46°S, l'alto tasso di convergenza e l'alto tasso di sedimentazione determinano la formazione di un piccolo prisma di accrezione frontale (Maksymowicz, 2015), costituito da torbiditi ed emipelagiti depositate nella fossa e incorporate nella scarpata inferiore (Vargas-Cordero, 2011; Villar-Muñoz et al., 2014).

Il riempimento della fossa mostra una certa ciclicità nel pattern di riflessione sismica, interpretato come influenza dei cicli climatici globali sulla sedimentazione (Melnick, 2007; Vargas-Cordero, 2011; Villar-Muñoz et al., 2014). In questo tratto ad alta sedimentazione, come risultato del rapido denudamento glaciale delle Ande e dell'efficiente trasporto fluviale, la *Juan Fernández Ridge* e la *Chile Ridge* confinano più di 2 km di riempimento di fossa oceanica, che in questo tratto appare quindi quasi piatta rispetto alla tipica depressione batimetrica (Maksymowicz, 2015).

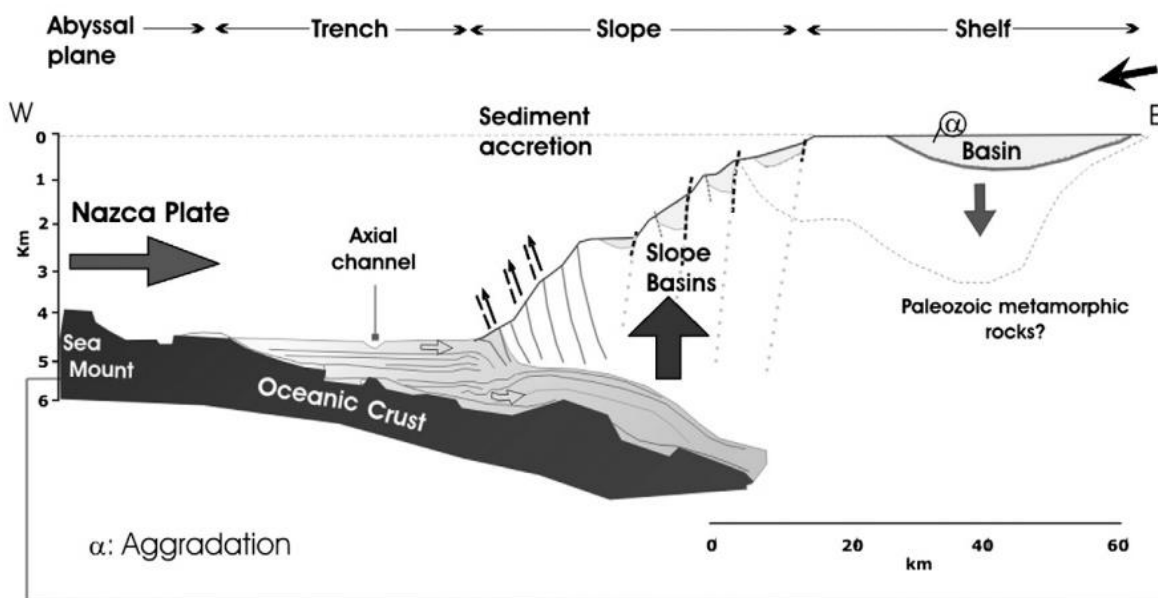


Fig. 6 Sezione schematica del cuneo di accrezione a 35°55'S. Da Est verso Ovest: bacino di piattaforma continentale, bacino di scarpata continentale e fossa riempita da sedimenti (da Contardo et al., 2008).

1.3. I gas idrati in Cile

Numerose crociere geofisiche hanno riconosciuto il BSR lungo il margine Cileno, soprattutto lungo il prisma di accrezione (Fig. 7), a profondità di circa 1-4 km rispetto al livello del mare, in un range di circa 100-600 m al di sotto del fondale marino (Cande et al., 1987; Froelich et al., 1995; Sloan & Koh, 2007; Vargas-Cordero et al., 2009; Vargas-Cordero et al., 2011; Vargas-Cordero et al., 2016; Vargas-Cordero et al., 2017). Nell'ambito del progetto ODP Leg 141, nel 1992, perforazioni in prossimità del punto triplo del Cile, nei siti 859, 860 e 861, hanno permesso il campionamento diretto di idrati (Grevemeyer & Villinger, 2001). Sono state rilevate concentrazioni medie del volume pari a 18% e dell'1% rispettivamente di gas idrato e di gas libero (Bangs et al., 1993). Studi recenti nell'offshore di Valdivia riportano, inoltre, una stima locale del gas idrato del circa 3,5% nello spazio poroso del sedimento (Rodrigo et al., 2009).

Tuttavia, attualmente in letteratura sono disponibili solo pochi studi connessi alla quantificazione dell'idrato lungo il margine Cileno. Per tale motivo, una stima regionale risulta necessaria, al fine di poter mappare la distribuzione del gas sotto forma idrata e gassosa lungo questo margine. In vista delle variazioni climatiche attuali e future, la caratterizzazione dei campi di stabilità degli idrati lungo il margine cileno acquisisce importanza (i) per la possibile connessione con frane tsunamigeniche, che potrebbero interessare la vicina costa cilena, (ii) per la peculiare sismicità dell'area e (iii) per un possibile

sfruttamento energetico. Lo stato di pressione dei pori nei sedimenti potrebbe infatti essere importante anche per capire l'impatto della variazione di pressione indotta da terremoti interplacca in prossimità del margine di subduzione (Seno, 2009).

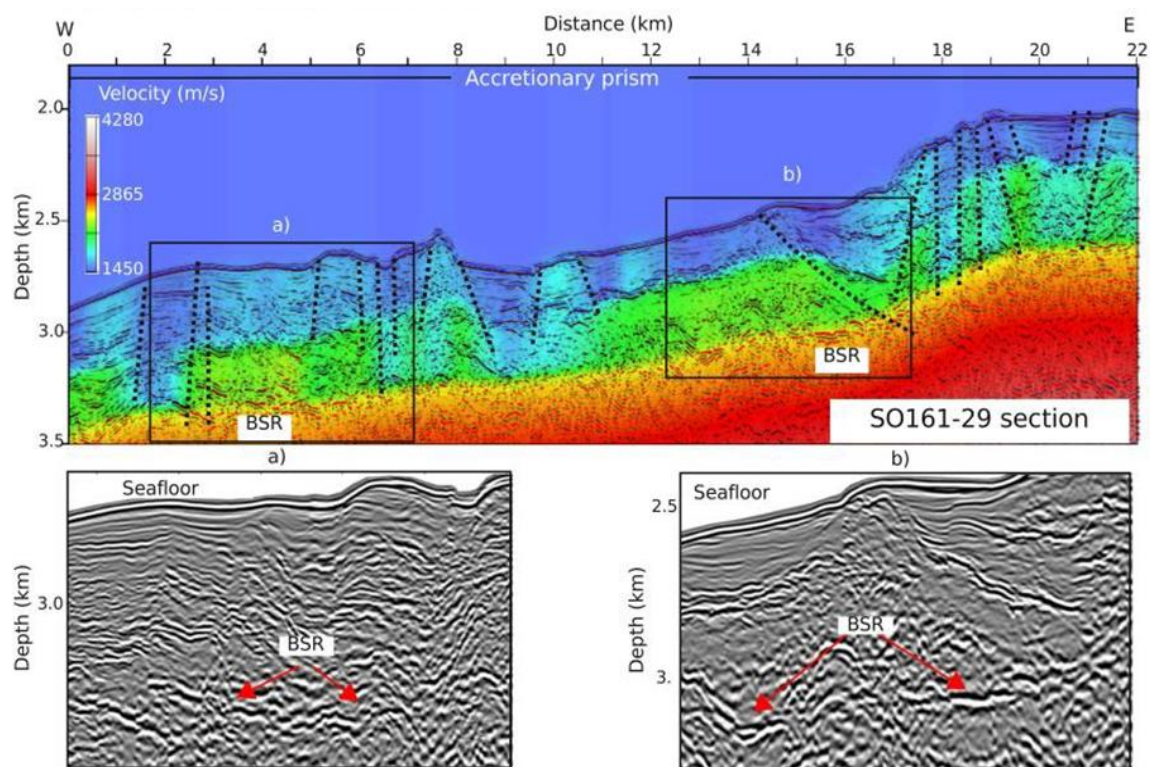


Fig. 7 Modello di velocità (pannello superiore) e sezioni sismiche migrate in profondità (pannelli inferiori) lungo il prisma di accrezione. Nel pannello superiore, le linee tratteggiate rappresentano le principali faglie. I rettangoli indicano la posizione degli zoom delle sezioni sismiche sottostanti. Nei pannelli inferiori è evidenziato il BSR, indicato da frecce in rosso (da Vargas-Cordero et al., 2017).

1.4. I terremoti in Cile

La maggior parte dei grandi terremoti in Sud America sono limitati a profondità superficiali, da 0 a 70 km, la cui origine è sia per deformazione crostale intraplacca, sia interplacca. Questi ultimi si verificano per lo scorrimento lungo l'interfaccia di immersione della placca di Nazca al di sotto della placca Sudamericana. I terremoti interplacca, in questa regione, sono frequenti, spesso significativi, si verificano a profondità tra i 10 e i 60 km e, il più delle volte, sono seguiti da tsunami devastanti (Fig. 8A) (USGS).

Il segmento del Cile compreso tra 33°S-46°S è stato interessato da alcuni dei più grandi terremoti storicamente registrati e riportati (Fig. 8B). Il reperimento di dati storici relativi alla sismicità del Cile, operata da Lomnitz (1970), mostra come esistano testimonianze di forti terremoti su tutta la costa fin dal 1500. Di questi terremoti si hanno perlopiù dati qualitativi; tuttavia le descrizioni di “case che caddero, fratture che si aprirono nel terreno e onde metriche che arrivavano quando la terra stava ancora tremando” hanno portato ad associare i sismi storici del 1570 (Concepción), 1575 (Valdivia), 1657 (Concepción), 1730 (Valparaíso), 1737 (Valdivia), 1751 (Concepción), 1822 (Valparaíso), 1835 (Concepción) e 1837 (Valdivia) a magnitudo superiori a 8. In più, in base alle descrizioni del ritardo del tempo di arrivo degli tsunami rispetto alle scosse principali, gli epicentri sono stati ipotizzati

quasi tutti vicini alla costa. Di questi sismi non si ha però alcuna informazione riguardo alla profondità.

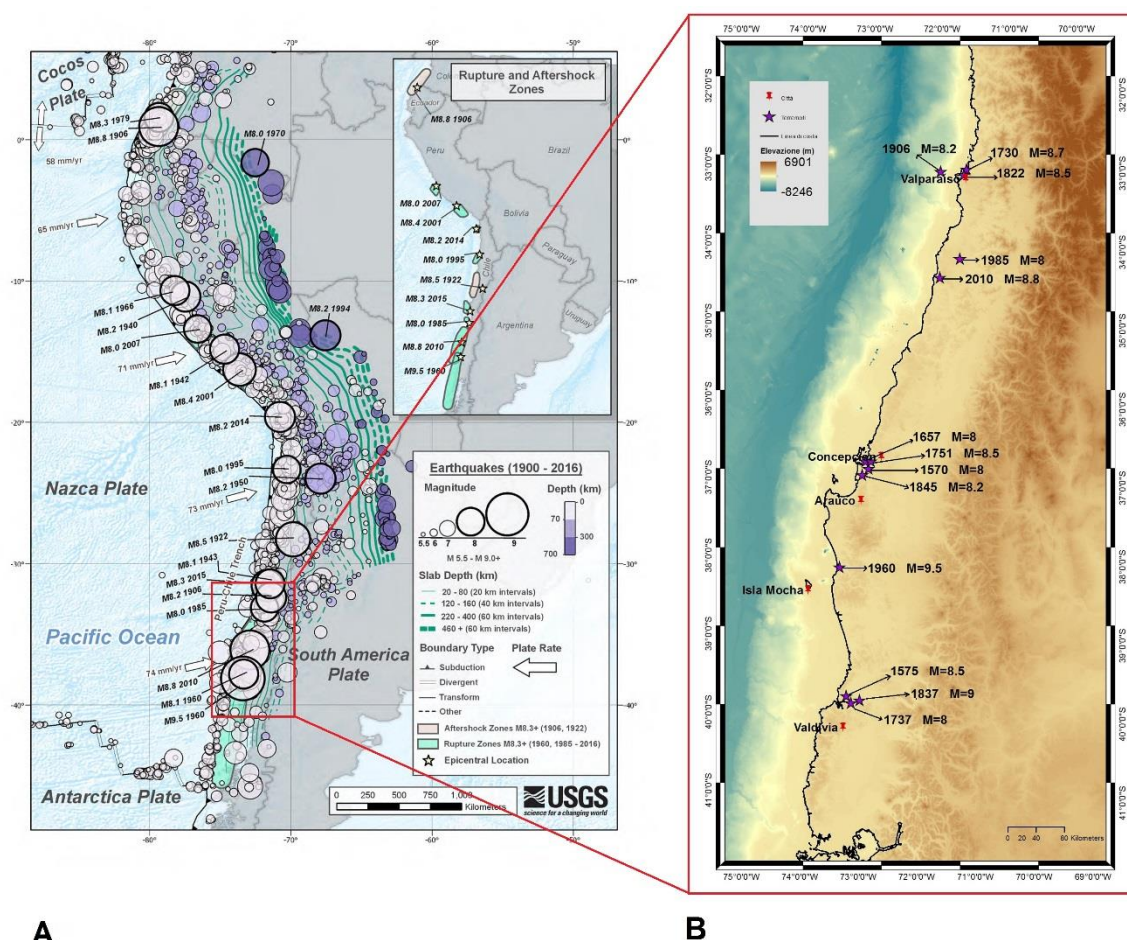


Fig. 8 Terremoti lungo il margine Perù-Cile. A) Sono riportati tutti i sismi dal 1900 al 2016: la legenda nell'immagine riporta il significato di ciascun simbolo (da <https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/>). B) Terremoti dell'area di studio con magnitudo > 8 dal 1900 ad oggi. Gli epicentri sono stati riportati sulla mappa di elevazione.

I grandi terremoti dell'ultimo secolo, grazie allo sviluppo delle tecnologie di registrazione del segnale e ad una migliore comprensione dei meccanismi focali, riportano informazioni più accurate. Il sisma del 1906 provocò la distruzione e l'incendio di Valparaíso (intensità MCS > VIII) e causò seri danni in una regione di circa 365 km di lunghezza, estendendosi da Illapel (31.7°S) a Curepto (35°S). La magnitudo delle onde di superficie M_s di 8.3, è stata oggi rivalutata in una magnitudo momento di $M_w=8.2$. Il sollevamento della costa di 80 cm (a Zapallar) a 40 cm (a Llico), come conseguenza della scossa principale, è ben documentato. Se si assume una lunghezza di rottura di 365 km e una larghezza dell'area di faglia di 150 km, la stima dello scorrimento durante il terremoto del 1906 è di 241 cm (Comte et al., 1986). Nel 1960, la regione del Bío Bío fu colpita dal terremoto più grande mai registrato strumentalmente, con una magnitudo momento di $M_w=9.5$ e profondità 25 km. Conosciuto anche come il *Great Chile Earthquake*, questo sisma provocò la rottura di più di 1000 km di margine di placca, con uno slittamento cosismico fino a 40 m (Geersen et al., 2013). L'intensità MCS stimata fu pari a IX a Valdivia: a causa del sisma, morirono approssimativamente 1655 persone in Cile; la stima dei feriti fu di 3000 persone, mentre quella degli sfollati fu di 2 000 000 persone. La maggior parte delle vittime e dei danni fu però ad opera del grande tsunami che colpì tutta la costa del Cile e molte aree del Pacifico.

Lo tsunami scaturito dal sisma generò onde alte fino a 25 m ad Isla Mocha ed 8 m a Corral, in Cile (Lomntiz, 1970). Nel Pacifico, provocò 61 morti e 75 milioni di dollari di danni nelle Hawaii, soprattutto a Hilo, dove l'altezza di run-up ha raggiunse i 10,6 m. Onde alte 5,5 m colpirono la parte settentrionale di Honsu, in Giappone, circa un giorno dopo la scossa, dove morirono 185 persone e più di 1600 case furono distrutte. Altre 32 persone morirono o furono date per disperse nelle Filippine, dopo lo tsunami che colpì queste isole. Si registrarono danni anche sull'Isola di Pasqua, nelle Samoa Islands e in California (USGS).

Nel 1985, Valparaíso fu nuovamente sede di un forte sisma, di $M_w=8$, che causò un'area di rottura di $170 \times 110 \text{ km}^2$, generando anche in questo caso un violento tsunami, che alcuni autori associano ad un dislocamento verticale del fondale marino. Le misure a Valparaíso e a San Antonio mostrarono un sollevamento effettivo della linea di costa rispettivamente di 11 e 28 cm (± 5 cm) (Comte et al., 1986).

Il terremoto del Maule del 2010, di magnitudo momento $M_w=8.8$, provocò la rottura dell'interfaccia della placca in subduzione nel Cile centrale tra 34°S e 38°S . Questo segmento copre un gap sismico che non aveva sperimentato grandi terremoti dal 1835 e che si estende dal limite settentrionale del terremoto di Valdivia di $M_w=9.5$, fino al limite meridionale del sisma di Valparaíso del 1985 con $M_w=8$ (Maksymowicz et al., 2015). La rottura iniziò a circa 32 km di profondità e si propagò bilateralmente risultando in due principali zone di scorrimento, situate a SSW e a NNE dell'ipocentro (Delouis et al., 2010). Il sisma generò un forte tsunami ed una grande frana sottomarina nell'offshore di Arauco. La prima causa per l'innescò della frana sottomarina probabilmente risiede nella estrema ripidità della scarpata, resa tale dagli alti tassi di sollevamento nel Quaternario, di circa 2 mm/a (Geersen et al., 2013). Un evento simile, in quest'area, può avere quindi anche una diretta ripercussione sulla stabilità dei gas idrati, in quanto una diminuzione di pressione litostatica causata da frane sottomarine, potrebbe tradursi in una minore stabilità dell'idrato nel fondale.

2. Raccolta e gestione dei dati disponibili nel margine Cileno

2.1. Il sistema GIS

Il primo obiettivo di questo lavoro è stato quello di ottenere un dataset completo ed affidabile dell'area indagata per modellare sia le condizioni di stabilità attuali dei gas idrati, sia i possibili scenari futuri, in relazione ai cambiamenti climatici lungo il margine Cileno. In questo contesto, il sistema *Geographic Information System* (GIS) si rivela uno strumento molto utile per acquisire, gestire ed integrare le informazioni disponibili dai diversi database. Per tale motivo si è scelto di operare con il software di riferimento *ArcGIS Desktop* versione 10.1.

2.1.1. I dati raster e vettoriali

Il sistema GIS utilizza un sistema di proiezione reale che permette di mettere in relazione dati diversi, sulla base del loro comune riferimento geografico. In questo lavoro di tesi, i dati sono stati elaborati utilizzando il sistema di riferimento di coordinate WGS_1984_UTM_Zone_18S. I dati possono essere rappresentati in GIS come punti, linee e poligoni (struttura vettoriale) o come celle elementari regolari che corrispondono a porzioni di territorio (struttura raster).

I dati vettoriali, più comunemente detti *shapefile*, possono essere creati a partire da semplici file di testo o da fogli Excel, come è stato operato più volte in questo lavoro. Ogni punto viene individuato nel foglio di lavoro di *ArcGIS* attraverso le sue coordinate (x_n , y_n) e ciascun punto conserva nella sua *Attribute Table* un valore z_n , corrispondente all'attributo dell'oggetto rappresentato.

Nel caso dei dati raster, ciascuna cella corrisponde ad un pixel che contiene le informazioni relative a ciò che esso rappresenta sul territorio. Il pixel è associato quindi ad una scala di colori che varia secondo i valori z_n dell'oggetto. La dimensione del pixel (detta anche *cell size*), generalmente espressa nell'unità di misura dello spazio (metri, chilometri etc.), è strettamente relazionata alla precisione del dato. La posizione della cella è data dal numero di riga e dal numero di colonna della matrice a cui appartiene. La cartografia raster è più adatta alla rappresentazione di dati con variabilità continua: per tale motivo, data la natura dei dati elaborati in questo lavoro, si è scelto di convertire i dati vettoriali in dati raster. Più precisamente, è stato operato un *Gridding*, cioè una conversione dei dati puntuali (formato vettoriale) in una griglia (cioè formato raster) che copre l'area di studio.

2.1.2. Algoritmi di interpolazione

La creazione di griglie è stata possibile attraverso l'utilizzo di algoritmi di interpolazione. In questo modo, in base alla natura, alla distribuzione e alla variabilità dei dati, sono stati scelti differenti metodi di interpolazione, con il fine ultimo di riuscire ad ottenere delle griglie di valori, cioè in formato raster, che permettano la visualizzazione diretta della variabilità dei dati rappresentati. L'operazione di interpolazione consiste nella previsione di valori in aree

dove non esistono dati. Esistono due classi di metodi di interpolazione: deterministici e geostatistici.

Le tecniche di interpolazione deterministiche creano delle superfici basate su punti misurati o su formule matematiche: ogni valore predetto è, quindi, il risultato di una funzione deterministica. Sono utilizzati se sussistono sufficienti conoscenze sulla superficie da modellare e sono da preferirsi nei casi in cui i punti considerati hanno una distribuzione uniforme (Childs, 2004).

Gli interpolatori statistici creano superfici in base alle analisi statistiche dei dati circostanti ed incorporano il concetto di casualità. La superficie interpolata è concettualizzata come una delle superfici possibili che potrebbero essere osservate, coerentemente con i dati misurati. Risultano migliori in caso di dati rumorosi, sono utili per la previsione di dati non noti e producono anche superfici di errore o incertezza, dando indicazioni sulla capacità predittiva del metodo applicato (Johnston et al., 2001). Il metodo più appropriato da scegliere dipende dalla distribuzione dei punti di input e del fenomeno che si sta studiando. Per l'elaborazione di questa tesi sono stati utilizzati i seguenti interpolatori:

- *IDW (Inverse Distance Weight)* – Nell'interpolatore deterministico *IDW*, il peso di un dato di input è inversamente proporzionale alla distanza dal valore di output da predire. Maggiore è la distanza, quindi, minore è l'influenza che la cella ha sul valore di output. La funzione *IDW* dovrebbe essere utilizzata quando il set di punti è abbastanza denso (Johnston et al., 2001).
- *Natural Neighbor* – È molto simile a *IDW*. Si assume che ogni punto misurato abbia una naturale sfera di influenza, basata sui poligoni di Voronoi. È di fatto una media pesata in cui i pesi sono definiti dalla porzione di area utilizzata di ogni poligono di Voronoi. Risulta affidabile per dataset molto piccoli (Boissonnat & Cazals, 2002) e in cui i campioni sono distribuiti in maniera irregolare (Childs, 2004).
- *Kriging* - È una famiglia di procedure geostatistiche che assumono la presenza di una correlazione spaziale tra i valori misurati, cioè sull'assunzione che la grandezza in oggetto vari nello spazio con continuità. Questa correlazione è stimata attraverso la costruzione dei variogrammi. I pesi che vengono dati alle misure note dipendono dalla relazione spaziale tra i valori misurati nell'intorno del punto incognito. *Kriging* è il metodo più appropriato quando si ha a disposizione un'alta densità di dati (Childs, 2004).
- *Trend* - Crea una superficie molto smussata ed evidenzia un andamento nei dati. È un metodo statistico che trova la superficie che si adatta meglio ai punti di input, utilizzando la regressione dei minimi quadrati. La superficie è costruita in modo tale che per ogni punto di input, il totale delle differenze tra i valori effettivi e i valori stimati sia il più piccolo possibile. L'ordine della polinomiale è definito dall'utente. Un ordine più elevato genera superfici più complesse (ma non necessariamente più accurate). È un metodo inesatto, ma si adatta bene a quei fenomeni che sono caratterizzati da un andamento intrinsecamente variabile (Childs, 2004).

- *TIN (Triangulated Irregular Network)* - È una metodologia di interpolazione vettoriale, in cui si genera una rete di triangoli adiacenti, non sovrapposti, calcolati a partire da punti irregolarmente spazati. Il *TIN* viene costruito rispettando la regola di Delaunay: il cerchio che passa per i 3 vertici di un triangolo non contiene alcun altro vertice della rete triangolata. Le faccette triangolari del *TIN* rappresentano visivamente e concettualmente un triangolo orientato nello spazio. Il valore di un punto interno ad un qualsiasi triangolo viene calcolato con interpolazione lineare dei vertici del triangolo (<http://desktop.arcgis.com/en/arcmap/10.3/manage-data/tin/fundamentals-of-tin-surfaces.html>).

2.2. Raccolta e gestione dei dati

La prima fase di lavoro ha consistito nella creazione di griglie per l'area relativa all'offshore Cileno, da latitudine 33°S a 46°S. Per tale scopo, sono stati reperiti e gestiti in *ArcGIS* i dati disponibili relativi alla batimetria, temperatura del fondo mare, salinità della colonna d'acqua e gradiente geotermico di quest'area. Questi parametri sono infatti il punto di partenza per il calcolo del campo di stabilità degli idrati nei fondali oceanici (Sloan, 1998). Per ottenere queste informazioni sono stati utilizzati diversi canali: ricerca bibliografica e consultazione dei data base disponibili.

2.2.1. Batimetria

Il modello batimetrico digitale utilizzato è stato scaricato dal database online <https://www.gmrt.org/GMRTMapTool/>. La *Global Multi-Resolution Topography synthesis* (GMRT) consiste in una gerarchia di celle con elevazioni digitali ed immagini in rilievo ombreggiato che coprono tutto il globo. La GMRT è composta da 10 livelli di risoluzione spaziale, corrispondenti a 9 raddoppiamenti di ingrandimento. Il database batimetrico è in continuo aggiornamento: i valori di elevazione globali sono una combinazione di acquisizione radar da satellite e di multibeam da ecoscandagli, motivo per cui i dati sono disponibili in varie risoluzioni. La GMRT esiste in quattro proiezioni: Mercatore, stereografica polare dell'emisfero boreale ed australe, geografica geodetica (WGS84). Ogni proiezione ha le sue serie di celle a diversa risoluzione (Ryan et al., 2009).

In questo lavoro è stata scelta la proiezione WGS84: è stata scaricata la griglia di dati relativi all'area di interesse, impostando gli estremi di latitudine 33°S/46°S e di longitudine 77°S/71.5°S, con dimensione della cella pari a 94 m, cioè la massima risoluzione disponibile. La griglia, in formato ASCII, è stata importata in *ArcGIS*, mediante la funzione di conversione *ASCII to raster*.

2.2.2. Temperatura del fondo mare

Le temperature del fondale marino sono state ricavate dalle misurazioni CTD (Conductivity, Temperature, Depth) al largo del Cile, effettuate a diverse profondità e poi intersecate con il modello digitale batimetrico. I valori di temperatura del fondo mare sono disponibili nel database online <https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13/woa13data.html>.

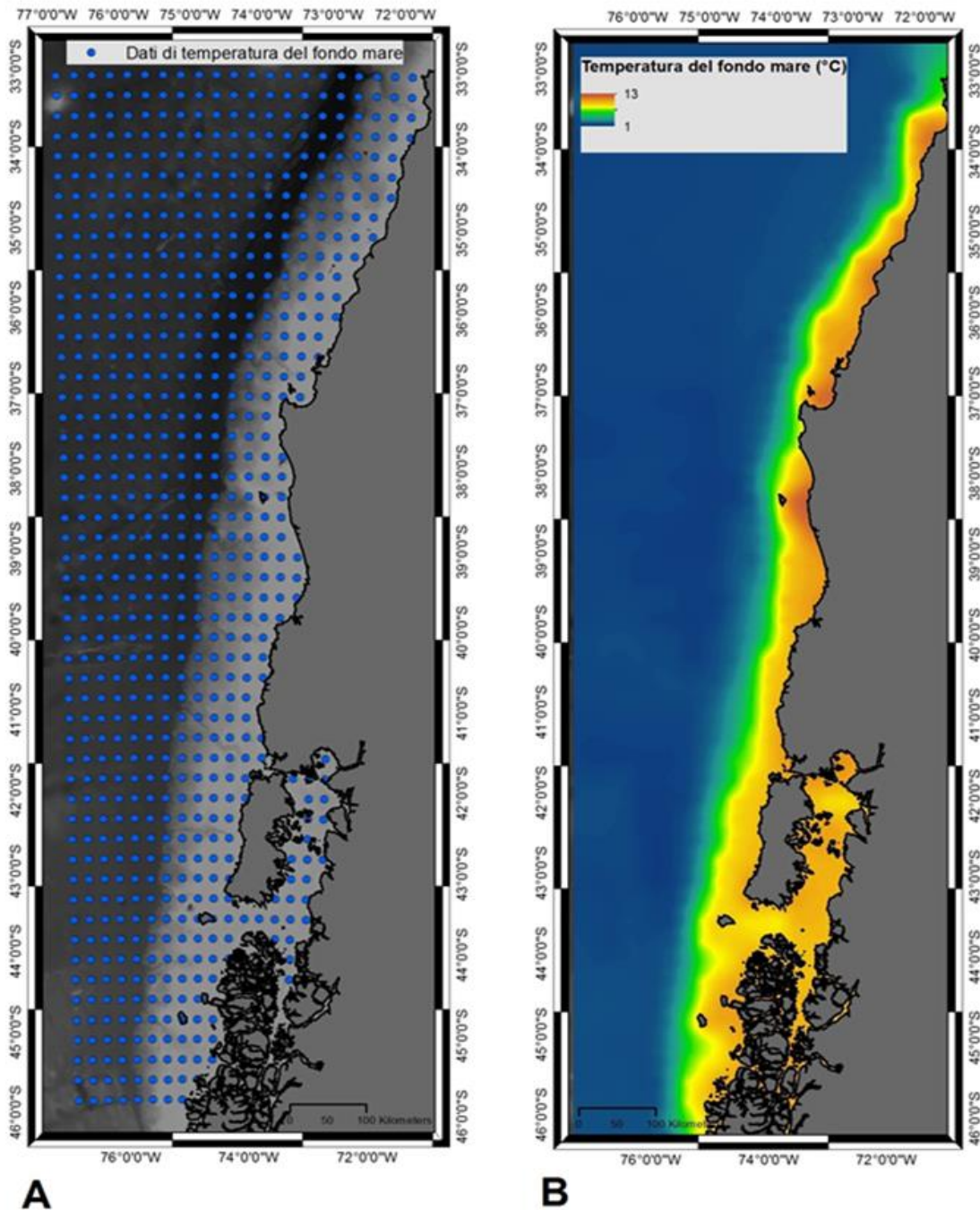


Fig. 9 Temperatura del fondo mare. A) Distribuzione degli shapefile di punti, rappresentati sulla mappa batimetrica. B) Griglia della temperatura del fondo mare, ottenuta con l'interpolatore Kriging.

I dati sono stati quindi acquisiti in *ArcGis*, convertiti in *shapefile* (Fig.9A) e trasformati in una griglia con dimensione della cella pari a 500 m (Fig. 9B). Per fare ciò, data la distribuzione dei dati CTD, è stato necessario interpolare i dati forniti. Grazie alla buona copertura dei dati disponibili, *Kriging* si è rivelato un algoritmo adatto per questo tipo di operazione. Il confronto tra batimetria e distribuzione della temperatura mostra che la morfologia del fondale marino influenza fortemente la distribuzione della temperatura delle masse d'acqua: le acque più fredde (1°C) occupano i bacini più profondi, mentre in corrispondenza della costa Cilena, le temperature sono più alte di quelle dei bacini (13°C).

2.2.3. Salinità della colonna d'acqua

I dati di salinità della colonna d'acqua, disponibili nel database online <https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13/woa13data.html>, sono stati scaricati ed elaborati con le stesse modalità utilizzate per i dati di temperatura del fondo mare.

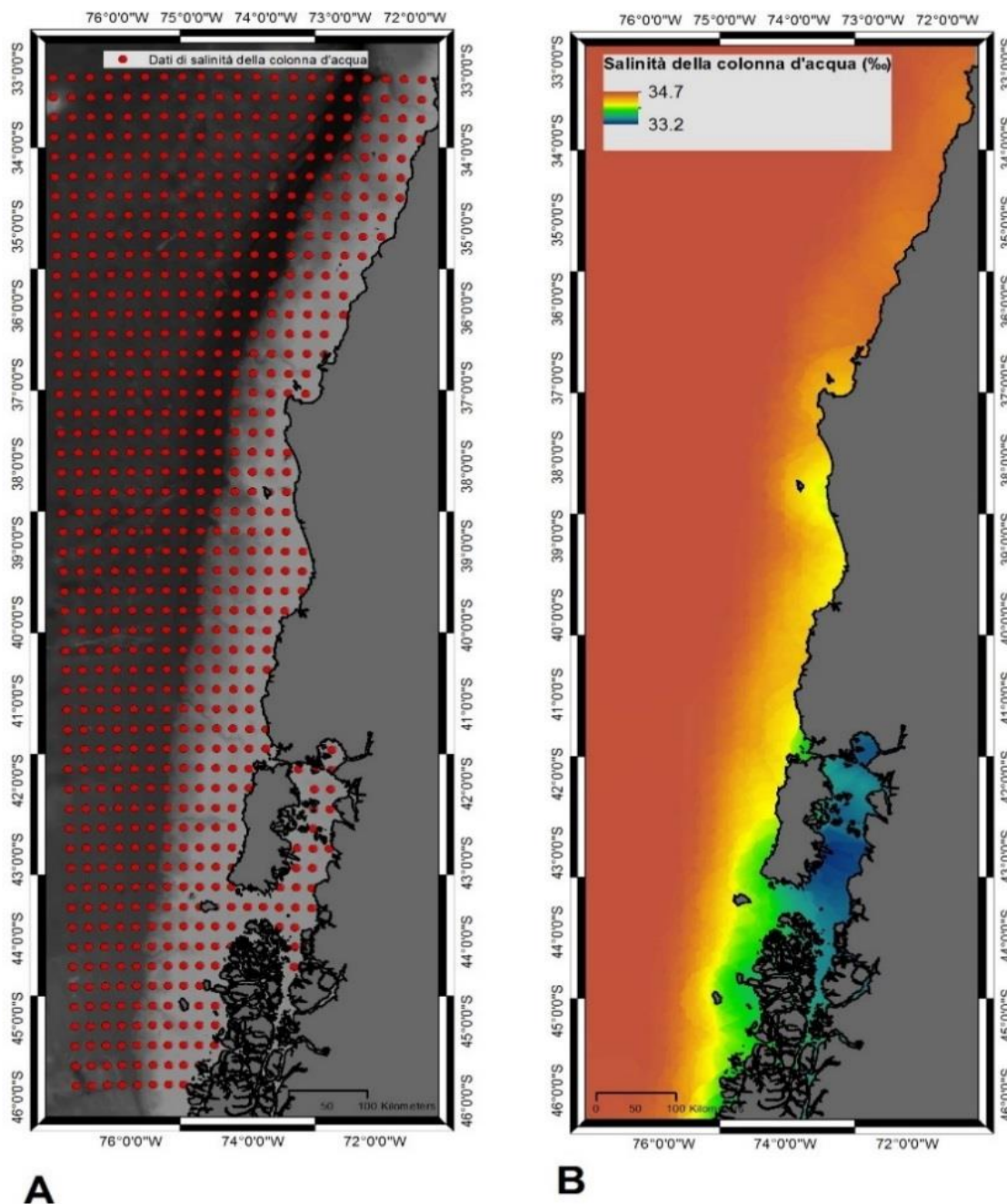


Fig. 10 Salinità della colonna d'acqua. A) Distribuzione degli shapefile di punti, rappresentati sulla mappa batimetrica. B) Griglia della salinità della colonna d'acqua, ottenuta con l'interpolatore Kriging.

Dopo l'acquisizione in *ArcGis* e la trasformazione in dati vettoriali (Fig. 10A), è stata effettuata un'operazione di *Gridding*. Anche in questo caso, i dati di partenza sono caratterizzati da una buona distribuzione, per cui è stato possibile interpolare nuovi valori di salinità dell'acqua per poter ottenere una mappa con dimensione cella 500 m. *Kriging* si è rivelato nuovamente adatto per questa operazione: la griglia finale ottenuta (Fig. 10B) mostra una variabilità dei valori di salinità tra 33 e 34‰.

2.2.4. Flusso di calore

Il database dei valori di flusso di calore, elaborato e successivamente fornito per questo studio, deriva dall'integrazione di misure dirette ed indirette nell'offshore Cileno. Le misure dirette, *in situ*, comprendono una serie di dati raccolti durante l'ODP Leg 141, nel 1992, e durante l'ODP Leg 202, nel 2002. Il primo ODP condotto ha previsto la raccolta di dati puntuali in prossimità del punto triplo del Cile, nei siti 859, 860 e 861.

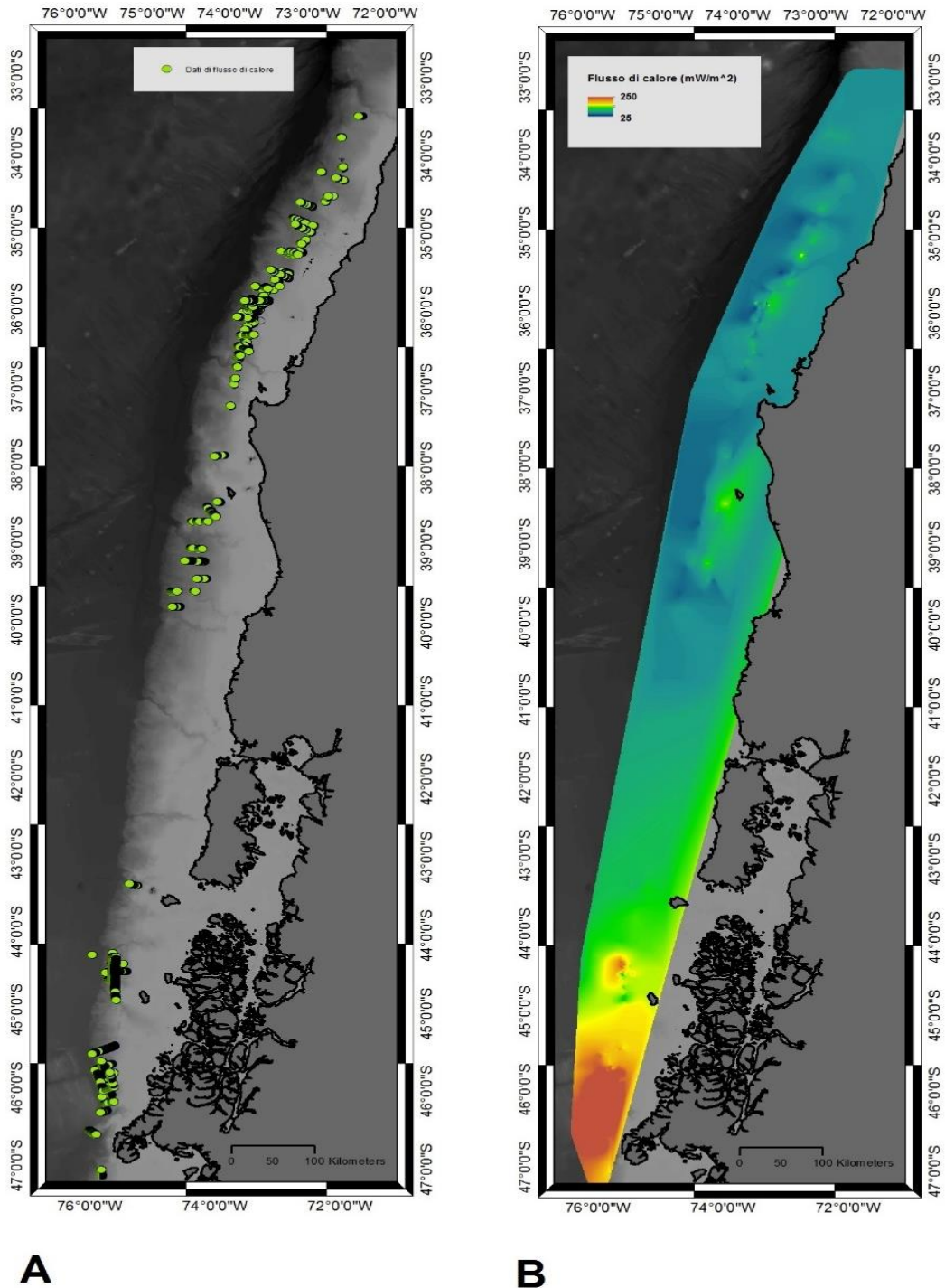


Fig. 11 Flusso di calore. **A)** Distribuzione degli shapefile di punti, rappresentati sulla mappa batimetrica. **B)** Griglia del flusso di calore, con dimensione cella 500 m, ottenuta con l'interpolatore Natural Neighbor.

Le misure WSTP (*Water-Sampling Temperature Probe*), insieme a dati di profondità e temperatura, hanno permesso di ricavare dei valori di flusso di calore per quest'area (Bangs & Brown, 1995; Grevemeyer & Villinger, 2001). Il secondo ODP ha fornito, invece, misure puntuali di flusso di calore in un'area più settentrionale, nei siti 1233 a 41°S e nei siti 1234 e 1235 intorno ai 36°S (Grevemeyer et al., 2003). In questa occasione, i dati di flusso di calore sono stati ottenuti da sistemi di stabilizzatore-sonda di 3 m e di 6 m (Grevemeyer et al., 2005). Dal momento che la presenza dei gas idrati è controllata da condizioni di temperatura e pressione, la profondità del BSR può essere usato per stimare il flusso di calore attraverso i margini continentali (Grevemeyer et al., 2003). Il database ODP è stato quindi successivamente integrato con misure derivate dalla profondità di alcuni BSR rilevati lungo il margine Cileno, sfruttando il metodo del calcolo del flusso di calore, descritto da Cande et al. (1987). La maggior parte di queste misure integrative proviene dallo studio di Villar-Muñoz et al., (2014) in cui i dati di sismica a riflessione multicanale, raccolti in 5 diverse crociere geofisiche, hanno permesso questo tipo di analisi. Il dataset integrato di dati derivati dal BSR e di temperature downhole è stato fornito in formato Excel per questo lavoro di Tesi. Ogni file Excel importato in *ArcGis* è stato convertito in *shapefile*. In base alla collocazione spaziale dei punti, visibile dal foglio di lavoro, è stato possibile riconoscere due cluster principali di dati: un blocco settentrionale (33°S-39°S) ed uno meridionale (43°S-46°S), con un gap di dati nell'area compresa tra i due blocchi (Fig. 11A). I dati di flusso di calore sono molto diversi nelle due aree: in generale, si osserva un progressivo aumento dei valori verso Sud. Nel blocco Nord, si osservano flussi di calore minimi di 24 mW/m², nella zona più settentrionale dell'area di studio, fino a un massimo di 95 mW/m², a latitudine 36°S. Studi precedenti mostrano valori di flusso di calore generalmente bassi per la zona di avanarco compresa tra 33°S e 40°S. In Grevemeyer et al. (2003), ad esempio, si osservano valori di circa 24-31 mW/m² a 33°S, 40-50 mW/m² a 36°S, 50-60 mW/m² a 39°S. Tuttavia, deviazioni distinte da questo pattern, seppur rare, sono state individuate a circa 35°20'S (offshore Talca), 36°00'S (NW di Concepción) e a 38°30'S (SW di Mocha Island) da Villar-Muñoz et al., (2014). In queste zone, il flusso di calore aumenta localmente lungo le sezioni fino a 90 mW/m². Nel blocco Sud, si osserva un generale aumento di flusso di calore, derivante dalla forte influenza della crosta calda e giovane che si trova al di sotto dell'area osservata. Il flusso di calore è particolarmente elevato vicino alla base della scarpata, dove la circolazione idrotermale si pensa che sia estremamente attiva (Bangs & Brown, 1995). Il pattern di flusso di calore, inoltre, differisce molto a Nord e a Sud della *Chile Ridge*. A Nord si osservano, infatti, flussi di calore pari a 44 mW/m² a latitudine 43°S, nettamente inferiori rispetto alla media dell'area. La diminuzione del flusso di calore poco prima della *Chile Ridge* è interpretata come risultato del recente ispessimento tettonico del prisma di accrezione (Bangs & Brown, 1995). A Sud della dorsale, la variazione del pattern è quasi repentina e i valori massimi raggiungono i 250 mW/m² (Fig. 12).

Nell'area con gap di dati di flusso di calore, tra latitudine 39°S-43°S, è stato quindi necessario ricorrere a metodi di interpolazione, al fine di ottenere un dataset più omogeneo dell'area indagata. Tra gli strumenti di *ArcGis*, l'interpolatore che ha soddisfatto al meglio tale necessità è stato *Natural Neighbor* (Fig. 11B). I tentativi con gli algoritmi *IDW* e *Kriging* sono stati scartati, principalmente a causa della scarsa disponibilità di dati a disposizione e per la loro distribuzione non uniforme. Le mappe ottenute con questi due metodi mostravano,

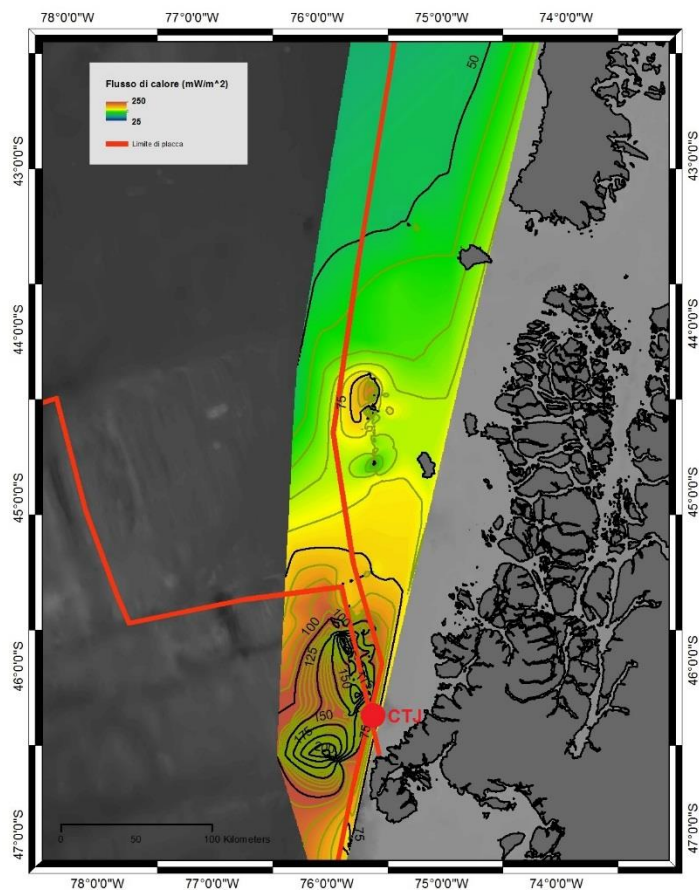


Fig. 12 Zoom del settore meridionale dell'area di studio, in corrispondenza del punto triplo del Cile (CTJ). A Sud del punto triplo si osserva un repentino aumento nel flusso di calore. Le isolinee di flusso di calore in verde rappresentano intervalli di flusso di calore di 5 mW/m², le isolinee in nero coprono intervalli di valori di 25 mW/m².

sono stati, quindi, effettuati diversi tentativi al fine di scegliere quello più realistico. Le griglie più realistiche sono risultate quelle interpolate con una dimensione della cella pari a 1000 m e 500 m. Vista l'impercettibile differenza grafica tra le due mappe, è stato necessario ricorrere ad un test statistico dei dati per poter scegliere la dimensione della cella con un errore accettabile. È stato perciò operato un test "Chi-quadro", che ha permesso di scegliere la griglia con minore errore.

- i. *Calcolo del valore Chi-quadro ridotto.* Durante il processo di interpolazione, sono stati inseriti dei valori di flusso di calore nell'area con gap di dati, supponendo una variazione lineare da Nord a Sud; iterativamente, la griglia è stata ricalcolata ed adattata ai nuovi valori con l'algoritmo *Natural Neighbor*. Per capire quale tra i due tentativi di mappe fosse più fedele ai dati iniziali è stato operato il test statistico "Chi-quadro" o di "bontà del fit". Questo test permette di verificare quanto bene i numeri attesi (E_k), ossia i valori derivanti dall'interpolazione, rappresentino i corrispondenti numeri osservati (O_k), cioè il database di partenza. Il rapporto χ^2 (1), da cui deriva il nome del test, è un indicatore ragionevole dell'accordo tra la distribuzione osservata e quella attesa.

infatti, artefatti, come per esempio brusche variazioni di flusso di calore poco realistiche. *Natural Neighbor* ha permesso di creare, invece, delle griglie con aree di isoflusso di calore più verosimili. Le isolinee di flusso di calore costruite sulle mappe, risultano in accordo con gli isoflussi di calore calcolati da Bangs & Brown (1995), orientandosi grosso modo lungo il fronte deformativo nelle aree a valore >140 mW/m² e in modo leggermente obliquo rispetto al fronte deformativo e parallelamente alla *Chile Ridge* nelle aree a flusso di calore inferiore (<100 mW/m²) (Fig. 12).

Vista la scarsità di dati a disposizione, non è stato possibile realizzare una mappa a con una dimensione della cella ridotta. Attraverso l'utilizzo dell'algoritmo *Natural Neighbor*

$$x^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(O_k - E_k)^2}{E_k} \quad (1)$$

$$\tilde{x}^2 = x^2 / d \quad (2)$$

Se $x^2 = 0$, l'accordo è perfetto, cioè $O_k = E_k$ per tutti gli intervalli k . In generale, ci si aspetta che i singoli termini nella sommatoria siano dell'ordine di 1 e, poiché ci sono n termini nella somma, se $x^2 \leq n$ le misure sono distribuite come ci si aspetta (Taylor, 1986). È possibile verificare rapidamente l'accordo tra una distribuzione osservata ed una attesa calcolando x^2 e confrontandolo con il numero di gradi di libertà d , definito come la differenza tra il numero di dati osservati e il numero di parametri calcolati. Si introduce quindi il concetto di “Chi-quadro ridotto” che denotiamo come (2). Così, qualunque sia il numero di gradi di libertà, è possibile esporre il test semplicemente come segue: se si ottiene un valore di \tilde{x}^2 dell'ordine di 1 o minore, allora non c'è motivo di dubitare che la distribuzione attesa sia corretta. Se si ottiene un valore di \tilde{x}^2 molto maggiore di uno, allora è improbabile che la distribuzione attesa sia corretta (Taylor, 1986).

Tabella 1: Sintesi dell'analisi preliminare del test di bontà del fit chi-quadro.

Dimensione cella	x^2	Gradi di libertà	\tilde{x}^2
1000 m	7612.4	51721	0.15
500 m	4124.3	52353	0.08

In entrambe le griglie ottenute dall'interpolazione con *Natural Neighbor*, i valori di \tilde{x}^2 risultano < 1 (Tabella 1), dimostrando la buona correlazione tra dati osservati ed attesi. Per i motivi illustrati, è stata scelta la griglia con la dimensione della cella pari a 500 m. Tuttavia, il solo valore non garantisce che la differenza tra il dato osservato e quello calcolato sia di per sé accettabile. In questo caso, il valore del “Chi-quadro” è accettabile, visto il carattere regionale di questo studio.

- ii. *Test di significatività al 5%*. Per tale motivo, è stato necessario verificare l'affidabilità della griglia tramite un test d'ipotesi. È stata impostata una soglia di significatività al 5% ed è stata calcolata la probabilità $P(x^2 \geq x^2_0)$, cioè la probabilità di trovare un x^2 maggiore o uguale rispetto a quello realmente ottenuto. Se questa probabilità è $> 5\%$, allora il valore x^2_0 è perfettamente accettabile (Taylor, 1986). Se la probabilità è alta, infatti, significa che è molto più probabile misurare dati che non si adattano a quelli in esame, cioè quelli in esame possono ritenersi buoni. Questa probabilità si può calcolare integrando la funzione densità di probabilità, oppure con l'uso di software di calcolo. Nel nostro caso, è stato d'ausilio il software Rstudio, che ha permesso di osservare in modo rapido l'esito del test d'ipotesi. Con la funzione `pchisq(x^2, d, lower.tail=false)` è stato chiesto ad R quale fosse la probabilità di avere un x^2 maggiore di quello calcolato (Schumacker & Tomek, 2013), ottenendo il risultato del 100%, maggiore quindi della soglia del 5%. Un'ulteriore conferma è stata data anche

dalla funzione $qchisq(\text{alfa}, d)$, (<http://www.r-tutor.com/elementary-statistics/goodness-fit/chi-squared-test-independence>), che permette di calcolare il valore limite per χ^2 considerando un livello di significatività del 5%. Il risultato del test, pari a $\chi^2 = 52886.3$, rende ampiamente accettabile il valore $\chi^2 = 4124.3$ (Tabella 1).

Alla luce di queste analisi statistiche, la dimensione della cella di 500 m è risultata un buon compromesso per l'interpolazione ed è stata impostata come dimensione della cella anche per le altre griglie realizzate.

2.2.5. Conducibilità termica

I dati di conducibilità termica derivano da una stima regionale, effettuata sulla base dei dati raccolti durante l'ODP Leg 141 e 202. I dati di pozzo dell'ODP Leg 141 forniscono un totale di 135 misure di conducibilità termica all'interno dei primi 250 m al di sotto del fondo marino nei siti 859, 860, 861, in prossimità del punto triplo del Cile. In base alla media dei valori

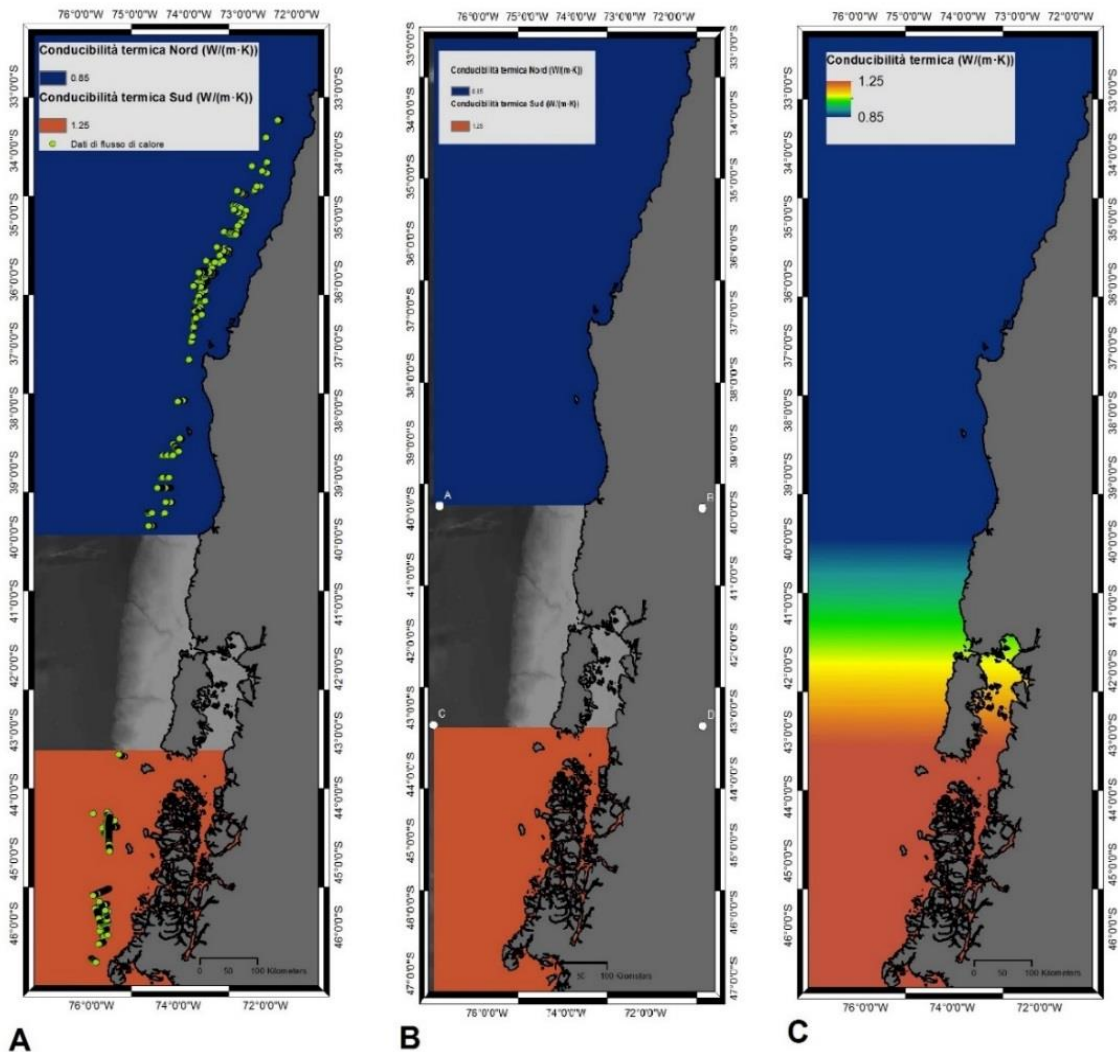


Fig. 13 Conducibilità termica. A) Griglia a valore costante Nord con $k=0.85 \text{ W mK}^{-1}$ e griglia a valore costante Sud con $k=1.25 \text{ W mK}^{-1}$. Le due aree corrispondono ai due cluster di dati di flusso di calore. B) Punti di input (A, B, C, D) per l'interpolazione della griglia centrale attraverso il metodo Trend. C) Griglia definitiva di conducibilità termica.

misurati in quest'area, la conducibilità termica per il settore meridionale è stata assunta pari a $k=1.25 \text{ W mK}^{-1}$ (Bangs & Brown, 1995; Grevemeyer & Villinger, 2001). Durante l'ODP Leg 202 sono stati raccolti dei dati puntuali di conducibilità termica negli intervalli in cui sono state eseguite delle misure di temperatura misure CTD. Nei siti 1233, 1234, 1235, che si trovano in un'area con estremi di latitudine 36°S e 41°S , la conducibilità termica media è risultata essere pari a 0.85 W mK^{-1} (Grevemeyer et al., 2003; Villar-Muñoz et al., 2014). Le differenze in conducibilità termica delle due aree riflettono variazioni composizionali nei sedimenti ed un grado maggiore di diagenesi superficiale nelle vicinanze del punto triplo del Cile (Villar-Muñoz et al., 2014). Per questo lavoro, è stato quindi considerato il valore $k=0.85 \text{ W mK}^{-1}$ nell'area compresa tra 33°S - 39°S ed il valore $k=1.25 \text{ W mK}^{-1}$ per l'area con estremi di latitudine 43°S e 46°S : sono stati considerati, cioè, gli stessi estremi dei dati di flusso di calore disponibili. Con l'ausilio del software *ArcGis*, tramite lo strumento *Create Constant Raster*, sono stati creati due file raster che rappresentassero i valori di costanti di conducibilità termica di 0.85 W mK^{-1} a Nord e di 1.25 W mK^{-1} a Sud (Fig. 13A).

Per realizzare il raster centrale, in cui il valore di conducibilità termica aumenti verso Sud, sono state eseguite più operazioni. Sono stati creati quattro *shapefile* di punti con coordinate A (76.5°W ; 40°S); B (71°W ; 39°S); C (76.5°W ; 43°S); D (71°W ; 40°S) e con conducibilità termica pari a 0.85 W mK^{-1} per i punti A, B e con conducibilità termica pari a 1.25 W mK^{-1} per i punti C, D. I quattro punti sono stati uniti in un unico *shapefile* di punti ed utilizzati come input per l'algoritmo di interpolazione *Trend* (Fig. 13B). È stato scelto l'ordine polinomiale 1 ed il metodo di regressione lineare: in questo modo è stato possibile realizzare il file raster di conducibilità termica centrale. Dall'unione dei tre raster, è stato possibile ottenere la griglia definitiva della conducibilità termica (Fig. 13C).

2.2.6. Gradiente Geotermico

Le misure di flusso di calore e di conducibilità termica sono state utilizzate per derivare il gradiente geotermico dell'area studiata (Grevemeyer et al., 2005). Dal semplice rapporto tra i valori di flusso di calore e di conducibilità termica, sono stati ottenuti i valori puntuali di gradiente geotermico. I valori non sono stati visualizzati in una mappa. In Fig. 14 è possibile osservare la distribuzione in frequenza dei valori ottenuti da questo calcolo.

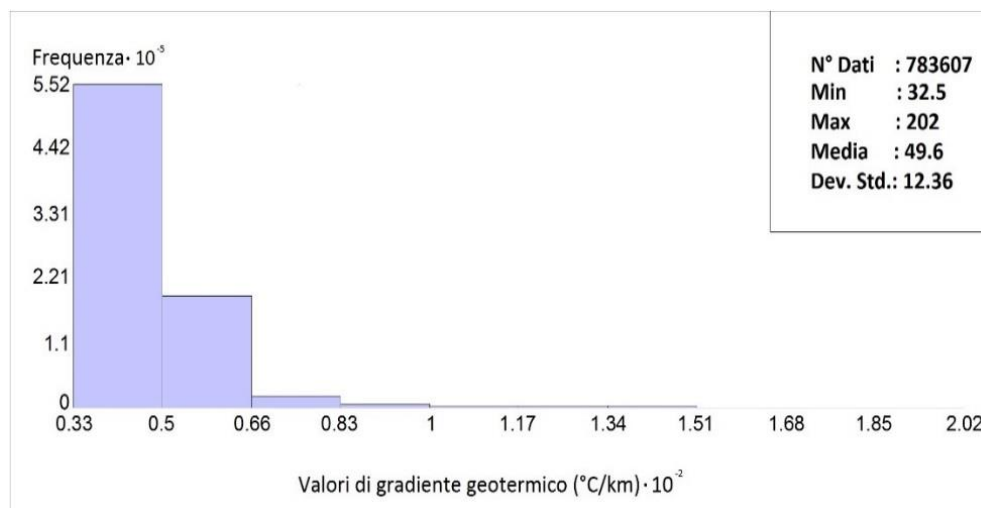


Fig. 14 Distribuzione in frequenza dei valori di gradiente geotermico.

Coerentemente con l'aumento del flusso di calore e di conducibilità termica verso Sud, i valori di gradiente geotermico mostrano un progressivo aumento verso il punto triplo, con valori massimi di $202^{\circ}\text{C}/\text{km}$, in accordo con le osservazioni effettuate da Bangs & Brown, (1995). La media regionale osservata è di circa $49^{\circ}\text{C}/\text{km}$. Questi dati si adattano bene alle osservazioni effettuate da Grevemeyer et al., (2003), in cui i gradienti geotermici tra i 36°S e i 41°S di latitudine variano da 41 a $45^{\circ}\text{C}/\text{km}$.

3. Modellazione della stabilità dei gas idrati

3.1. Le curve di stabilità

Nei primi anni del 1800, il chimico H. Davy osservò come il cloro gassoso puro non solidificasse a temperature notevolmente inferiori a 0°C, mentre in soluzione acquosa era in grado di indurre il congelamento dell'acqua per temperature superiori a 0°C. Nel secolo successivo, altri ricercatori si impegnarono nella ricerca di molecole in grado di indurre la formazione di idrati e, nel frattempo, nel tentativo di stimare il rapporto molecole ospiti/molecole di acqua. Negli anni Trenta del 1900, E. G. Hammerschmidt notò che la formazione di idrati era in grado di bloccare il trasporto di gas naturale lungo le condotte. La ricerca di correlazioni struttura-proprietà andò quindi accelerando e nel 1949 erano stati raccolti già innumerevoli dati sperimentali sulle condizioni di formazione dei principali gas idrati naturali, fino all'identificazione, negli anni '50, degli idrati come clatrati (Borghini, 2005). Nel 1959, J.H. van der Waals e J.C. Platteeuw svilupparono una teoria termodinamico-statistica per interpretare le proprietà dei gas idrati (van der Waals & Platteeuw, 1959). Tale modello permette di prevedere proprietà termodinamiche macroscopiche (quali temperatura, pressione, volume, entalpia, ecc.) a partire da un'elaborazione statistica dei parametri microscopici che definiscono il sistema. In particolare, la teoria di van der Waals e Platteeuw (poi indicata come VdWP), sviluppata a partire dal modello di soluzione solida ideale, permette non solo di prevedere correttamente la struttura degli idrati, ma anche le condizioni termodinamiche di stabilità degli idrati con errori inferiori a 1°C.

Negli ultimi anni sono stati proposti numerosi modelli teorici ed empirici per descrivere la stabilità dei gas idrati, molti dei quali derivano dalla teoria termodinamica VdWP. Considerando il caso più semplice, cioè acqua pura e metano puro, la stabilità dell'idrato può essere espressa come funzione di pressione, temperatura ed alcuni coefficienti (Sloan, 1998). Un generale accordo tra i dati sperimentali e i modelli teorici (Fig. 15A) mostra l'affidabilità di espressioni empiriche per la previsione della stabilità dei gas idrati in diversi sistemi (Lu & Sultan, 2008).

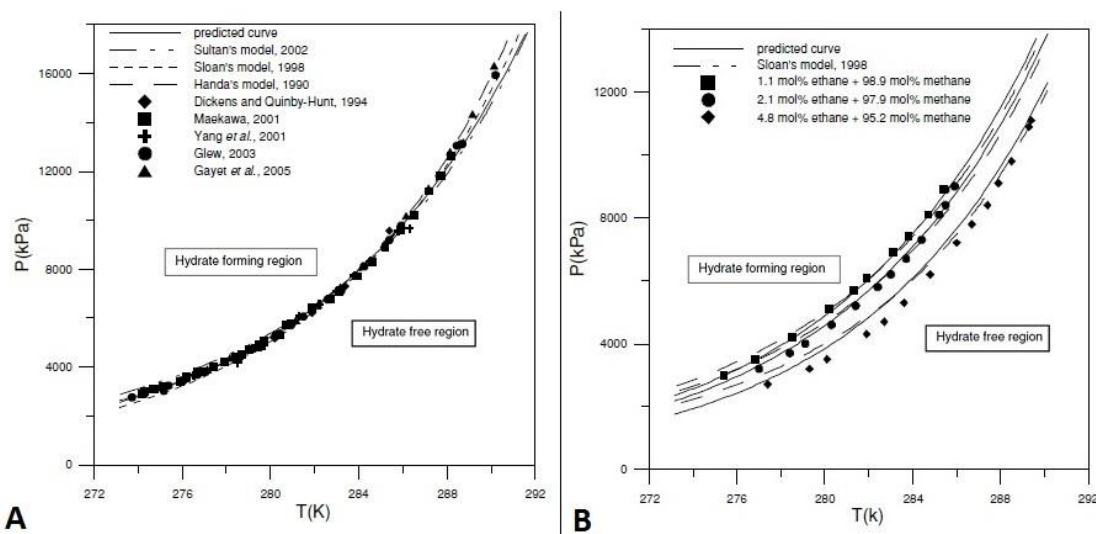


Fig. 15 Curve di stabilità dei gas idrati. A) Confronto tra i risultati previsti, i dati sperimentali e i modelli teorici basati sul sistema metano puro e acqua pura (da Lu & Sultan, 2008). B) Confronto tra i risultati previsti e i dati sperimentali per un sistema miscela di metano-etano ed acqua pura (da Lu & Sultan, 2008).

Questi modelli sono stati integrati considerando l'effetto di alcuni fattori dinamici sull'equilibrio dei gas idrati. Le condizioni di pressione e temperatura che determinano la stabilità dei gas idrati possono, infatti, essere modificate al variare della salinità dell'acqua e della composizione del gas. L'effetto della salinità sulla stabilità degli idrati è presente nell'approccio di Dickens & Quinby-Hunt (1997). La temperatura di equilibrio T_{eq} è funzione della pressione e della salinità, ed aumenta con l'aumentare della pressione e diminuisce con l'aumentare della salinità. Se la temperatura attuale T supera T_{eq} , per la pressione e la salinità specifiche attuali, l'idrato solido non può formarsi e qualsiasi eccesso di metano presente al di là del limite di solubilità nella fase liquida, formerà una fase gassosa separata. La solubilità del metano raggiunge un massimo per $T=T_{eq}$ (Garg et al., 2008). In secondo luogo, la presenza anche di una piccola percentuale di idrocarburi maggiori nella molecola ospite, come etano e propano, sposta il limite di fase a temperature più alte, considerando una pressione costante (Fig. 15B) (Lu & Sultan, 2008).

Una delle ultime scoperte riguardo la stabilità dei gas idrati risale all'inizio degli anni Novanta, quando alcuni ricercatori scoprirono che, in determinate condizioni, gli idrati sono stabili cinematicamente a pressione ambiente. Questo fenomeno è conosciuto come "auto-preservazione" o "preservazione anomala": la causa di questo comportamento non è ancora ben compresa al momento. In Fig. 16 sono riportati i tempi di dimezzamento della dissociazione, o di semi-vita, cioè il periodo necessario per dimezzare la concentrazione di gas idrati a pressione ambiente. In accordo con la curva di stabilità degli idrati, a pressione costante pari a 0.1 MPa, un aumento della temperatura porta a tempi di semi-vita sempre minori, fino a pochi minuti nella regione al di sopra di 273.15 K (cioè 0 °C). La regione di preservazione anomala è osservata all'interno dell'intervallo di temperature 242 K → 271 K (-31.15°C → -2.15°C): in questo intervallo, l'idrato di metano resta preservato in condizioni metastabili fino a 2-3 settimane, in base alle temperature di dissociazione (Borghi, 2005; Sloan & Koh, 2007).

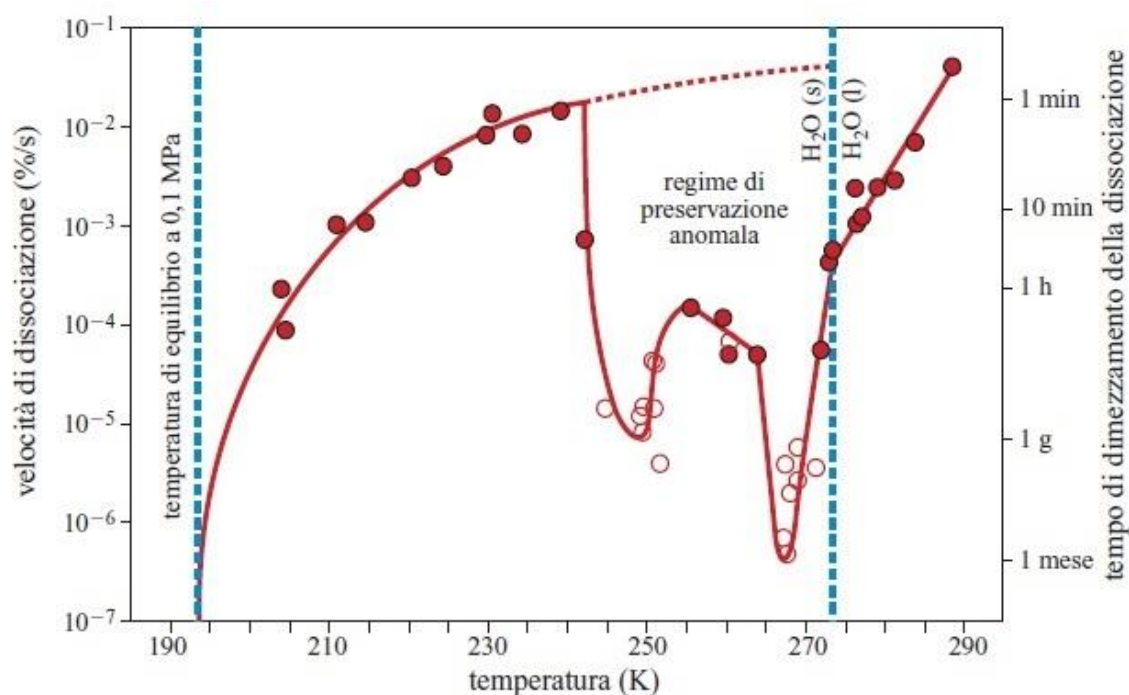


Fig. 16 Velocità medie e tempi di semivita a cui gli idrati di metano raggiungono il 50% di dissociazione a 0,1 MPa dopo depressurizzazione a temperatura costante (i simboli vuoti rappresentano dati estrapolati per le situazioni in cui non si è raggiunta la dissociazione del 50%; da Borghi, 2005).

3.2. I limiti di stabilità dei gas idrati a mare

La zona di stabilità dei gas idrati (spesso indicata come *Gas Hydrate Stability Zone*, GHSZ), in ambienti marini, è funzione della pressione idrostatica indotta dalla colonna d'acqua, della temperatura del fondo mare, del gradiente geotermico, della salinità e della composizione del gas presente (Sloan, 1998). La base della GHSZ viene calcolata considerando l'intersezione tra la curva geotermica (valutata a partire dalla temperatura a fondo mare e dal gradiente geotermico) e la curva di stabilità dell'idrato, precedentemente discussa. La curva

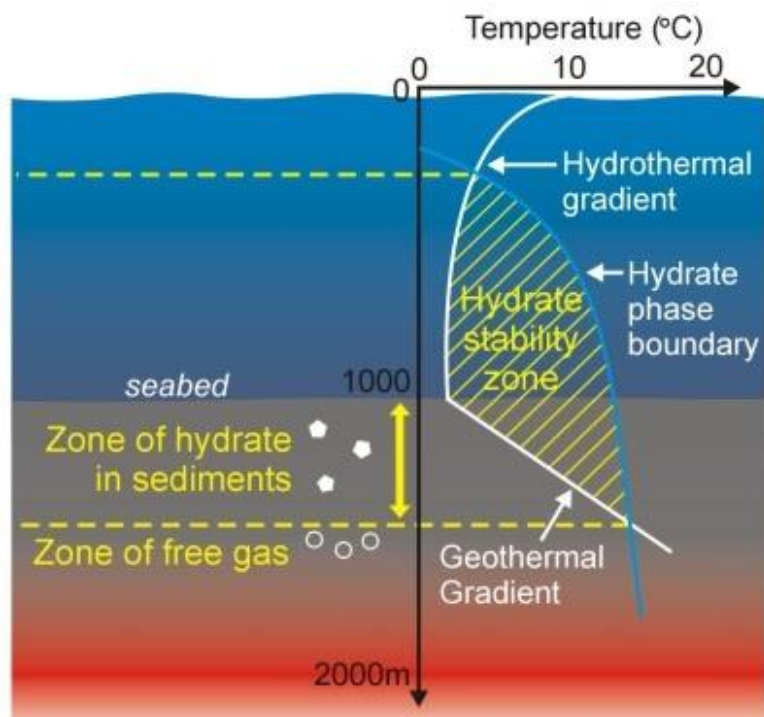


Fig. 17 Rappresentazione della zona di stabilità dei gas idrati in ambienti marini. La curva azzurra rappresenta la curva di stabilità dell'idrato. La curva bianca rappresenta la curva geotermica. La temperatura diminuisce costantemente con la profondità del mare, fino ad un valore minimo vicino allo zero centigrado al fondo mare, in accordo con il gradiente idrotermale. Al di sotto del fondo mare, le temperature crescono costantemente, in accordo con il gradiente geotermico. Le intersezioni tra la curva di stabilità e geotermica, evidenziate con le linee tratteggiate in giallo, evidenziano la profondità del tetto e della base della zona di stabilità dei gas idrati. La base della GHSZ è a circa -1500 m; al di sotto è presente gas libero nello spazio poroso del sedimento (da Khan & Ali, 2016).

geotermica e la curva di stabilità dell'idrato si intersecano in un punto, in corrispondenza della profondità della base della GHSZ (Fig. 17) (Tinivella et al., 2011; Khan & Ali, 2016). La base della GHSZ corrisponde alla profondità teorica del BSR nelle sezioni sismiche, come anticipato in Fig. 2. Al di sotto della zona di stabilità dei gas idrati, infatti, non esistono più le condizioni per la formazione e la stabilizzazione dei clatrati, per cui il gas è presente sotto forma di gas libero all'interno dello spazio poroso del sedimento. I dati di equilibrio indicano che è necessaria una pressione di 3.81 MPa per stabilizzare il metano idrato a 3.85 °C; utilizzando la regola 1 MPa =

100 m di acqua, gli idrati in acqua pura sarebbero stabili a profondità maggiori di 381 m (Sloan & Koh, 2007). Per il metano idrato, quindi, la minima profondità dell'acqua è 381 m nell'acqua dolce e fino a 436 m in acqua salata, rispettivamente, a 3.85°C. Negli oceani, a profondità d'acqua maggiori di 600 m, la temperatura è tipicamente uniforme a 3.85°C, in accordo con i dati interpolati dell'area di studio in Fig. 9.

L'effetto di una piccola aggiunta di componenti di gas naturale più pesante, come etano, propano o isobutano, aumenta la profondità della stabilità dell'idrato: queste miscele gassose sono stabili, infatti, a temperature maggiori. L'effetto è, quindi, che la base della GHSZ a una data temperatura è traslata a profondità maggiori, a seconda del valore locale di gradiente geotermico. Come anticipato, anche la salinità dell'acqua ha delle implicazioni sulla profondità della base della GHSZ. Analogamente all'effetto del sale sul punto di congelamento dell'acqua, se la composizione del fluido ha salinità elevata, il limite di fase è

traslato a temperature più basse ad una data pressione e, quindi, la base della GHSZ, a una data temperatura, sarà meno profonda (Tinivella & Giustiniani, 2013).

Qualsiasi variazione in temperatura e/o pressione, sia alla superficie, sia nell'area adiacente all'idrato, influenza la stabilità dell'idrato e quindi lo spessore della GHSZ, portando alla destabilizzazione dei gas idrati e alla loro eventuale dissociazione. La dissociazione degli idrati è un processo endotermico, in cui il calore rompe i legami idrogeno, tra le molecole d'acqua, e le forze di interazione di van der Waals, tra le molecole ospiti e d'acqua del reticolo idrato: il risultato è la decomposizione dell'idrato in acqua e gas libero (Sloan & Koh, 2007). La parte più sensibile alla dissociazione della GHSZ è quella in cui la base della zona di stabilità del gas idrato è prossima al fondo mare. Infatti, i gas idrati presenti in prossimità dell'intersezione tra il fondo mare e la base della GHSZ sono maggiormente influenzati dall'aumento di temperatura a fondo mare rispetto alle zone profonde della GHSZ, in quanto più vicina al limite di stabilità (Tinivella et al., 2011). Questo determina una maggiore possibilità di fuoriuscita sia del gas proveniente dalla dissociazione dell'idrato sia del gas libero sottostante e la sua conseguente dispersione nella colonna d'acqua.

3.3. Modellazione della stabilità dell'idrato di metano nel margine Cileno

3.3.1. Condizioni di stabilità attuali

La base della GHSZ nel margine Cileno è stata modellata tramite il calcolo dell'intersezione tra la curva di stabilità degli idrati e la curva geotermica. Per effettuare il calcolo del campo di stabilità degli idrati, è stato utilizzato un programma scritto in linguaggio Fortran, che utilizza le formule di Sloan (1998) relative alla fase di equilibrio dell'idrato, considerando diverse salinità (Dickens & Quinby-Hunt, 1997). La stabilità dell'idrato è stata calcolata determinando lo stato che minimizza l'energia libera di Gibbs. Per questo studio, è stato considerato il sistema acqua e metano puro, in quanto (i) dallo studio combinato di log e misure di temperatura downhole nei siti 859 e 861 del progetto ODP Leg 141, Brown & Bangs (1995) suggeriscono che la composizione degli idrati che formano il BSR regionalmente distribuito nella regione del punto triplo del Cile, potrebbe essere vicina alla composizione acqua di mare/metano puro; (ii) la maggior parte della sorgente del gas per gli idrati in natura è biogenica, quindi caratterizzata da alto contenuto in metano (>99 mol%) (Sloan et al., 2010); (iii) gli idrati a profondità di stabilità inferiore sono i più facilmente soggetti a dissociazione, perché sono in prossimità del limite di fase: il metano rappresenta, quindi, il caso di modellazione più sfavorevole e più sensibile alle variazioni P/T (Sloan & Koh, 2007; Giustiniani et al., 2013).

Utilizzando questo approccio, la profondità della GHSZ (z_{BSR} espressa in m) è stata ottenuta risolvendo la seguente espressione:

$$\{7.05410^{-3} - 2.8310^{-4} [\log_{\rho_w} + \log(z_w + z_{BSR})]\} \times (T_0 + 10^{-3} GGz_{BSR}) = 1$$

dove z_w è la profondità dell'acqua (m), T_0 è la temperatura del fondo mare (K), GG è il gradiente geotermico (K/km) e ρ_w è la densità dell'acqua (kg/m^3) (Tinivella & Giustiniani, 2013). I parametri di input per questo calcolo sono stati quelli ottenuti dalla gestione dei dati in *ArcGis* durante la prima fase di lavoro.

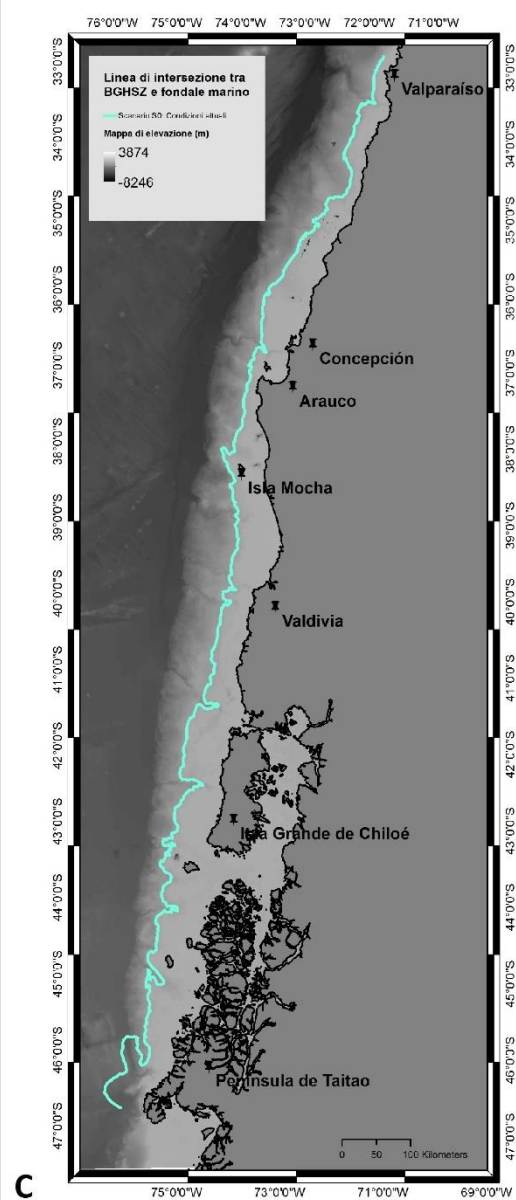
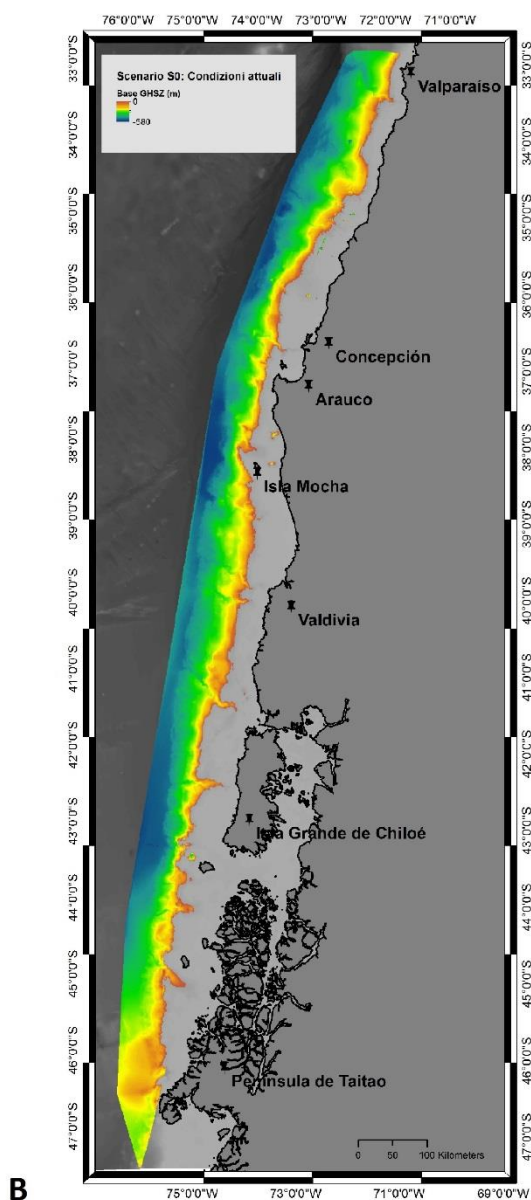
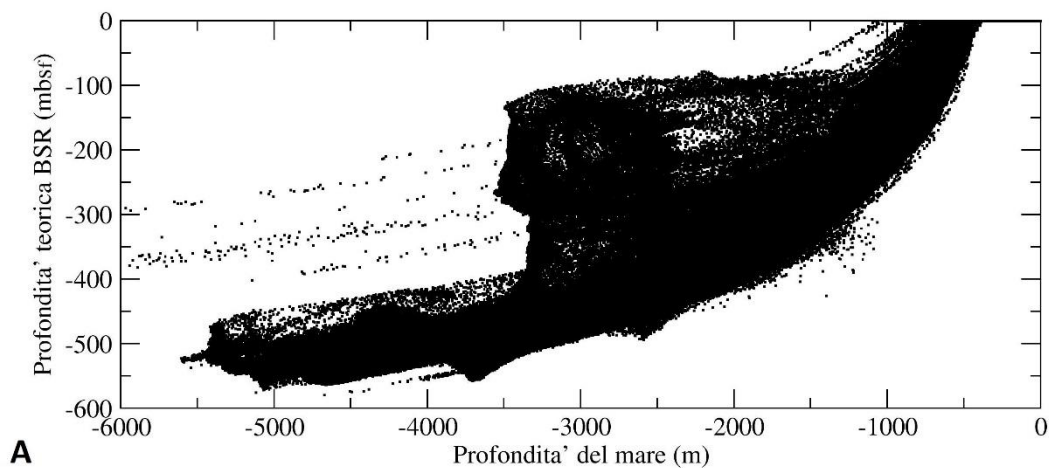


Fig. 18 Scenario S0: Condizioni di stabilità attuali. **A)** Distribuzione dei valori di profondità teorica del BSR (equivalente alla profondità della base della GHSZ) espressi in mbsf rispetto alla profondità del fondo mare. **B)** Mappa della profondità della base della GHSZ espressa in mbsf: i colori freddi indicano base profonda; i colori caldi indicano base superficiale. **C)** Linea di intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare.

Il risultato della modellazione della base della GHSZ, equivalente alla profondità teorica del BSR, mostra il limite della profondità alla quale esistono le condizioni di stabilità per la formazione e stabilizzazione dell'idrato. In Fig. 18 è possibile osservare la modellazione dello *Scenario S0*, relativo alle condizioni attuali. In Fig. 18A, il dataset completo dei valori di profondità è espresso come *metres below sea floor* (mbsf), cioè in metri al di sotto del fondo mare. Il gas idrato, laddove ci sia la disponibilità di metano, potrebbe formarsi fino a -580 m al di sotto del fondo mare, in prossimità della scarpata inferiore, dove il fondo mare raggiunge profondità batimetriche di circa -6000 m. L'alto flusso di calore in corrispondenza del punto triplo del Cile (CTJ), permette la formazione di idrati a profondità decisamente ridotte rispetto a tutta l'area modellata. A latitudine 46°S, la GHSZ ha, infatti, profondità medie di circa -100 m rispetto al fondo mare (Fig. 18B). Lungo la parte orientale dell'intero tratto, in corrispondenza della scarpata superiore, lo spessore della zona di stabilità del gas idrato si riduce progressivamente, perciò la base appare più superficiale. Lo spessore pari a zero marca l'incrocio attuale tra la base della GHSZ e la topografia del fondo mare, a profondità batimetriche di circa -500 m (Fig. 18C). Queste zone, come anticipato, sono le più sensibili alle variazioni di temperatura e, di conseguenza, più soggette a possibile dissociazione dell'idrato. L'errore per la stima di questi incroci è pari al 6,5%, derivante dalla somma dell'errore connesso al dato sismico che fornisce informazioni sulla profondità del BSR (5%) e al dato batimetrico (1,5%).

3.3.2. Condizioni di stabilità future

Considerando le previsioni di innalzamento di temperatura e del livello del mare entro la fine del secolo, come indicato dall'IPCC (2014) e dalla NASA (<https://climate.nasa.gov/scientific-consensus/>), è indispensabile sviluppare scenari che analizzino la stabilità teorica dei gas idrati in funzione dei cambiamenti climatici.

Per la seconda metà del XXI secolo, l'entità del cambiamento climatico previsto è sostanzialmente influenzata dalla scelta degli scenari di emissione. Secondo alcuni gruppi di lavoro dell'IPCC (2014), la variazione di temperatura media globale di superficie per la fine del secolo attuale può arrivare anche ad un aumento dai 2,6°C a 4,8°C nello scenario peggiore. Queste previsioni presuppongono che non ci saranno eruzioni vulcaniche maggiori o variazioni in alcune sorgenti naturali (ad esempio CH₄ o N₂O) o variazioni inaspettate nella radiazione solare totale.

In tutti gli scenari, l'oceano continuerà perciò a riscaldarsi globalmente. All'aumentare della temperatura media globale di superficie, l'estensione del permafrost sarà ridotta e, insieme al contributo dello scioglimento dei ghiacciai, si tradurrà in un aumento del livello del mare. Nella seconda metà del XXI secolo, la salita del livello del mare globale medio continuerà molto probabilmente ad un tasso più rapido rispetto a quello osservato negli ultimi trent'anni, ed è molto probabile che salirà in più del 95% dell'area oceanica (IPCC, 2014). La NASA (<https://climate.nasa.gov/vital-signs/sea-level/>) prevede un tasso di innalzamento del livello del mare pari a 3,2 mm all'anno; Nicholls & Cazenave (2010) stimano fino ad un aumento massimo del livello del mare di 1,8 m, entro la fine del XXI secolo.

Al fine di simulare l'effetto del cambiamento climatico sulla profondità della GHSZ, sono state considerate delle variazioni di temperatura al fondo mare (ΔT) e di innalzamento del livello del mare ($\Delta l.m.$), in modo da poter verificare quanto il cambiamento climatico può influenzare la stabilità dell'idrato. Recenti modelli hanno dimostrato, infatti, che un deposito

superficiale e freddo può essere molto instabile e rilasciare significative quantità di metano sotto l'influenza di anche solo 1°C di aumento di temperatura del fondo mare (Tinivella et al., 2011).

Sulla base di queste previsioni, sono stati scelti i seguenti scenari per la modellazione della stabilità dei gas idrati:

- i. Scenari a 50 anni:
 - Condizioni di stabilità con $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$: *Scenario S1*
 - Condizioni di stabilità con $\Delta l.m.=1,6$ m: *Scenario S2*
 - Condizioni di stabilità con $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=1,6$ m: *Scenario S3*

- ii. Scenari a 100 anni:
 - Condizioni di stabilità con $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$: *Scenario S4*
 - Condizioni di stabilità con $\Delta l.m.=3,2$ m: *Scenario S5*
 - Condizioni di stabilità con $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=3,2$ m: *Scenario S6*

3.3.2.1. Scenari a 50 anni

In Fig. 19 è stata modellata la profondità della base della GHSZ, rispetto al fondo mare, per tre possibili scenari che potrebbero presentarsi nell'arco temporale dei prossimi 50 anni. Nello *Scenario S1* (Fig. 19A) è stato considerato il solo aumento della temperatura, pari a 2°C: in questa modellazione, si osserva una notevole riduzione dello spessore massimo della GHSZ. Mentre per lo scenario attuale la profondità massima raggiunge i -580 m al di sotto del fondo mare, un aumento della temperatura di 2°C ridurrebbe tale limite a -530 m, con una conseguente dissociazione dell'idrato. Nello *Scenario S2* (Fig. 19B) è stato considerato il solo innalzamento del livello del mare pari a 1,6 m: in questo caso, invece, la zona di stabilità dei gas idrati aumenta il proprio spessore di 5 m di profondità, con una conseguente stabilizzazione dell'idrato. Nello *Scenario S3* (Fig. 19C) è stato considerato un innalzamento combinato di temperatura di 2°C e del livello del mare pari a 1,6 m: in questa configurazione si verifica nuovamente una riduzione dello spessore della GHSZ, con una profondità massima di -529 m rispetto al fondo mare e, quindi, una conseguente dissociazione dell'idrato. In Fig. 20 è stata tracciata la linea di intersezione, lungo il margine Cileno, tra la base della GHSZ e il fondo mare, cioè dove la zona di stabilità raggiunge spessore pari a zero. Questa linea, come anticipato, è la zona più sensibile alle variazioni P/T: per tale motivo si è scelto di rappresentare la sua variazione in relazione alla linea di intersezione attuale. Nello *Scenario S1* (Fig. 20A), corrispondente alla simulazione di un aumento della temperatura di 2°C, è possibile notare un leggero arretramento della linea verso Ovest. Nello *Scenario S2* (Fig. 20B), corrispondente alla simulazione di un innalzamento del livello del mare di 1,6 m, la linea di intersezione coincide grosso modo con l'incrocio attuale. Nello *Scenario S3* (Fig. 20C), corrispondente all'aumento combinato della temperatura di 2°C e del livello del mare pari a 1,6 m, la linea risulta nuovamente traslata verso Ovest.

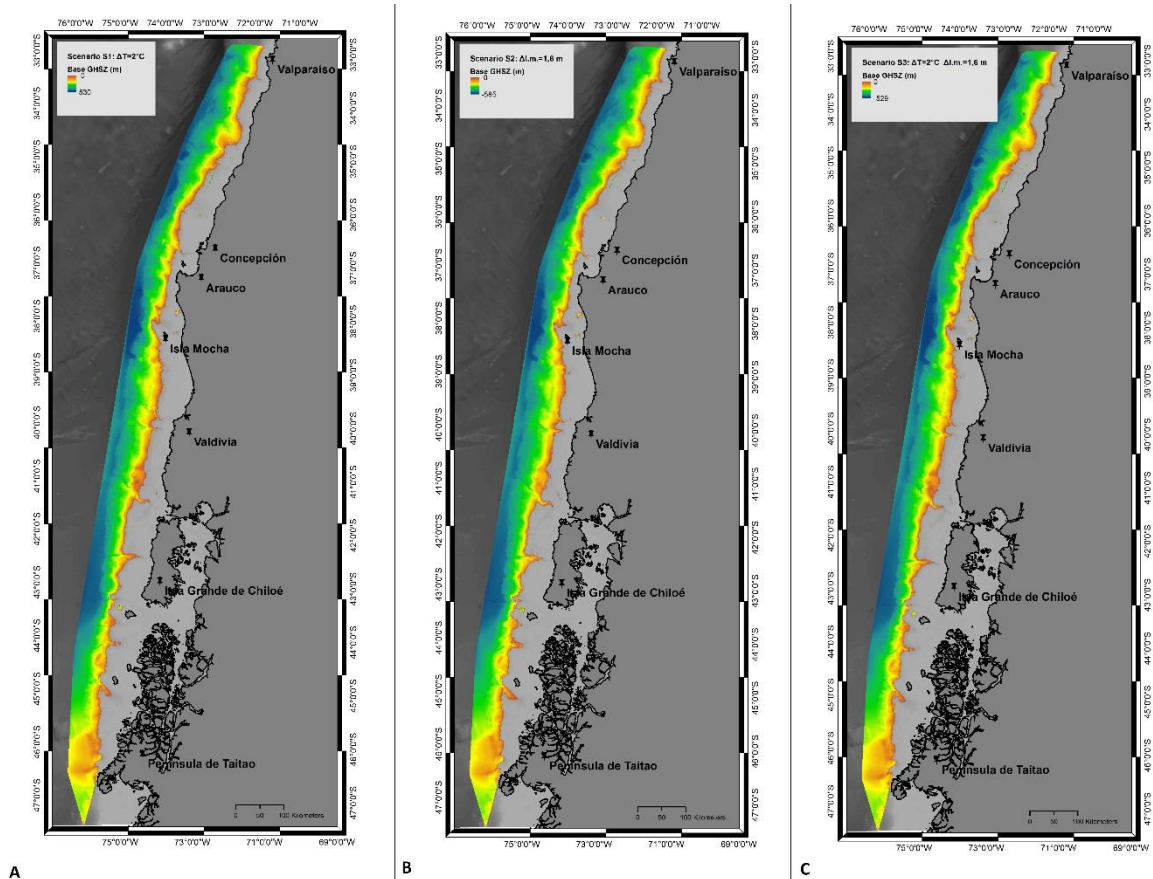


Fig. 19 Condizioni di stabilità nei prossimi 50 anni: modellazione della profondità della base della GHSZ. A) Scenario S1: $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$; B) Scenario S2: $\Delta l.m.=1,6\text{ m}$; C) Scenario S3: $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=1,6\text{ m}$.

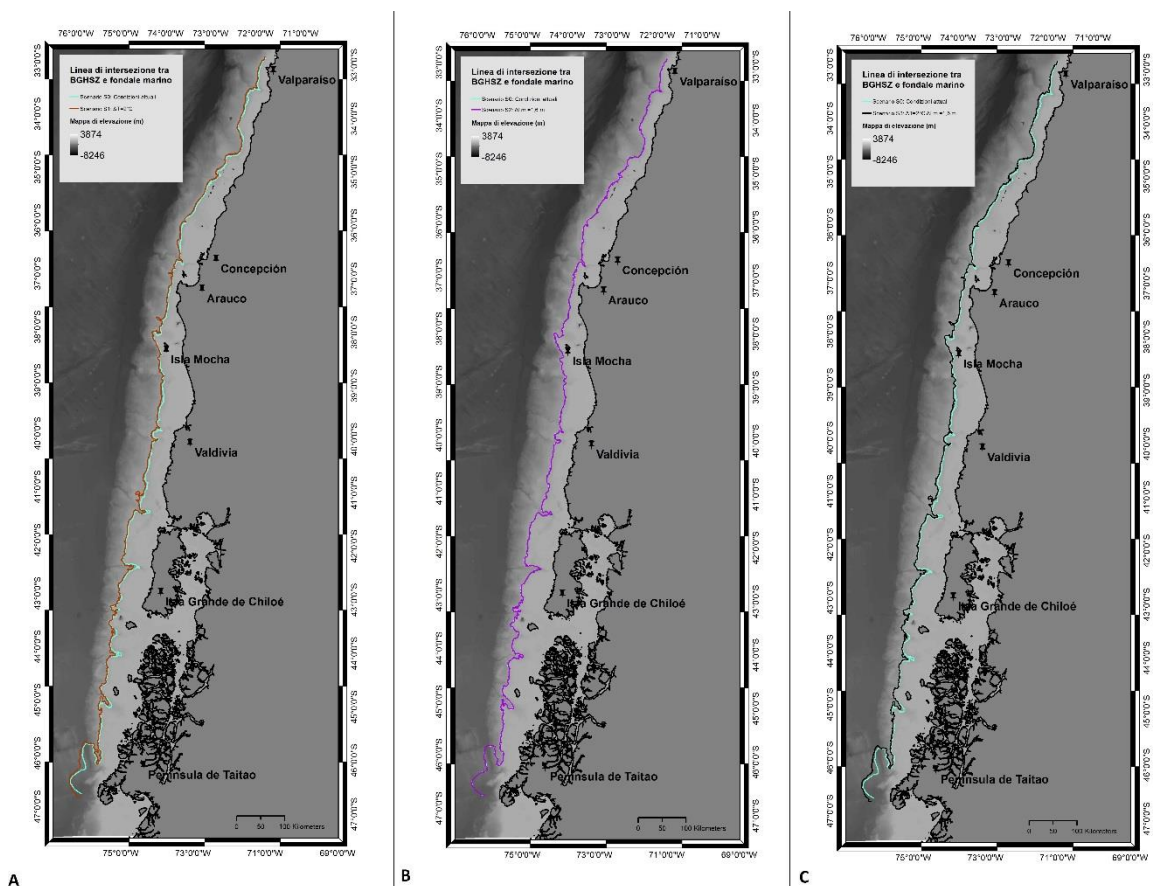


Fig. 20 Condizioni di stabilità nei prossimi 50 anni: modellazione della linea di intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare. Per ciascuno scenario è riportato il confronto con la linea di intersezione attuale. A) Scenario S1: $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$; B) Scenario S2: $\Delta l.m.=1,6\text{ m}$; C) Scenario S3: $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=1,6\text{ m}$.

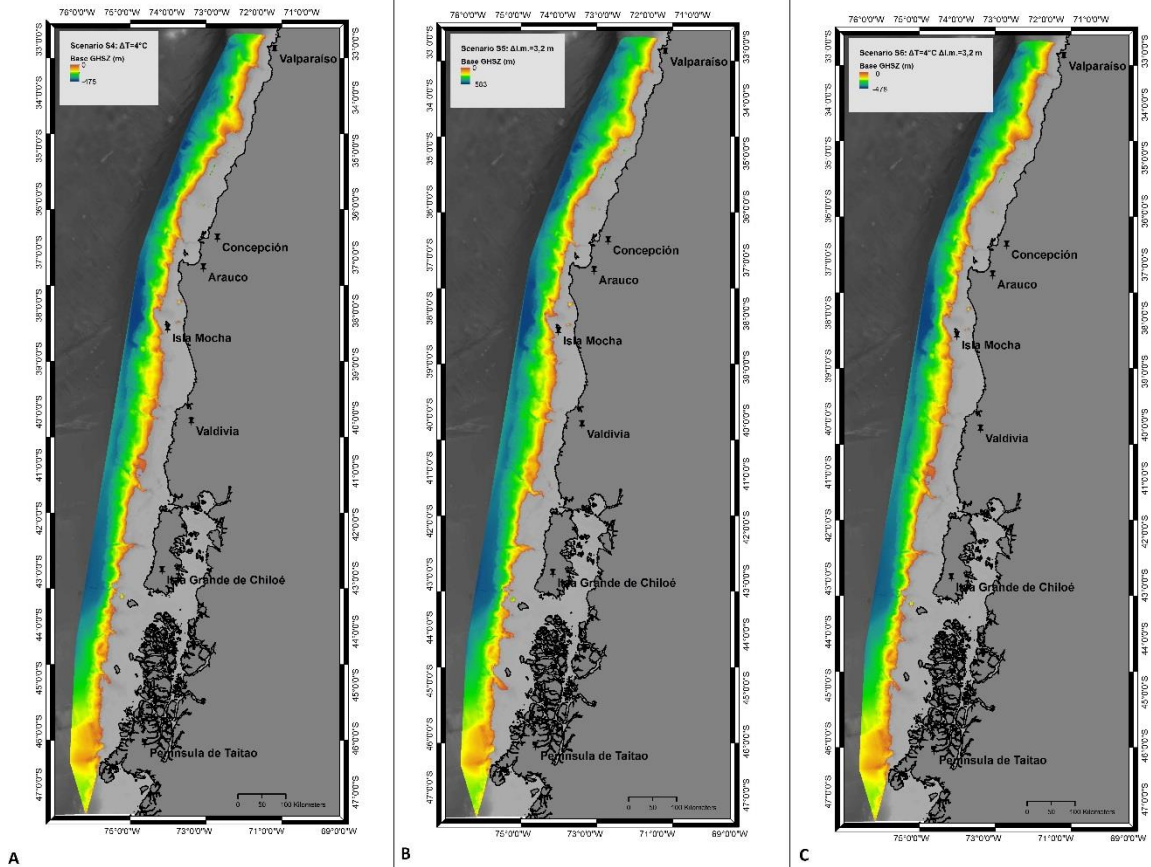


Fig. 21 Condizioni di stabilità nei prossimi 100 anni: modellazione della profondità della base della GHSZ. A) Scenario S4: $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$; B) Scenario S5: $\Delta l.m.=3,2\text{ m}$; C) Scenario S6: $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=3,2\text{ m}$.

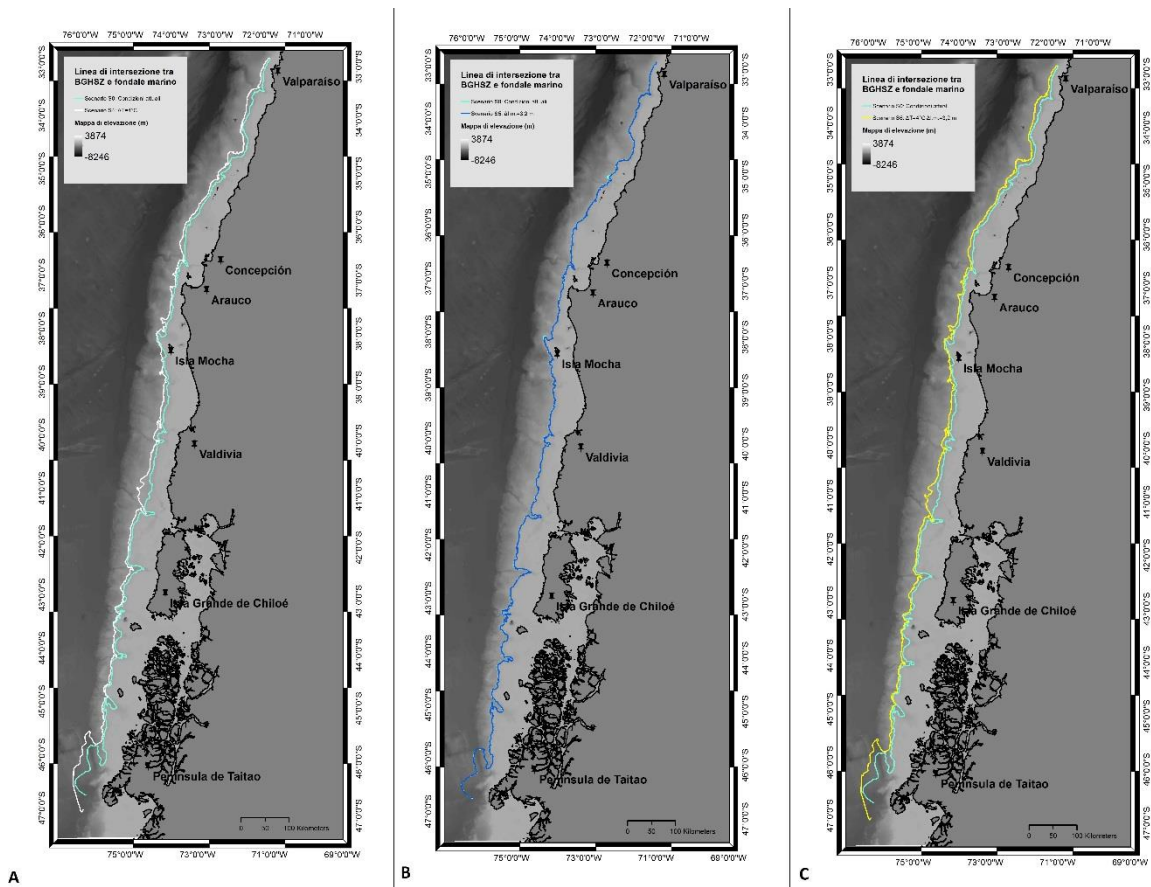


Fig. 22 Condizioni di stabilità nei prossimi 100 anni: modellazione della linea di intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare. Per ciascuno scenario è riportato il confronto con la linea di intersezione attuale. A) Scenario S4 $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$; B) Scenario S5: $\Delta l.m.=3,2\text{ m}$; C) Scenario S6: $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=3,2\text{ m}$.

3.3.2.2. Scenari a 100 anni

In Fig. 21 è stato rappresentato lo spessore della GHSZ, rispetto al fondo mare, calcolato sulla base delle previsioni previste per i prossimi 100 anni. In Fig. 21A è stata rappresentata la profondità della GHSZ relativa allo *Scenario S4*, considerando cioè un aumento della temperatura di 4°C. In questo scenario, il valore massimo di profondità della GHSZ risulta il più superficiale tra i casi modellati, raggiungendo i -475 m al di sotto del fondo mare. Nello *Scenario S5* (Fig. 21B) la base della zona di stabilità dei gas idrati è stata calcolata considerando l'effetto di un innalzamento del livello del mare pari a 3,2 m. In questo caso, analogamente allo *Scenario S2*, si osserva un leggero aumento dello spessore della GHSZ, che raggiunge i -583 m. Nello *Scenario S6* (Fig. 21C) è stato considerato un innalzamento combinato di temperatura di 4°C e del livello del mare pari a 3,2 m: la base della zona di stabilità risulta più superficiale rispetto allo scenario attuale, estendendosi al massimo fino a -478 m al di sotto del fondo mare.

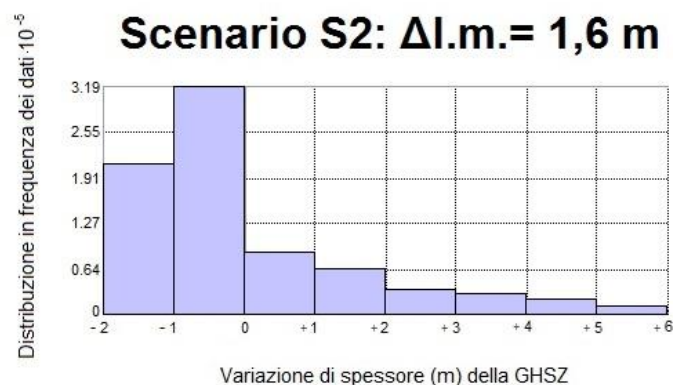
In Fig. 22 si riporta la linea di intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare; analogamente agli scenari a 50 anni, si è scelto di raffigurare la variazione spaziale dell'incrocio rispetto alla configurazione attuale. Nello *Scenario S4* (Fig. 22A), corrispondente a un aumento della temperatura di 4°C, si osserva un evidente distacco tra le due linee lungo tutto il margine. In particolare, mentre nel tratto compreso tra latitudine 41°S e 46°S, si osserva uno spostamento della linea di intersezione principalmente in corrispondenza di canyon sottomarini, nel restante segmento settentrionale la linea risulta traslata verso Ovest a livello regionale. Nello *Scenario S5* (Fig. 22B), corrispondente a un innalzamento del livello del mare di 3,2 m, la linea di intersezione coincide con la linea attuale, risultando addirittura spostata verso Est in alcuni casi come, ad esempio, a latitudine 35°S e a 38°S. Nello *Scenario S6* (Fig. 22C), corrispondente a un aumento combinato della temperatura di 4°C e del livello del mare di 3,2 m, la linea risulta spostata verso Ovest, in modo abbastanza analogo allo *Scenario S4*.

4. Analisi della modellazione della stabilità degli idrati di metano nel margine Cileno

4.1. Stabilità dei gas idrati e riscaldamento globale

Gli scenari modellati considerano due possibili effetti diretti del riscaldamento globale. Il primo è legato all'innalzamento della temperatura globale di superficie, che è stato tradotto negli scenari come un aumento di temperatura al fondo mare. Ciò rappresenta un feedback positivo del riscaldamento climatico, a causa della possibile dissociazione degli idrati e del possibile conseguente rilascio di gas (principalmente metano) nell'atmosfera. L'innalzamento del livello del mare per fusione dei ghiacciai e delle calotte polari rappresenta, invece, un feedback negativo del riscaldamento climatico dal punto di vista degli idrati, poiché andrebbe ad aumentare la pressione al fondale marino e quindi la stabilità degli idrati stessi.

Al fine di valutare l'evoluzione della stabilità dei gas idrati al variare delle condizioni P/T



A



B

Fig. 23 Distribuzione in frequenza dei dati $\cdot 10^{-5}$ della variazione di spessore (m) della GHSZ. A) Dati relativi allo Scenario S2: $\Delta l.m.=1,6$ m. B) Dati relativi allo Scenario S5: $\Delta l.m.=3,2$ m.

permetterebbero la stabilizzazione dell'idrato fino a 6 m più in profondità rispetto alla base attuale. Nel caso di aumento della colonna d'acqua di 3,2 m (Fig. 23B), invece, l'entità dell'aumento di spessore sarebbe dominante; nonostante ciò, questo scenario riuscirebbe principalmente ad approfondire la base della GHSZ di 1 m e, in misura minore, fino a 5 m.

negli scenari futuri modellati, sono stati confrontati gli spessori delle GHSZ di ciascuno scenario rispetto alle condizioni attuali. In Fig. 23, è stata riportata la distribuzione in frequenza della variazione di spessore per lo Scenario S2 e per lo Scenario S5, cioè rispettivamente le previsioni di solo innalzamento del livello del mare di 1,6 m e di 3,2 m. La pressione indotta dal maggiore spessore della colonna d'acqua riesce, in alcuni casi, a garantire maggiore stabilità degli idrati nel fondale marino. In Fig. 23A, infatti, sebbene la maggior parte dei dati rientri nell'intervallo di diminuzione dello spessore di 1-2 m, alcune aree

Lo Scenario S2 e lo Scenario S5 sarebbero, tuttavia, gli unici casi in cui si verificherebbe un aumento in spessore della zona di stabilità. Come già osservato nei risultati della modellazione per gli scenari futuri (Fig. 19 e Fig. 21), gli aumenti di sola temperatura e di temperatura combinati all'aumento del livello del mare, si tradurrebbero in esclusiva diminuzione dello spessore della GHSZ. In Fig. 24 e in Fig. 25, è stata focalizzata l'attenzione sulle aree in cui lo spessore della GHSZ si ridurrebbe fino a zero, cioè le aree in cui si potrebbe verificare la dissociazione completa dei gas idrati. La diminuzione di spessore della zona di stabilità si traduce, infatti, in dissociazione completa degli idrati nelle aree in cui la GHSZ ha spessore minore, cioè le aree più superficiali, determinando un arretramento in pianta dell'attuale intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare, e quindi della zona in cui il gas idrato è stabile.

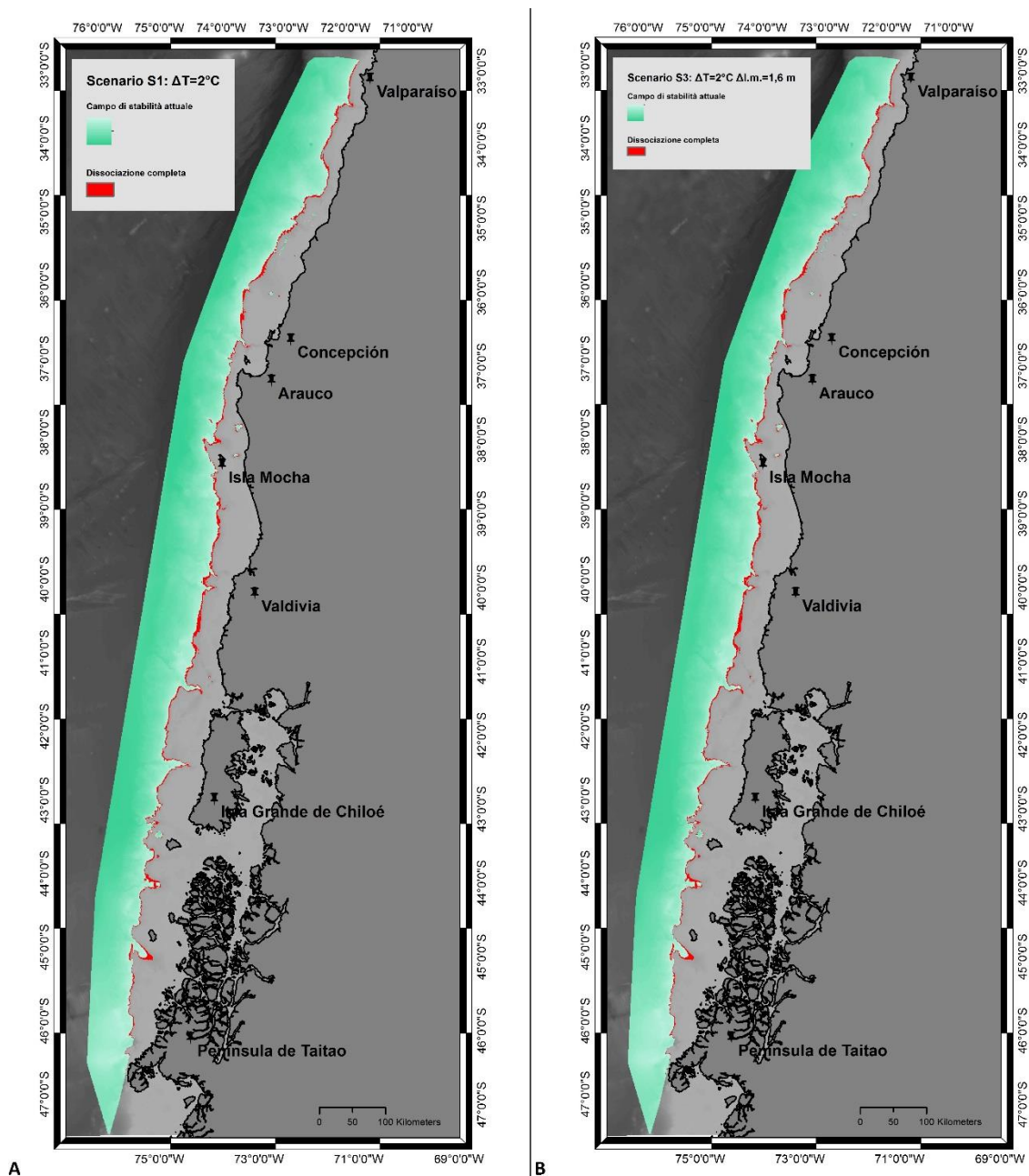


Fig. 24 Riduzione totale dello spessore della GHSZ, nei prossimi 50 anni. In verde acqua, è evidenziata la porzione di area modellata in cui potrebbe verificarsi riduzione non totale; in rosso, è evidenziata la porzione potenzialmente soggetta a dissociazione completa dei gas idrati. A) Scenario S1: $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$. B) Scenario S3: $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=1,6\text{ m}$.

In Fig. 24 sono evidenziate in rosso le zone potenzialmente soggette a dissociazione completa nei prossimi 50 anni. È interessante notare come l'effetto del solo aumento di temperatura di 2°C dello *Scenario S1* (Fig. 24A) sia pressoché identico all'effetto dell'innalzamento combinato di temperatura di 2°C e del livello del mare pari a 1,6 m dello *Scenario S3* (Fig. 24B). In entrambi i casi, infatti, si verificherebbe la dissociazione completa di gas idrati nel 3% dell'area in cui attualmente i gas idrati sono stabili, in base alla modellazione di questo studio.

Considerando una porosità media del 40% e una concentrazione media di idrato nel volume di 3%, l'area coinvolta nella dissociazione completa contiene un volume di 1,36 km³ di idrato per lo *Scenario S1* e 1,32 km³ per lo *Scenario S3* (Tabella 2). A pressione e temperatura standard, 1 m³ di idrato di metano rilascia 164 m³ di gas metano: nei prossimi 50 anni, quindi, potrebbero potenzialmente essere rilasciati nella colonna d'acqua rispettivamente 222 km³ e

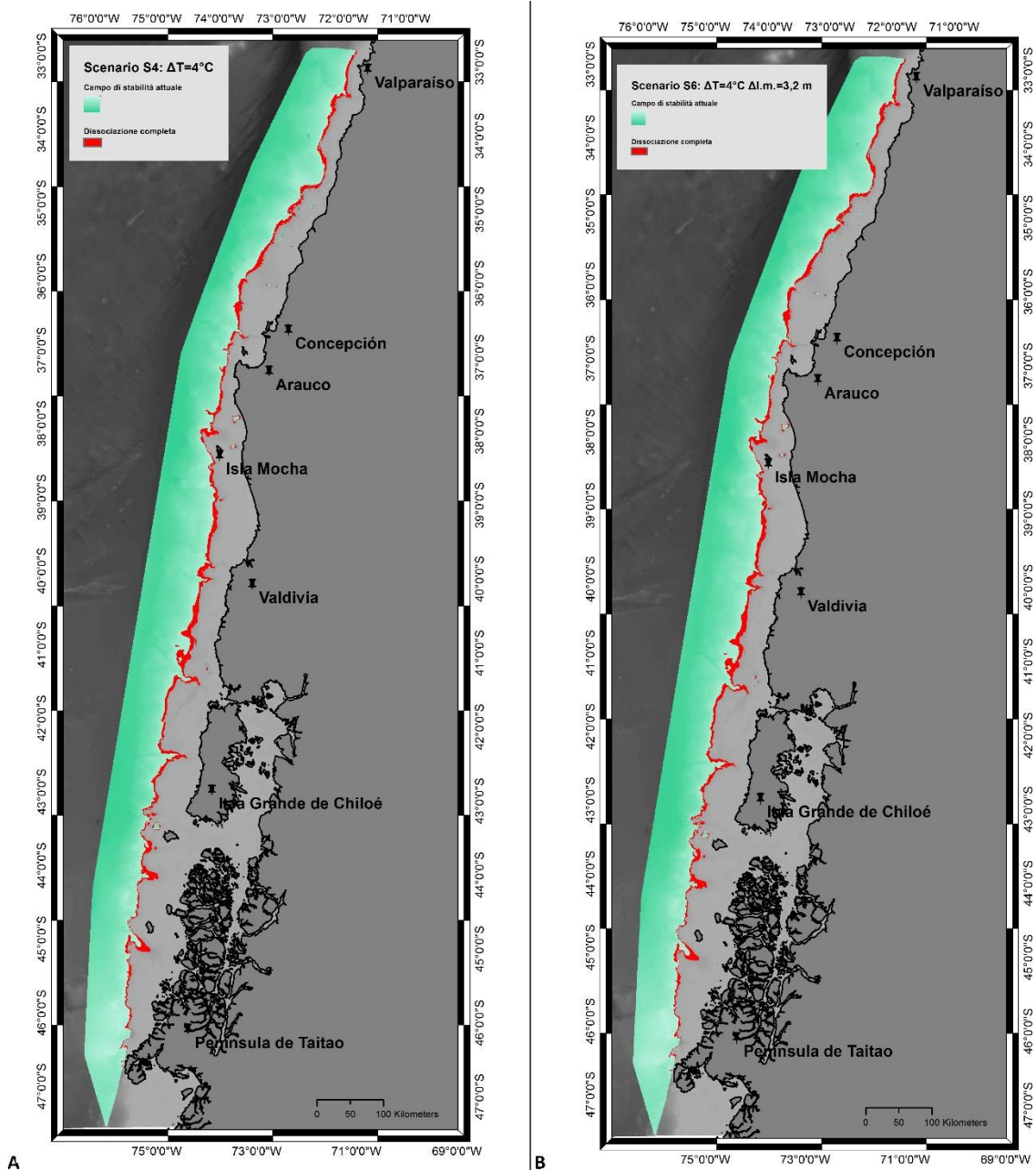


Fig. 25 Riduzione totale dello spessore della GHSZ, nei prossimi 100 anni. In verde acqua, è evidenziata la porzione di area modellata in cui potrebbe verificarsi riduzione non totale; in rosso, è evidenziata la porzione potenzialmente soggetta a dissociazione completa dei gas idrati. A) Scenario S4: $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$. B) Scenario S6: $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$ e $\Delta l.m.=3,2\text{ m}$.

216 km³ di gas. Considerando, inoltre, i consumi medi di una famiglia italiana di 3 persone con una casa di 100 m², queste quantità corrisponderebbero al fabbisogno energetico annuale delle famiglie italiane per circa 5 anni. Una famiglia italiana media consuma, infatti, complessivamente circa 2000 m³ di gas per cucinare, per scaldare l'acqua sanitaria e per il riscaldamento in un anno.

Negli scenari che modellano le condizioni di stabilità degli idrati per i prossimi 100 anni, l'effetto della dissociazione è analogo, ma amplificato. L'aumento della temperatura di 4°C dello *Scenario S4* (Fig. 25A) porterebbe ad una destabilizzazione degli idrati molto simile a quella che si verificherebbe nel caso di aumento combinato di temperatura di 4°C e del livello del mare di 3,2 m dello *Scenario S6* (Fig. 25B), provocando la dissociazione completa di gas idrati nel 6,5% dell'area in cui attualmente i gas idrati sono stabili, laddove questi fossero presenti. In Tabella 2, è possibile osservare la conversione dell'area dissociata in volume di gas rilasciato nella colonna d'acqua. Nei prossimi 100 anni, la dissociazione di 5,79 km³ di idrati (*Scenario S4*) e di 5,67 km³ di idrati (*Scenario S6*) determinerebbe un rilascio rispettivamente di 950 km³ e 930 km³ di gas metano nella colonna d'acqua. Queste quantità, corrisponderebbero al fabbisogno energetico annuale delle famiglie italiane per circa 23 anni.

Tabella 2: Conversione dei volumi interessati da dissociazione completa di gas idrati in volume di gas metano rilasciato nella colonna d'acqua, considerando una porosità del 40% e una concentrazione media di idrato del 3%.

	Volume totale	Volume dei pori	Volume di idrati	Volume di gas
<i>Scenario S1</i>	113 km ³	45 km ³	1,36 km ³	222 km ³
<i>Scenario S3</i>	110 km ³	44 km ³	1,32 km ³	216 km ³
<i>Scenario S4</i>	482 km ³	193 km ³	5,79 km ³	950 km ³
<i>Scenario S6</i>	472 km ³	189 km ³	5,67 km ³	930 km ³

Questo dimostra che, nonostante l'aumento delle condizioni di pressione, per innalzamento del livello del mare, l'effetto della temperatura sulla stabilità dell'idrato superficiale, risulta preponderante. L'aumento del livello del mare riesce ad avere effetti limitati sull'approfondimento della base della GHSZ, solo se non contrastato dall'effetto della temperatura (Ruppel & Kessler, 2016). Villar-Muñoz et al. (2018) ritengono, ad esempio, che un innalzamento del livello del mare di 10 m potrebbe rallentare la dissociazione del metano idrato, causata già da un riscaldamento di solo 1°C, solo di alcuni decenni. Tuttavia, molti autori ritengono che l'evoluzione attuale e del prossimo futuro in termini di innalzamento del livello del mare resterà nell'intervallo di pochi decimetri (ad esempio, Nicholls & Cazenave, 2010), perciò il riscaldamento degli oceani avrà un maggiore impatto sulla stabilità del gas idrato.

I risultati di questo lavoro si trovano in accordo con le osservazioni derivanti da modellazioni precedenti, condotte ad esempio nel margine meso-Norvegese (Mienert et al., 2005), in Artico (Giustiniani et al., 2013) e in Antartide (Marín-Moreno et al., 2016), in cui gli effetti dell'aumento in livello del mare sulla zona di stabilità del gas idrato sono molto bassi se confrontati con la variazione di temperatura.

È, infatti, l'innalzamento della temperatura dell'acqua del fondo del mare il principale responsabile della riduzione nello spessore della GHSZ, con effetti più rilevanti lungo la scarpata superiore. Per tale motivo, l'incrocio tra la base della GHSZ e il fondo mare rappresenta la zona più critica, in quanto maggiormente influenzata dall'aumento di temperatura, rispetto alle zone profonde (Tinivella et al., 2011; Marín-Moreno et al., 2016). È proprio in prossimità di questa intersezione, infatti, che si avrebbe il primo rilascio di gas nella colonna d'acqua. In Fig. 26, è possibile osservare il caso dello *Scenario S4*: ciò che è stato mostrato precedentemente in pianta (Fig. 25A), è qui riportato in sezione. Un arretramento della linea di intersezione rispetto alla costa, si traduce in un volume interessato da dissociazione completa dell'idrato: tutto il gas contenuto in forma idrata tra le linee azzurra (*Scenario S0*) e bianca (*Scenario S4*) potrebbe essere rilasciato nella colonna d'acqua e, potenzialmente, raggiungere l'atmosfera. Una dissociazione dei gas idrati, come quella

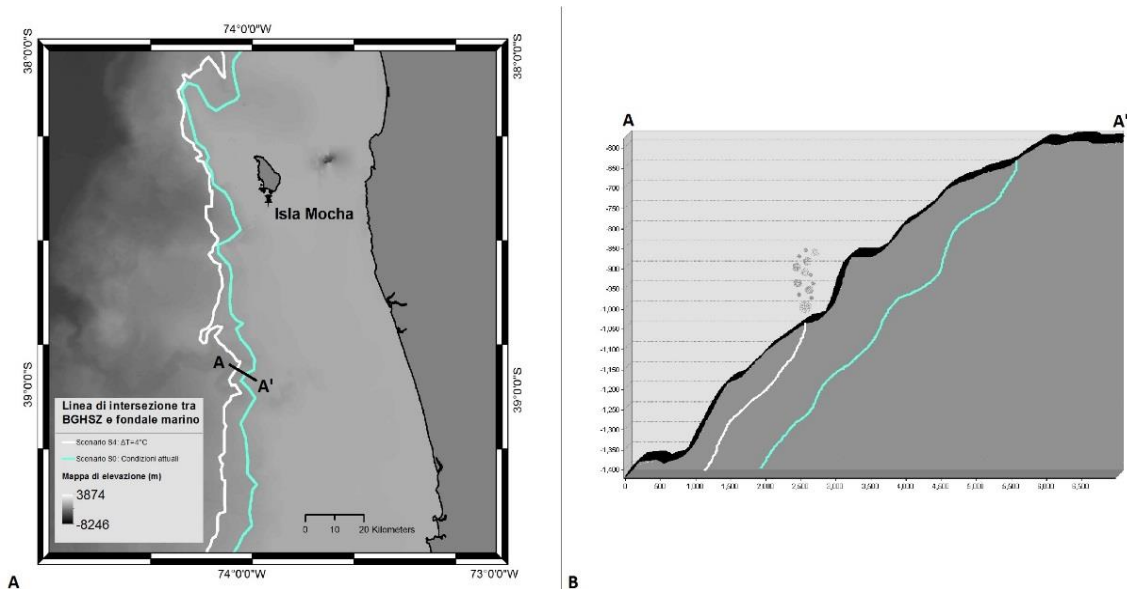


Fig. 26 Variazione della linea di intersezione tra la base della GHSZ e il fondale marino, tra lo Scenario S0 e lo Scenario S4, nell'offshore di Isla Mocha. A) Raffigurazione in pianta. B) Sezione lungo il transetto AA'. Il volume di gas idrati compreso tra la linea bianca e azzurra sarebbe soggetto a dissociazione completa e conseguente rilascio di gas libero nella colonna d'acqua.

modellata per gli scenari S1, S3, S4 e S6, potrebbe costituire rischi ambientali, poiché la stabilità del fondale marino potrebbe essere compromessa.

È importante ricordare che gli accumuli di metano idrato sono spesso associati a *gas seeps*, cioè emissioni puntuali di gas al fondo mare. Un eccessivo rilascio di gas per effetto della dissociazione di idrati, potrebbe avere notevoli impatti sugli ecosistemi che popolano i fondali marini. Infatti, le aree che circondano i depositi di idrato supportano una vasta comunità microbiotica/bentonica, basata sull'interazione diretta con lo stesso idrato o con il rilascio puntuale di *gas seeps*. Queste comunità sono delicate e potrebbero essere seriamente colpite dalle variazioni nei tassi di rilascio del gas (Wallman et al., 2015). Il metano è, inoltre, un importante gas serra e qualsiasi rilascio in atmosfera agirebbe come feedback positivo nel riscaldamento globale. A sostegno di tale ipotesi, Kennett et al. (2003) ritengono che i rilasci di metano nel sistema atmosfera/oceano abbiano amplificato i rapidi riscaldamenti che hanno seguito le terminazioni stadiali tardo-Quaternarie, legate ai cicli di Bond. Secondo questa teoria, l'instabilità del gas idrato del tardo Quaternario si è verificata anche durante fasi di relativa stabilità del livello del mare, a causa di oscillazioni frequenti e rapide della temperatura dell'acqua medio-superficiale su vaste aree dei margini continentali. Seppure si

ritenga improbabile che tutto il metano intrappolato in forma idrata possa raggiungere l'atmosfera, ad eccezione di rilasci catastrofici (Kvenvolden, 1999; Xu et al., 2001), la concentrazione di metano disciolto nella colonna d'acqua potrebbe avere effetti immediati sull'ecosistema marino. Ad ogni modo, questi scenari dipendono fortemente dalla profondità dell'acqua in cui si verificherebbe la dissociazione, dalla corrente locale, dai tassi di consumo delle comunità microbiotiche e, soprattutto, dalla quantità di metano rilasciato dalla dissociazione.

4.2. Stabilità dei gas idrati e stabilità dei pendii

Negli ultimi decenni è stato iniziato un dibattito riguardante la relazione tra gas idrati, cambiamento climatico e stabilità della scarpata. I gas idrati sono un costituente significativo del sedimento al fondo mare in molti ambienti di piattaforma-scarpata nel mondo. I sedimenti depositati sulle scarpate continentali sono, in alcuni casi, cementati dai gas idrati, che garantiscono maggiore rigidità al sistema. Per tale motivo, il limite superiore della zona di stabilità dei gas idrati, dove ci si aspetta l'espulsione di gas libero, può condurre ad instabilità del pendio. In più, la completa dissociazione di idrati, in risposta ad una variazione nelle condizioni fisiche a contorno, può liberare gas in eccesso all'interno dello spazio poroso, aumentando in tal modo la pressione locale dei pori nei sedimenti. Ciò ha l'effetto di diminuire lo sforzo efficace, favorendo la formazione di orizzonti deboli, in prossimità dei quali è richiesto meno sforzo di taglio per innescare la rottura (Tinivella et al., 2011).

Le frane sottomarine che potrebbero generarsi, avrebbero ripercussioni (i) sulla stabilità degli idrati stessi; (ii) sugli ecosistemi marini; (iii) sulle installazioni antropiche collocate sul fondo mare; (iv) sulle zone costiere, a causa degli tsunami che potrebbero essere innescati.

Al fine di valutare i potenziali pendii a rischio di instabilità, è stata focalizzata l'attenzione sulle aree precedentemente identificate come soggette a dissociazione completa. Grazie al metodo di interpolazione *TIN*, utilizzando *ArcGIS*, è stato possibile ottenere un modello batimetrico 3D dell'area indagata (Fig. 27). In questo modo, è stato possibile osservare in modo più diretto le aree soggette a completa dissociazione. Le linee di intersezione tra il fondale marino e la base della GHSZ coincidono, grosso modo, negli *Scenari S0, S2 e S5*. Come anticipato, infatti, il solo aumento di pressione al fondo mare ha l'effetto di stabilizzare i gas idrati. Le linee di intersezione dei restanti scenari, invece, si discostano in modo evidente dallo *Scenario S0*. In particolare, si nota la quasi coincidenza delle linee dei due scenari a 50 anni (*Scenari S1 e S3*) e, a quote più basse, degli scenari a 100 anni (*Scenari S4 e S6*). Per questi ultimi, si è deciso di focalizzare l'attenzione sul settore compreso tra latitudine 33°S-39°S (Fig. 27). In quest'area, la dissociazione completa di gas idrati provocherebbe lo spostamento della base della GHSZ da -650 m (condizioni attuali) a -1050 m (rispettivamente *Scenari S4 e S6*). Questo significa che, ad esempio, in questo settore, 400 m di versante sottomarino potrebbero essere interessati da instabilità.

Secondo alcune modellazioni termodinamiche, la dissociazione di idrati inizierebbe dalla sommità del livello di idrato e non sarebbe sufficiente, da sola, a generare frane nelle scarpate (Marín-Moreno et al., 2015). Sono necessarie, quindi, ulteriori valutazioni per poter definire le aree critiche e soggette a completa dissociazione di idrato.

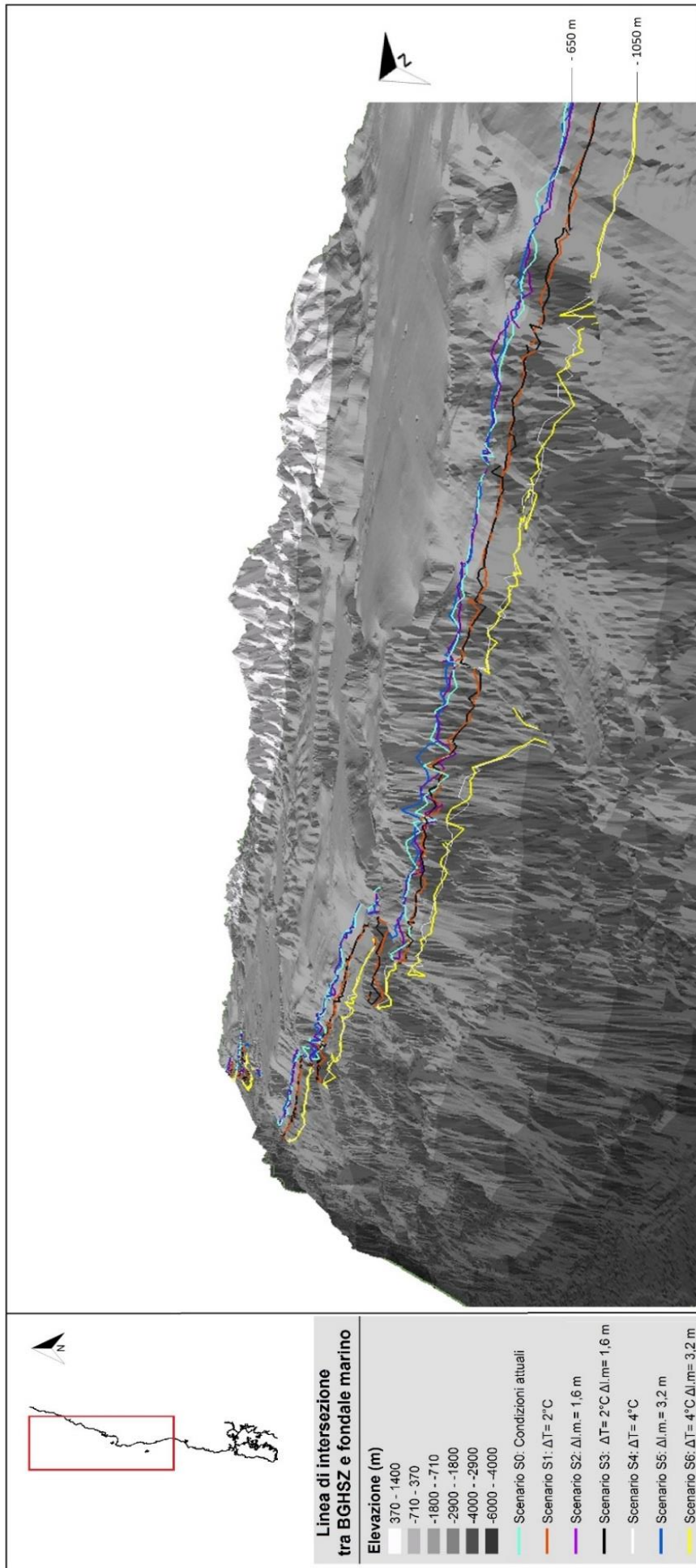


Fig. 27 Rappresentazione 3D (esagerazione verticale 10x) della scarpata superiore ed inferiore nel settore compreso tra latitudine 33°S-39°S. Le linee di intersezione tra la base della GHSZ e il fondale marino, per ciascuno scenario, sono sovrapposte al modello batimetrico secondo la legenda in figura.

4.2.1. Stabilità a lungo termine

La *Non-Cohesive Coulomb Wedge theory* (NCCW) è un modello statico che approssima la geometria del prisma di accrezione ad un triangolo, definito dagli angoli di pendenza della scarpata (α) e dall'angolo di subduzione (β). È un criterio di rottura non-coesivo, utilizzato per modellare la stabilità della scarpata continentale, che viene soddisfatto con buona approssimazione nel caso di prismi composti da materiale sedimentario scarsamente compattato e/o rocce fratturate, come nel caso Cileno (Maksymowicz, 2015). Se la coesione è un parametro trascurabile, il prisma di accrezione sottomarino può essere modellato come un cuneo, la forma del quale è in funzione dei suoi coefficienti di frizione interna, μ , e basale, μ_b e del rapporto di pressione dei fluidi basale, λ . Le soluzioni delle equazioni di questa teoria corrispondono ad una curva di involuppo di rottura, che varia in funzione degli angoli α e β . Secondo la NCCW, la frizione basale del prisma è un parametro chiave che controlla lo stile della deformazione a lungo termine nei margini convergenti. Questa teoria indica che le alte frizioni basali si traducono in prismi complessivamente più ripidi e, di conseguenza, più instabili. Ad esempio, Contreras-Reyes et al. (2016) ritengono che la *Reloca Slide*, frana situata poco più a Nord dell'offshore di Concepción, a 35.5°S (Fig. 28), sia stata causata da un eccesso di pendenza del versante, connesso all'accrezione basale e agli alti tassi di sollevamento. L'eccesso di pendenza delle scarpate continentali è, infatti, una caratteristica comune laddove si ha accrezione basale o subduzione di crosta. Inoltre, l'accrezione basale è favorita in margini in cui l'elevato e il rapido apporto di sedimento alla fossa, e quindi un maggiore carico, causano subsidenza locale della placca oceanica. L'accrezione basale dei sedimenti, controllata da condizioni di alta frizione basale, in combinazione con un elevato locale apporto di sedimenti, porterebbe a lungo termine alla formazione di aree critiche. Contreras-Reyes et al. (2016) stimano, in particolare, alti coefficienti di frizione basale per il tratto 35°S-36°S, e cioè $\mu_b = 0.47$ per la scarpata inferiore e $\mu_b = 0.4$ per la scarpata intermedia. Questi valori sono notevolmente alti rispetto a quelli stimati a Nord di questo tratto ($\mu_b = 0.36$ per la scarpata inferiore e $\mu_b = 0.38$ per la scarpata intermedia), risultando i più alti lungo tutto il margine Cileno centrale.

Nell'offshore di Concepción, a circa 37°S, il prisma di accrezione è attraversato dal *Bío Bío Canyon* (Fig. 28), attivo fin dalle glaciazioni del Pleistocene, attraverso il quale grandi quantità di volume di sedimenti torbiditici sono stati trasportati nella fossa. Attualmente, il canyon è attivo ed aumenta progressivamente l'erosione delle sequenze sedimentarie della piattaforma sottomarina (Contardo et al., 2011).

A causa della natura tettonico-sedimentaria di questo tratto, i versanti compresi tra 35°S-38°S, sono caratterizzati da pendenza elevata e ritenuti, quindi, instabili a lungo termine. Le frecce riportate in Fig. 28 sono orientate secondo la direzione di massima pendenza e la loro dimensione è direttamente proporzionale al grado di pendenza della scarpata. I valori medi di pendenza lungo la scarpata superiore, in corrispondenza delle aree di dissociazione modellate, sono di circa 10°, raggiungendo i 20° in corrispondenza di alcuni canyon sottomarini (ad esempio, nel *Bío Bío Canyon*). In questo zoom (Fig. 28), la linea di intersezione degli scenari *S4* e *S6* interseca più volte versanti a pendenza elevata, come si può osservare in modo più diretto anche dal modello 3D, in Fig. 27. Ciò si traduce, quindi, in potenziali criticità del versante per il settore 35°S-38°S per gli scenari modellati in questo studio.

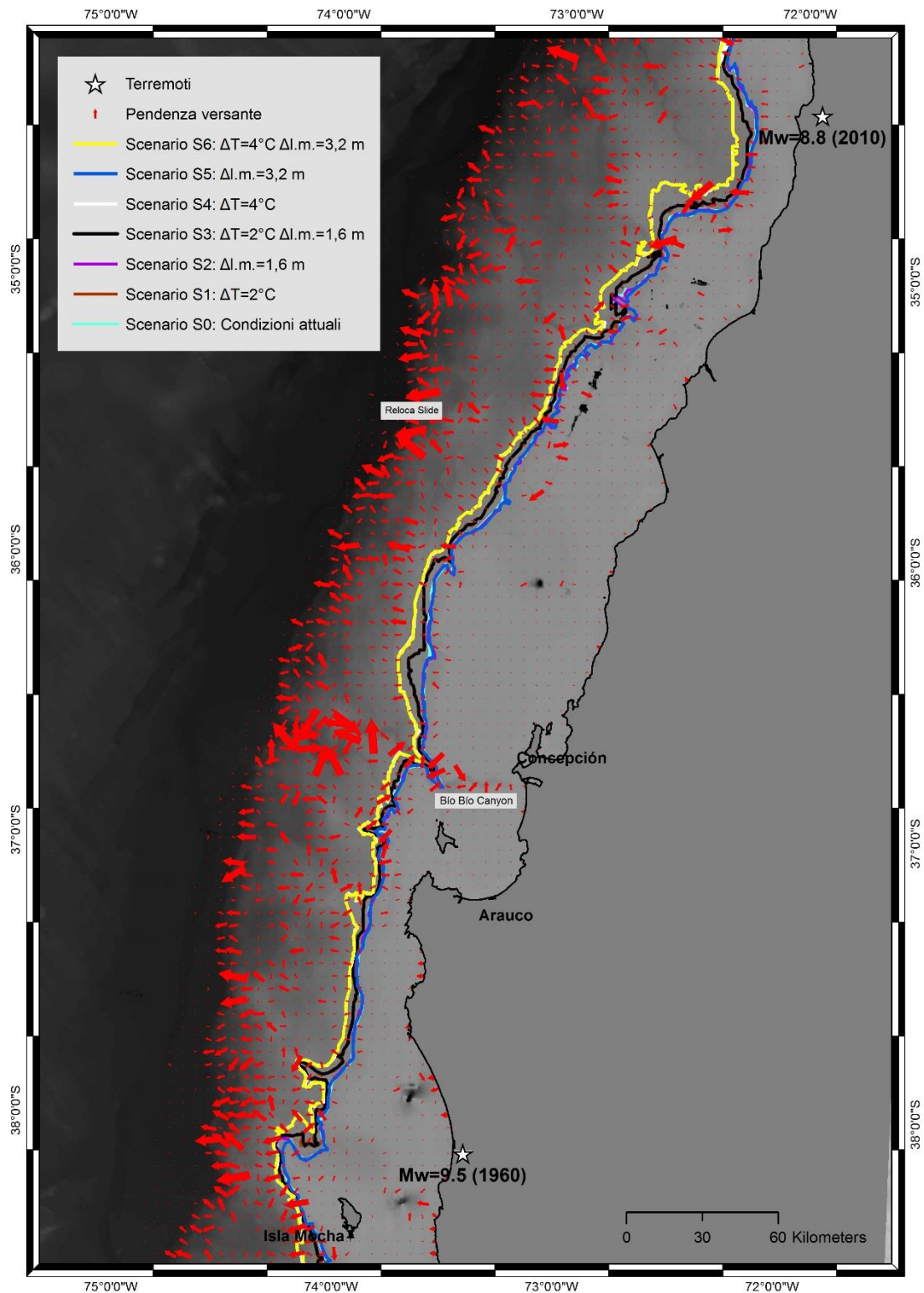


Fig. 28 Zoom del settore compreso tra latitudine 35°S-38°S. Le linee di intersezione tra la base della GHSZ e il fondo mare di ciascuno scenario, sono messe in relazione alla pendenza della scarpata (rappresentata attraverso le frecce in rosso) e ai maggiori terremoti recenti (rappresentati attraverso le stelle bianche).

4.2.2. Stabilità a breve termine

Nel breve termine, la frana si verifica quando lo stress che induce il cedimento supera la resistenza al taglio del sedimento, data dal criterio di rottura di Mohr-Coulomb ($FS < 1$). Il *Factor of Safety* (FS), cioè il coefficiente di sicurezza, è in funzione della coesione c' , dello stress verticale σ_v , della pressione idrostatica P_h , della sovrappressione P^* , della pendenza della scarpata θ e dall'angolo di resistenza al taglio Φ'_f (Marín-Moreno et al., 2015). Tra i meccanismi studiati per identificare la risposta geotecnica del sedimento e per valutare la conseguenza della stabilità della scarpata, l'eccesso di pressione nei pori è stato riconosciuto come parametro chiave per la valutazione di stabilità del pendio (Sultan et al., 2004b). Un sistema si definisce in sovrappressione quando la pressione dei pori è significativamente maggiore della pressione idrostatica, situazione che si potrebbe verificare come conseguenza della dissociazione dei gas idrati. Negli ultimi anni, la relazione tra gas idrati e frane sottomarine è stata ampiamente documentata. Molti autori hanno indagato la relazione tra la dissociazione di gas idrato e l'aumento della pressione dei pori al di sotto del BSR, dove è presente gas libero. Infatti, la dissociazione degli idrati al BSR, in risposta a una variazione nelle condizioni fisiche al contorno, può liberare gas in eccesso ed aumentare la pressione locale dei pori nello spazio poroso dei sedimenti marini. Questo aumento della pressione dei pori ha l'effetto di diminuire lo stress efficace, cioè è richiesto meno stress di taglio per innescare la rottura (Tinivella et al., 2011). Se il rilascio del gas libero per dissociazione del gas idrato può localmente causare una frana, piuttosto che essere un carico aggiuntivo o l'innescò finale, dipende dal *Factor of Safety*. Ad esempio, nella modellazione di Marín-Moreno et al. (2015) per il margine Antartico, una sovrappressione generata dalla dissociazione dell'idrato di 6 KPa, restituirebbe un $FS > 1$, rendendo improbabile, quindi, un cedimento della scarpata per effetto della sola dissociazione nel XXI secolo. Quindi, per poter effettuare una valutazione completa, è necessario quantificare i gas idrati e quantificare la sovrappressione generata come conseguenza della loro dissociazione. In questo modo, sarebbe possibile calcolare il coefficiente di sicurezza delle aree individuate in precedenza come potenzialmente instabili a lungo termine.

Inoltre, la criticità dei versanti sottomarini è legata anche all'elevata sismicità del margine Cileno. Le zone interessate da maggiore dissociazione di idrato e che, per motivi tettonico-sedimentari, risultano critiche, potrebbero risultare particolarmente sensibili in caso di un terremoto. Terremoti di elevata magnitudo, come quelli che caratterizzano il margine Cileno, innescano facilmente eventi franosi. Sotto carico ciclico, cioè un terremoto, potrebbe verificarsi allo stesso modo un annullamento della resistenza al taglio a causa dell'eccesso di pressione interstiziale indotta dal sisma. Per le sabbie e sabbie siltose, questo fenomeno è conosciuto come liquefazione. Ad esempio, nel caso di *Traenadjupet Slide*, relitto di una frana situata nel margine norvegese, i due inneschi più plausibili nel breve termine di instabilità non drenata sono ritenuti il carico sismico e la dissociazione di gas idrati (Sultan et al., 2004b).

4.3. Stabilità dei gas idrati e terremoti

Capire se un terremoto potrebbe aver causato e/o potrebbe causare dissociazione di gas idrati nei sedimenti, resta un tema di studio non ancora affrontato. La variazione di pressione indotta da un terremoto potrebbe, infatti, influenzare la stabilità dei gas idrati e, ipoteticamente, provocarne la dissociazione. Vista la criticità della stabilità degli idrati negli scenari futuri e le condizioni di precaria stabilità dei versanti sottomarini, è necessario uno studio approfondito sulle relazioni che legano la variazione di pressione dei pori indotta dai sismi e la stabilità dei gas idrati. Boobalan & Ramanujam (2013) ritengono, ad esempio, che il grande terremoto di $M_w=9.1$ in Sumatra (Indonesia), del 2004, possa aver indotto la dissociazione di gas idrati nei sedimenti del mare di Adaman. Il sisma, avrebbe provocato il rilascio di ingenti quantità di metano, in quanto la dissociazione di 1 m^3 di gas idrato, intrappolato nello spazio poroso dei sedimenti marini, rilascia 164 m^3 di metano a pressione e temperatura standard.

L'area Cilena, in questo senso, è particolarmente vulnerabile, in quanto altamente sismica; infatti, il Cile è stato sede del più grande terremoto mai registrato strumentalmente. Nel settore $35^\circ\text{S}-38^\circ\text{S}$, individuato come critico sia dal punto di vista della stabilità degli idrati, sia per l'instabilità della scarpata, si sono verificati due recenti terremoti devastanti. I sismi del 1960 di $M_w=9.5$ e del 2010 di $M_w=8.8$ (Fig. 28) hanno provocato tsunami che hanno danneggiato la costa Cilena e molti paesi che si affacciano sull'Oceano Pacifico.

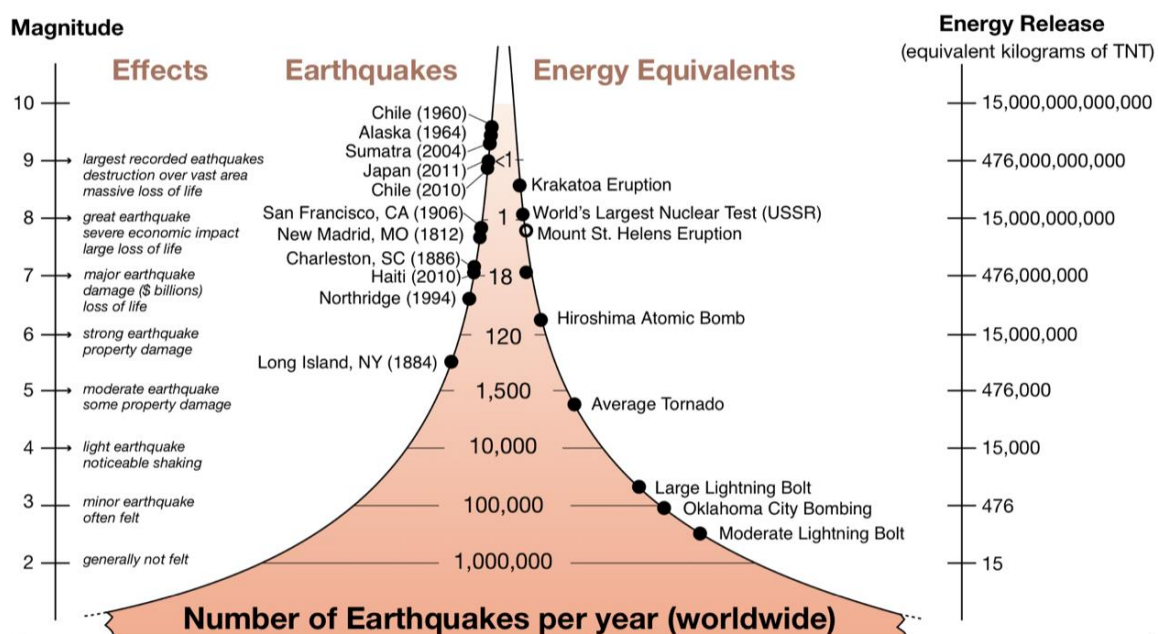


Fig. 29 Relazione tra magnitudo di alcuni recenti terremoti mondiali, effetti, numero di eventi, equivalente energetico e rilascio di energia espresso in kg di TNT, sfruttando la legge di Kanamori (1977).

Secondo la relazione di Kanamori (1977), per i grandi terremoti, è possibile convertire la magnitudo di questi eventi in quantità di energia rilasciata, sulla base dei valori del modulo di rigidità μ , della variazione di *stress drop* verticale $\Delta\sigma$ e del momento sismico M_0 . Utilizzando questo approccio, il terremoto del 1960 di $M_w=9.5$ avrebbe rilasciato $14,5 \cdot 10^{12}$ kg di TNT, equivalenti a $7 \cdot 10^{19}$ Joule. Il terremoto del 2010 di $M_w=8.8$ avrebbe rilasciato, invece, $41 \cdot 10^{10}$ kg di TNT, equivalenti a $2 \cdot 10^{18}$ Joule (Fig. 29).

Conoscendo i meccanismi focali dei terremoti tipici dell'area Cilena, i *gap* sismici, modellando la sorgente dei terremoti e la propagazione dell'energia attraverso i sedimenti, sarebbe, quindi, opportuno valutare se questi eventi possono aver provocato in passato la dissociazione degli idrati nell'area indagata. Allo stesso modo, un input per studi futuri, potrebbe essere quello di definire la minima magnitudo che potrebbe causare la dissociazione degli idrati, laddove presenti all'interno dei sedimenti marini.

5. Sintesi dei principali risultati conseguiti

L'obiettivo di questo lavoro di Tesi Magistrale è stato quello di osservare come il cambiamento climatico può influire sulla stabilità dei gas idrati nei sedimenti marini del margine Cileno. Sono stati reperiti, tramite database e fonti in letteratura, i dati relativi alla batimetria, alla salinità della colonna d'acqua, alla temperatura del fondo mare, al flusso di calore e alla conducibilità termica, relativi all'area di studio. I dati, gestiti ed elaborati tramite il software *ArcGIS*, hanno permesso di calcolare e modellare la base della zona di stabilità dei gas idrati lungo il tratto 33°S-46°S dell'offshore Cileno.

La modellazione teorica della base della GHSZ ha permesso di definire gli spessori di sedimenti marini in cui esistono le condizioni per la formazione e la stabilizzazione degli idrati. Nello scenario attuale *S0*, i gas idrati, laddove ci sia la disponibilità di metano, potrebbero formarsi fino a -580 m al di sotto del fondo mare, in prossimità della scarpata inferiore. Verso Est, lungo la scarpata superiore, lo spessore della zona di stabilità del gas idrato si riduce, rendendo la base della GHSZ più superficiale. Lo spessore pari a zero marca l'incrocio attuale tra la base della GHSZ e la topografia del fondo mare, a profondità batimetriche di circa -500 m.

Considerando le previsioni IPCC e NASA, relative al cambiamento climatico per i prossimi 50 e 100 anni, sono stati simulati gli effetti sullo spessore della zona di stabilità dei gas idrati. Il risultato della modellazione ha permesso di osservare, per ciascuno scenario, la variazione in profondità, rispetto al fondo mare, della base della GHSZ. In corrispondenza della scarpata superiore, negli scenari *S1*, *S3*, *S4*, *S6* lo spessore della GHSZ si riduce a zero, provocando la dissociazione completa dei gas idrati potenzialmente presenti. Ciò dimostra che, nonostante l'aumento delle condizioni di pressione, causate dall'innalzamento del livello del mare, l'effetto della temperatura sulla stabilità dell'idrato superficiale è preponderante.

I risultati della modellazione mostrano che il gas idrato svolge un ruolo importante in questa parte del margine Cileno, per due principali motivi legati alla potenziale dissociazione del gas idrato. Il primo riguarda il possibile rilascio di ingenti quantità di gas nella colonna d'acqua. Osservando lo spostamento della linea di intersezione tra la base della GHSZ e il fondale marino, sono state individuate le aree in cui potrebbe verificarsi la dissociazione completa dei gas idrati. Negli scenari *S1* e *S3*, queste aree corrispondono a circa al 3% dell'area in cui attualmente i gas idrati sono stabili, corrispondente ad un rilascio in volume di gas in condizioni standard pari rispettivamente a 222 km³ e a 216 km³. Negli scenari *S4* e *S6* la dissociazione completa di gas idrati coinvolgerebbe il 6,5% dell'area in cui attualmente sono stabili, corrispondente ad un rilascio in volume di gas metano in condizioni standard rispettivamente di 950 km³ e 930 km³ nella colonna d'acqua. Questa grande quantità di gas potenzialmente rilasciato nella colonna d'acqua, oltre ad impattare sull'ecosistema marino potrebbe, in certe condizioni, raggiungere l'atmosfera e contribuire al riscaldamento globale. Il secondo motivo è legato alla stabilità dei pendii sottomarini: la resistenza alle deformazioni di taglio aumenta in modo significativo nei sedimenti che presentano idrati, rispetto a quelli che ne sono privi. La dissociazione dei gas idrati nei sedimenti marini potrebbe, quindi, innescare delle frane sottomarine che, a loro volta, potrebbero generare tsunami, impattando la vicina area costiera. Sulla base dei dati geotecnici disponibili per la zona indagata, è stato possibile effettuare una valutazione preliminare della stabilità dei

versanti, focalizzando l'attenzione sulle aree identificate come soggette a dissociazione completa. Il settore 35°S-38°S, in questo senso, è stato definito come maggiormente critico lungo l'area modellata, sia a breve che a lungo termine.

La dissociazione completa di gas idrati traslerebbe, in questo tratto, l'intersezione tra la base della GHSZ e il fondale marino da profondità del mare di circa -650 m (condizioni attuali) a profondità del mare di circa -1050 m (Scenari *S4* e *S6*). Questo significa che, ad esempio, ad una prima valutazione qualitativa, un'ampia fascia di pendio sottomarino risulterebbe instabile a causa della decomposizione degli idrati e del conseguente indebolimento del sistema. A causa degli alti coefficienti di frizione basale, i versanti compresi tra 35°S-38°S, sono caratterizzati da pendenza elevata. La peculiarità di questo tratto, combinata ad un elevato apporto locale di sedimenti e alla presenza di canyon sottomarini, ne determina l'instabilità a lungo termine.

La completa dissociazione di idrato, prevista lungo il versante nei prossimi 50 e 100 anni, può liberare gas in eccesso ed aumentare la pressione locale dei pori nel sedimento. La sovrappressione nei pori ha l'effetto di diminuire lo stress normale, favorendo la formazione di orizzonti deboli, in prossimità dei quali è richiesto meno stress di taglio per innescare la rottura a breve termine ($FS < 1$). In questo contesto, è importante sottolineare come l'elevata sismicità di quest'area potrebbe influire significativamente l'innescare di fenomeni franosi. Le zone interessate da dissociazione completa di idrato, che per motivi tettonico-sedimentari risultano critiche, potrebbero risultare particolarmente sensibili anche ad un eccesso di pressione nei pori causato da un terremoto. A tal proposito, è importante ricordare che nel tratto 35°S-38°S, solo negli ultimi 70 anni, si sono verificati due sismi di elevata magnitudo (nel 1960 con $M_w=9.5$ e nel 2010 con $M_w=8.8$).

I risultati di questa Tesi Magistrale suggeriscono, in primo luogo, che la modellazione è uno strumento utile per capire l'effetto del cambiamento climatico sulla stabilità dei gas idrati. In questa parte del margine Cileno, in particolare, il calcolo dello spessore della zona di stabilità dei gas idrati risulta importante in funzione dei rischi geo-ambientali associati alla destabilizzazione del gas idrato, laddove presente. Quest'area acquisisce ulteriore interesse di caratterizzazione, in quanto altamente sismica: capire se un terremoto può portare alla dissociazione degli idrati resta un tema di studio non ancora affrontato. Per tali motivi, risulta necessario caratterizzare e quantificare in modo efficiente la quantità di metano intrappolata in forma idrata, che potrebbe potenzialmente essere rilasciata nella colonna d'acqua e influenzare non solo il margine Cileno, ma l'intero pianeta Terra.

BIBLIOGRAFIA

- Bangs, N. L., Sawyer, D. S., Golovchenko, X., 1993. Free gas at the base of the gas hydrate zone in the vicinity of the Chile triple junction. *Geology* 21(10), 905-908.
- Bangs, N. L., Brown, K. M., 1995. Regional heat flow in the vicinity of the Chile Triple Junction constrained by the depth of the bottom simulating reflector. In: Lewis SD, Behrmann JH, Musgrave RJ et al. (eds), *Proc ODP Scientific Results 141(19)*, pp 253–258.
- Bangs, N. L., Cande, S. C., 1997. Episodic development of a convergent margin inferred from structures and processes along the southern Chile margin. *Tectonics* 16(3), 489-503.
- Berndt, C., Büinz, S., Clayton, T., Mienert, J., Saunders, M., 2004. Seismic character of bottom simulating reflectors: examples from the mid-Norwegian margin. *Marine and Petroleum Geology* 21(6), 723-733.
- Boissonnat, J. D., Cazals, F., 2002. Smooth surface reconstruction via natural neighbour interpolation of distance functions. *Computational Geometry*, 22(1-3) 185-203.
- Boobalan, A.J., Ramanujam, N., 2013. Triggering mechanism of gas hydrate dissociation and subsequent sub marine landslide and ocean wide Tsunami after Great Sumatra-Andaman 2004 earthquake. *Arch. Appl. Sci. Res.* 5, 105-110.
- Borghi, G. P., 2005. Idrati di gas. In: Giordani, M. (a cura di), *Enciclopedia degli idrocarburi*, Enciclopedia Treccani, Volume 3, Capitolo 2.3, pp. 85-112.
- Brown, K. M., Bangs, N. L., 1995. Thermal regime of the Chile Triple Junction: constraints provided by downhole temperature measurements and distribution of gas hydrate. In: Lewis SD, Behrmann JH, Musgrave RJ et al. (eds), *Proc ODP Scientific Results 141(20)*, pp 259-275.
- Cande, S. C., Leslie, R. B., Parra, J. C., Hobart, M., 1987. Interaction between the Chile Ridge and Chile Trench: geophysical and geothermal evidence. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 92(B1), 495-520.
- Carcione, J. M., Tinivella, U., 2000. Bottom-simulating reflectors: Seismic velocities and AVO effects. *Geophysics* 65(1), 54-67.
- Cembrano, J., Lara, L., 2009. The link between volcanism and tectonics in the southern volcanic zone of the Chilean Andes: a review. *Tectonophysics* 471(1-2), 96-113.

- Childs, C., 2004. Interpolating surfaces in ArcGIS spatial analyst. *ArcUser*, July-September 3235, 569.
- Chong, Z. R., Yang, S. H. B., Babu, P., Linga, P., Li, X. S., 2016. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. *Applied Energy* 162, 1633-1652.
- Comte, D., Eisenberg, A., Lorca, E., Pardo, M., Ponce, L., Saragoni, R., Singh, S. K., Suárez, G., 1986. The 1985 central Chile earthquake: a repeat of previous great earthquakes in the region?. *Science* 233(4762), 449-453.
- Contardo, X., Cembrano, J., Jensen, A., Díaz-Naveas, J., 2008. Tectono-sedimentary evolution of marine slope basins in the Chilean forearc (33°30'–36°50' S): Insights into their link with the subduction process. *Tectonophysics* 459(1-4), 206-218.
- Contardo, X. J., Kukowski, N., Cembrano, J. M., 2011. Material transfer and its influence on the formation of slope basins along the South Central Chilean convergent margin: Insights from scaled sandbox experiments. *Tectonophysics* 513(1-4), 20-36.
- Contreras-Reyes, E., Völker, D., Bialas, J., Moscoso, E., Grevemeyer, I., 2016. Reloca Slide: an ~24 km³ submarine mass-wasting event in response to over-steepening and failure of the central Chilean continental slope. *Terra Nova* 28(4), 257-264.
- Delouis, B., Nocquet, J. M., Vallée, M., 2010. Slip distribution of the February 27, 2010 Mw= 8.8 Maule earthquake, central Chile, from static and high-rate GPS, InSAR, and broadband teleseismic data. *Geophysical Research Letters* 37(17).
- Dickens, G. R., Quinby-Hunt, M. S., 1997. Methane hydrate stability in pore water: A simple theoretical approach for geophysical applications. *J. Geophys. Res.* 102, 773–783.
- Dlugokencky, E. J., Masaire, K. A., Lang, P. M., Tans, P. P., Steele, L. P., Nisbet, E. G., 1994. A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992. *Geophysical Research Letters* 21(1), 45-48.
- Encinas, A., Finger, K. L., Nielsen, S. N., Lavenu, A., Buatois, L., Peterson, D. E., 2005. Late Miocene coastal subsidence in Central Chile: tectonic implications. In *Sixth international symposium on Andean geodynamics (ISAG 2005, Barcelona)*, Extended abstracts, pp. 246-249.
- Finger, K. L., Nielsen, S. N., Devries, T. J., Encinas, A., Peterson, D. E., 2007. Paleontologic evidence for sedimentary displacement in Neogene forearc basins of central Chile. *Palaios* 22(1), 3-16.

- Finley, P., Krason, J., 1986. Geological evolution and analysis of confirmed or suspected gas hydrate localities: basin analysis, formation and stability of gas hydrates in the middle America trench. US Dep. Energy 9, 21181-1950.
- Froelich, P.N., Kvenvolden, K.A., Torres, M.E., Waseda, A., Didyk, B.M., Lorenson, T.D., 1995. Geochemical evidence for gas hydrate in sediment near the Chile triple junction. In: Lewis, S.D., Behrmann, J.H., Musgrave, R.J., Cande, S.C. (Eds.), Chile Triple Junction. Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results, vol. 141. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 279 – 286.
- Garg, S. K., Pritchett, J. W., Katoh, A., Baba, K., Fujii, T., 2008. A mathematical model for the formation and dissociation of methane hydrates in the marine environment. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 113(B1).
- Geersen, J., Völker, D., Behrmann, J. H., Kläschen, D., Weinrebe, W., Krastel, S., Reichert, C., 2013. Seismic rupture during the 1960 Great Chile and the 2010 Maule earthquakes limited by a giant Pleistocene submarine slope failure. *Terra Nova* 25(6), 472-477.
- Giustiniani, M., Tinivella, U., Jakobsson, M., Rebesco, M., 2013. Arctic ocean gas hydrate stability in a changing climate. *Journal of Geological Research* 2013.
- Grevemeyer, I., Villinger, H., 2001. Gas hydrate stability and the assessment of heat flow through continental margins. *Geophysical Journal International* 145(3), 647-660.
- Grevemeyer, I., Diaz-Naveas, J. L., Ranero, C. R., Villinger, H. W., 2003. Heat flow over the descending Nazca plate in central Chile, 32 S to 41 S: Observations from ODP Leg 202 and the occurrence of natural gas hydrates. *Earth and Planetary Science Letters* 213(3-4), 285-298.
- Grevemeyer, I., Kaul, N., Diaz-Naveas, J. L., Villinger, H. W., Ranero, C. R., Reichert, C., 2005. Heat flow and bending-related faulting at subduction trenches: case studies offshore of Nicaragua and Central Chile. *Earth and Planetary Science Letters* 236(1-2), 238-248.
- IPCC, 2014. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: Pachauri, R.K., Meyer, L.A. (Eds), *Climate Change 2014: Synthesis Report*, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Johnston, K., Ver Hoef, J.M., Krivoruchko, K., Lucas N., 2001. Using ArcGISTM Geostatistical Analyst. Environmental Systems Research, Redlands, USA, 300 p.
- Jones, D. G., Beaubien, S. E., Blackford, J. C., Foekema, E. M., Lions, J., De Vittor, West, J. M., Widdicombe, S., Hauton, C., Queirós, A. M., 2015. Developments since 2005

- in understanding potential environmental impacts of CO₂ leakage from geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40, 350-377.
- Kanamori, H., 1977. The energy release in great earthquakes. *Journal of geophysical research* 82(20), 2981-2987.
- Kennett, J. P., Cannariato, K. G., Hendy, I. L., Behl, R. J., 2003. Methane Hydrates in Quaternary Climate Change: The Clathrate Gun Hypothesis. American Geophysical Union, pp. 1-9.
- Khan, M. J., Ali, M., 2016. A Review of Research on Gas Hydrates in Makran. *Bahria University Research Journal of Earth Sciences* 1(1), 28-35.
- Kretschmer, K., Biastoch, A., Rüpke, L., Burwicz, E., 2015. Modeling the fate of methane hydrates under global warming. *Global Biogeochemical Cycles* 29(5), 610-625.
- Kvalstad, T. J., Gauer, P., Kayina, A. M., Nadim, F., Bryn, P., 2002. Slope stability at Ormen Lange. In Cook, M. (Ed), *Offshore Site Investigation and Geotechnics 'Diversity and Sustainability'*; Proceedings of an International Conference, 26-28 November, London, UK, Society of Underwater Technology, 18 p.
- Kvenvolden, K. A., 1999. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96(7), 3420-3426.
- Lomnitz, C., 1970. Major earthquakes and tsunamis in Chile during the period 1535 to 1955. *Geologische Rundschau* 59(3), 938-960.
- Lu, Z., Sultan, N., 2008. Empirical expressions for gas hydrate stability law, its volume fraction and mass-density at temperatures 273.15 K to 290.15 K. *Geochemical Journal* 42(2), 163-175.
- MacDonald, I., Joye, S., 1997. Lair of the "Ice Worm". *Quarterdeck* 5, 5-7.
- Makogon, Y. F., 1997. *Hydrates of hydrocarbons*: Pennwell Pub. Co.
- Maksymowicz, A., 2015. The geometry of the Chilean continental wedge: Tectonic segmentation of subduction processes off Chile. *Tectonophysics* 659, 183-196.
- Maksymowicz, A., Tréhu, A. M., Contreras-Reyes, E., Ruiz, S., 2015. Density-depth model of the continental wedge at the maximum slip segment of the Maule Mw8. 8 megathrust earthquake. *Earth and Planetary Science Letters* 409, 265-277.
- Manea, V. C., Pérez-Gussinyé, M., Manea, M., 2012. Chilean flat slab subduction controlled by overriding plate thickness and trench rollback. *Geology* 40(1), 35-38.

- Marín-Moreno, H., Giustiniani, M., Tinivella, U., 2015. The potential response of the hydrate reservoir in the South Shetland Margin, Antarctic Peninsula, to ocean warming over the 21st century. *Polar Research* 34(1), 274-43.
- Marín-Moreno, H., Giustiniani, M., Tinivella, U., Piñero, E., 2016. The challenges of quantifying the carbon stored in Arctic marine gas hydrate. *Marine and Petroleum Geology* 71, 76-82.
- Melnick, D., Echtler, H. P., 2006. Inversion of forearc basins in south-central Chile caused by rapid glacial age trench fill. *Geology* 34(9), 709-712.
- Melnick, D., 2007. Neogene seismotectonics of the south-central Chile margin: subduction-related processes over various temporal and spatial scales. PhD thesis, GeoForschungsZentrum Potsdam, Universität Potsdam, Potsdam, 108 p.
- Mienert, J., Vanneste, M., Bünz, S., Andreassen, K., Haflidason, H., Sejrup, H. P., 2005. Ocean warming and gas hydrate stability on the mid-Norwegian margin at the Storegga Slide. *Marine and Petroleum Geology* 22(1-2), 233-244.
- Moridis, G. J., Collett, T. S., Boswell, R., Kurihara, M., Reagan, M. T., Koh, C., Sloan, E. D., 2009. Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering* 12(05), 745-771.
- Nicholls, R. J., Cazenave, A., 2010. Sea-level rise and its impact on coastal zones. *science* 328(5985), 1517-1520.
- Paull, C. K., Matsumoto, R., 2000. Leg 164 overview. In Paull, C. K., Matsumoto, R., Wallace, P. J., Dillon, W. P. (Eds), *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results 164*, Ocean Drilling Program, College Station TX, pp. 3 – 10.
- Ramos, V., 1999. Plate tectonic setting of the Andean Cordillera. *Episodes* 22, 183-190.
- Rochelle, C. A., Camps, A. P., Long, D., Milodowski, A., Bateman, K., Gunn, D., Jackson, P., Lovell, M. A., Rees, J., 2009. Can CO₂ hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide?. *Geological Society, London, Special Publications* 319(1), 171-183.
- Rodrigo, C., González-Fernández, A., Vera, E., 2009. Variability of the bottom-simulating reflector (BSR) and its association with tectonic structures in the Chilean margin between Arauco Gulf (37°S) and Valdivia (40°S). *Marine Geophysical Researches* 30(1), 1-19.
- Ruppel, C. D., Kessler, J. D., 2017. The interaction of climate change and methane hydrates. *Reviews of Geophysics* 55(1), 126-168.

- Ryan, W. B., Carbotte, S. M., Coplan, J. O., O'Hara, S., Melkonian, A., Arko, R., Weissel, R. A., Ferrini, V., Goodwillie, A., Nitsche, F., Bonczkowski, J., Zemksy, R., 2009. Global multi-resolution topography synthesis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 10(3).
- Schumacker, R., Tomek, S., 2013. Chi-square test. In: Schumacker, R., Tomek, S. (Eds), *Understanding Statistics Using R*, Springer, New York, NY, pp. 169-175.
- Seno, T., 2009. Determination of the pore fluid pressure ratio at seismogenic megathrusts in subduction zones: Implications for strength of asperities and Andean-type mountain building. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 114(B5).
- Sloan Jr, E. D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc. New York, p. 705.
- Sloan Jr, E. D., Koh C., 2007. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Third Edition. Boca Raton, FL, CRC Press, p. 752.
- Sloan Jr, E. D., Koh, C. A., Sum, A. K., 2010. Gas hydrate stability and sampling: the future as related to the phase diagram. *Energies* 3(12), 1991-2000.
- Stern, C. R., 1989. Pliocene to present migration of the volcanic front, Andean Southern Volcanic Zone. *Andean Geology* 16(2), 145-162.
- Sultan, N., Cochonat, P., Foucher, J. P., Mienert, J., 2004a. Effect of gas hydrates melting on seafloor slope instability. *Marine geology* 213(1-4), 379-401.
- Sultan, N., Cochonat, P., Canals, M., Cattaneo, A., Dennielou, B., Haflidason, H., Laberg, J. S., Long, D., Mienert, J., Trincardi, Urgeles, R., Vorren, T. O., Wilson, C., 2004b. Triggering mechanisms of slope instability processes and sediment failures on continental margins: a geotechnical approach. *Marine Geology* 213(1-4), 291-321.
- Taylor, J. R., 1986. Il test χ^2 per una distribuzione. In: Taylor, J. R. (a cura di), *Introduzione all'analisi degli errori: lo studio delle incertezze nelle misure fisiche*, Zanichelli, pp. 177-196.
- Tinivella, U., 2002. The seismic response to over-pressure versus gas hydrate and free gas concentration. *Journal of Seismic Exploration* 11(3), 283-305.
- Tinivella, U., Giustiniani, M., Accettella, D., 2011. BSR versus climate change and slides. *Journal of Geological Research*, 2011.
- Tinivella, U., Giustiniani, M., 2013. Variations in BSR depth due to gas hydrate stability versus pore pressure. *Global and Planetary Change* 100, 119-128.

- Tohidi, B., Yang, J., Salehabadi, M., Anderson, R., Chapoy, A., 2010. CO₂ hydrates could provide secondary safety factor in subsurface sequestration of CO₂. *Environmental science & technology* 44(4), 1509-1514.
- Trofimuk, A.A., Cherskiy, N.V., Lebedev, V.S., Semin V.I., 1973. *Geol. Geofiz.*, 2, 3.
- van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C., 1959. Clathrate solutions. *Adv. Chem. Phys.* 2, 2–57.
- Vargas-Cordero, I., 2009. Gas hydrate occurrence and Morpho-structures along Chilean margin. Ph.D. Dissertation, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Università di Trieste, Trieste, 152 p.
- Vargas-Cordero, I., Tinivella, U., Accaino, F., Fanucci, F., Loreto, M. F., Lascano, M. E., Reichert, C., 2011. Basal and frontal accretion processes versus BSR characteristics along the Chilean margin. *Journal of Geological Research* 2011, 846101.
- Vargas-Cordero, I., Tinivella, U., Villar-Muñoz, L., Giustiniani, M., 2016. Gas hydrate and free gas estimation from seismic analysis offshore Chiloé island (Chile). *Andean Geology* 43(3), 263-274.
- Vargas-Cordero, I., Tinivella U., Villar-Muñoz L., 2017. Gas Hydrate and Free Gas Concentrations in Two Sites inside the Chilean Margin (Itata and Valdivia Offshores). *Energies* 10(12), 2154.
- Villar-Muñoz, L., Behrmann, J. H., Diaz-Naveas, J., Klaeschen, D., Karstens, J., 2014. Heat flow in the southern Chile forearc controlled by large-scale tectonic processes. *Geo-Marine Letters* 34(2-3), 185-198.
- Villar-Muñoz, L., Bento, J. P., Klaeschen, D., Tinivella, U., de la Cruz Vargas-Cordero, I., Behrmann, J. H., 2018. A first estimation of gas hydrates offshore Patagonia (Chile). *Marine and Petroleum Geology*.
- Wallman, K. and MIGRATE consortium, 2015. Marine gas hydrate - an indigenous resource of natural gas for Europe (MIGRATE). <https://www.migrate-cost.eu/>.
- Xu, W., Lowell, R. P., Peltzer, E. T., 2001. Effect of seafloor temperature and pressure variations on methane flux from a gas hydrate layer: Comparison between current and late Paleocene climate conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 106(B11), 26413-26423.

SITOGRAFIA

<https://climate.nasa.gov/scientific-consensus/>

<https://climate.nasa.gov/vital-signs/sea-level/>

<http://desktop.arcgis.com/en/arcmap/10.3/manage-data/tin/fundamentals-of-tin-surfaces.html>

<https://earthquake.usgs.gov/earthquakes/> (USGS)

<https://www.gmrt.org/GMRTMapTool/>

<http://www.jwnenergy.com/article/2017/8/china-successfully-completes-first-gas-hydrate-trial/>

<https://www.mh21japan.gr.jp/english/infomation/976/>

<https://www.nodc.noaa.gov/OC5/woa13/woa13data.html>

<http://www.r-tutor.com/elementary-statistics/goodness-fit/chi-squared-test-independence>