



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Scienze Geologiche
Direttore Prof.essa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN
SCIENZE GEOLOGICHE

**ANALISI DEGLI ISOTOPPI DEL CARBONIO DA
MATERIA ORGANICA NELLA SUCCESSIONE
NORICO-RETICA DI PIGNOLA-ABRIOLA,
APPENNINO SETTENTRIONALE
(PIGNOLA, POTENZA)**

Relatore: Dr. Manuel Rigo

Laureando: Marco Filippini

ANNO ACCADEMICO 2011 / 2012

Indice

Riassunto	pg 5
Abstract	pg 6
1. Assetto geologico e biostratigrafia della successione di Pignola-Abriola	pg 7
2. Preparazione dei campioni per l'analisi geochemica	pg 9
3. Analisi dei dati geochemici	pg 13
4. Possibili ipotesi sulle variazioni nella curva del $\delta^{13}\text{C}$ organico	pg 15
5. Conclusioni	pg 17
Bibliografia	pg 19

Riassunto

Il presente lavoro illustra un'analisi geochimica ($\delta^{13}\text{C}$ organico) effettuata sulla successione stratigrafica di Pignola-Abriola, nei pressi di Potenza, per poter individuare alcune variazioni fisiche che possano contribuire alla definizione del GSSP della base del Retico, tuttora privo di una sezione di riferimento.

L'analisi geochimica è stata fatta su 20 campioni di calcari marnosi e marne, i quali sono stati preparati in laboratorio con un processo di macinazione e attacco con acido cloridrico, al fine di isolare la materia organica su cui effettuare lo studio del $\delta^{13}\text{C}$ organico.

Il risultato delle analisi mostra un arricchimento seguito da un impoverimento del ^{13}C , entrambi di discreta entità (3-4%), forse imputabili ad un'insolita proliferazione di microrganismi marini nel bacino di sedimentazione e alla loro deposizione nei fondali in condizioni anossiche, con successivo ripristino delle condizioni di ossigenazione.

Abstract

The main purpose of this work is to recognize some physical variations along the Pignola-Abriola section (Potenza, Southern Apennines), in particular geochemical perturbations, useful to the incoming definition of the GSSP for the base of the Rhaetian Stage.

Through the succession, 20 samples of marly limestones and marls have been manually ground and attacked with hydrochloric acid, to isolate the organic matter for the $\delta^{13}\text{C}$ analyses.

The result of the analyses shows an enrichment in ^{13}C , followed by an impoverishment, probably due to an unusual proliferation of microorganisms within the depositional basin and their deposition on the ocean floor in anoxic conditions, with a successive re-establishment of the normal seabed oxygenation.

1. Assetto geologico e biostratigrafia della successione di Pignola-Abriola

Il Bacino di Lagonegro, di età meso-cenozoica, era localizzato nella parte sud-occidentale dell'oceano della Tetide, delimitato dalle piattaforme carbonatiche Appenninica e Apula (e.g. Stampfli et al., 1991; Ciarapica e Passeri, 2002). Durante il Triassico Superiore, il Bacino di Lagonegro era caratterizzato da una sedimentazione di tipo carbonatico, con la deposizione della Formazione dei Calcari con Selce, ovvero calcilutiti e calcisiltiti in strati decimetrici e decametrici ricchi di noduli e liste di selce, con intercalazioni pelitiche o marnose di spessore centimetrico (Rigo et al., 2012). La Formazione dei Calcari con Selce ha età Ladinico sommitale-Retico (e.g. Rigo et al., 2005) e sono in transizione con la sovrastante Formazione degli Scisti Silicei, caratterizzata da radiolariti e liste di selce. La sezione di Pignola-Abriola affiora lungo la strada che collega i paesi di Abriola e Pignola, lungo il versante del Monte Crocetta, e copre l'intervallo Norico-Retico (Fig. 1). Questa sezione rappresenta la parte superiore della Formazione dei Calcari con Selce, ed è costituita da calcari pelagici sottilmente stratificati, con liste e noduli di selce, a volte dolomitizzati (porzione inferiore della sezione). La parte superiore di questa successione è caratterizzata dalla presenza di ripetuti livelli di argilliti verdastre e grigie, intercalate a calcareniti e calcilutiti con selce nera. Si riconoscono abbondanti livelli di calcareniti lungo tutta la successione (spesso silicizzati), con elementi di piattaforma, come ad esempio frammenti di echinodermi e foraminiferi bentonici (Bazzucchi et al., 2005; Giordano et al, 2010).

Nella successione di Pignola-Abriola, il limite Norico-Retico è stato investigato biostratigraficamente utilizzando la distribuzione congiunta di conodonti e radiolari, ed è stato ubicato all'interno dell'intervallo calcareo-argilloso di transizione della parte sommitale della Formazione dei Calcari con Selce verso la Formazione degli Scisti Silicei (Bazzucchi et al., 2005; Giordano et al., 2010). La scelta di utilizzare una biostratigrafia integrata di conodonti e radiolari ha permesso una risoluzione di elevato dettaglio (Giordano et al., 2010). Il principale biomarker utilizzato per il limite Norico-Retico è il FAD (*First Appearance Datum*) del conodonte *Misikella posthernsteini*, calibrato con l'inizio della biozona a radiolari *Propavicingula*

moniliformis (Giordano et al., 2010). Nella sezione di Pignola-Abriola non è stato rinvenuto il radiolare marker dell'omonima biozona, bensì il radiolare *Fontinella primitiva*, la cui distribuzione corrisponde al Retico inferiore (Giordano et al., 2010).

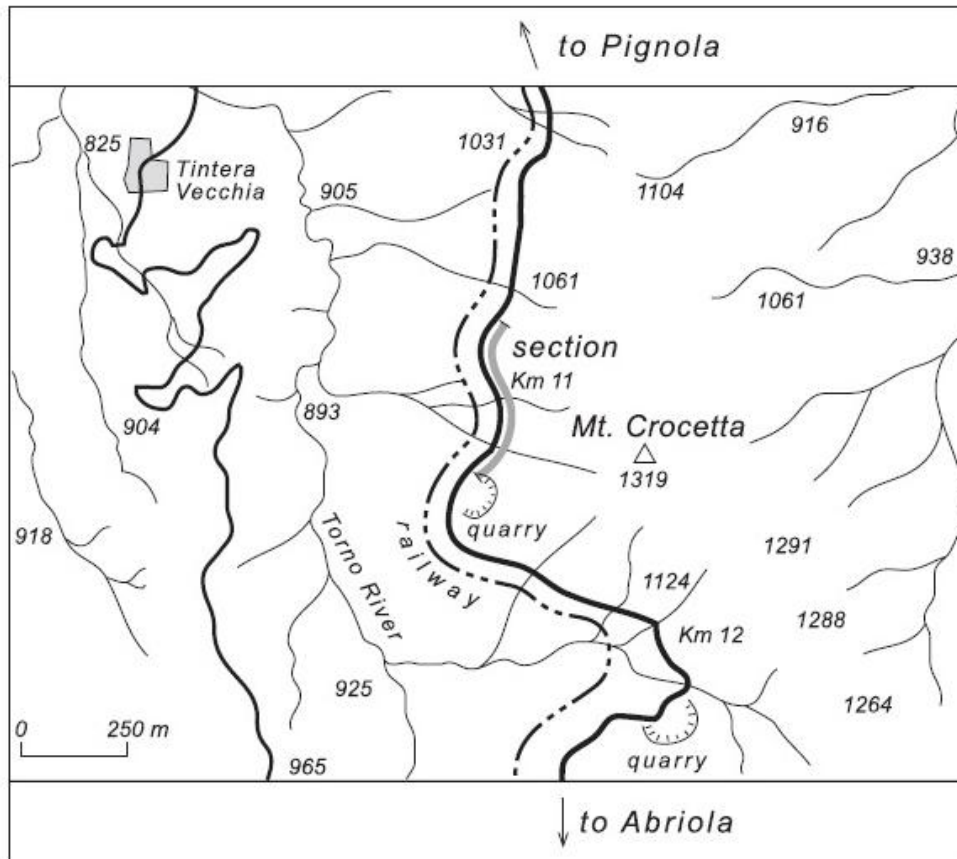


Figura 1 - Posizione della sezione studiata lungo la strada che collega Abriola (a sud) con Pignola (a nord) (Bazzucchi et al., 2005).

2. Preparazione dei campioni per l'analisi geochimica

I campioni scelti per l'analisi geochimica sono stati preparati con il seguente procedimento.

Inizialmente sono stati pesati, per poterne selezionare un quantitativo limitato, di circa 20-25 grammi (Fig. 2).



Figura 2 - Pesatura dei campioni per le analisi geochimiche.

Successivamente, le parti selezionate sono state accuratamente lavate con acqua deionizzata, per cercare di rimuovere tutto ciò che non aveva a che fare con la roccia stessa (Fig. 3).



Figura 3 - Lavaggio e risciacquo con acqua deionizzata.

A questo punto, i campioni scelti e lavati sono stati fatti asciugare in un forno aerato per alcune ore a circa 50°C (Fig. 4).



Figura 4 - Asciugatura dei campioni lavati.

Una volta asciutti, i campioni sono stati macinati a mano tramite un mortaio in agata; il processo è continuato finché la roccia non ha raggiunto una granulometria molto fine (“taglia cipria”) (Fig. 5).

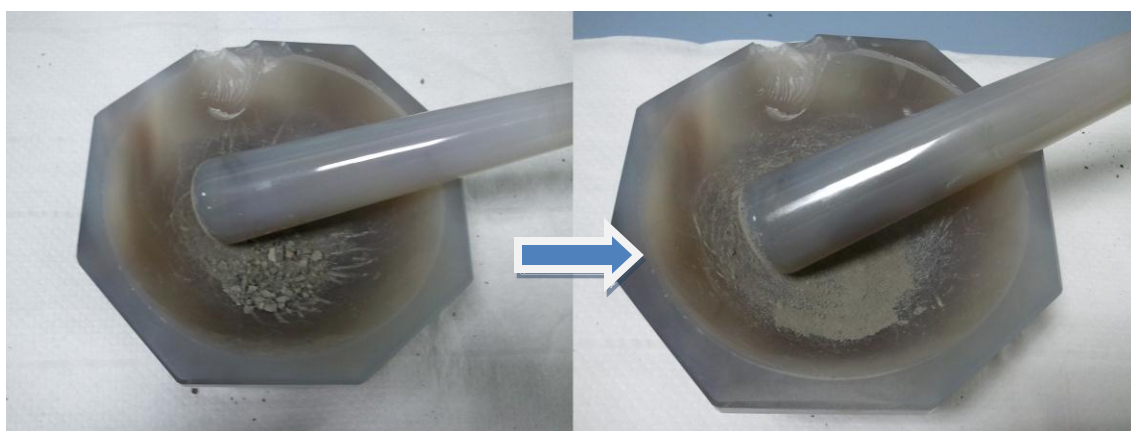


Figura 5 - Macinazione manuale con mortaio in agata.

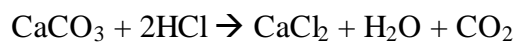
Le rocce polverizzate sono state quindi inserite all'interno di provette numerate e sottoposte ad un attacco con acido cloridrico diluito al 10%; questo procedimento è stato necessario per rimuovere tutto il carbonio di natura non organica, come quello presente nel carbonato di calcio. Per favorire la reazione, le provette sono state immerse in acqua calda (a circa 70°C). In seguito all'attacco acido, il liquido presente nei campioni ha assunto una colorazione giallastra a causa dello zolfo andato in soluzione (Fig. 6).



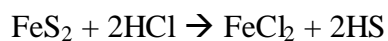
Figura 6 - Attacco con acido cloridrico diluito al 10%.

L'acido cloridrico ha infatti prodotto le seguenti reazioni:

- Dissoluzione del carbonato di calcio secondo la reazione:



- Dissoluzione del solfuro di ferro secondo la reazione:



Il processo di acidazione è stato ripetuto finché la soluzione non è diventata trasparente. A quel punto, una volta rimosso tutto lo zolfo e tutto il carbonio inorganico, i campioni sono stati portati a pH neutro con l'acqua deionizzata (Fig. 7).

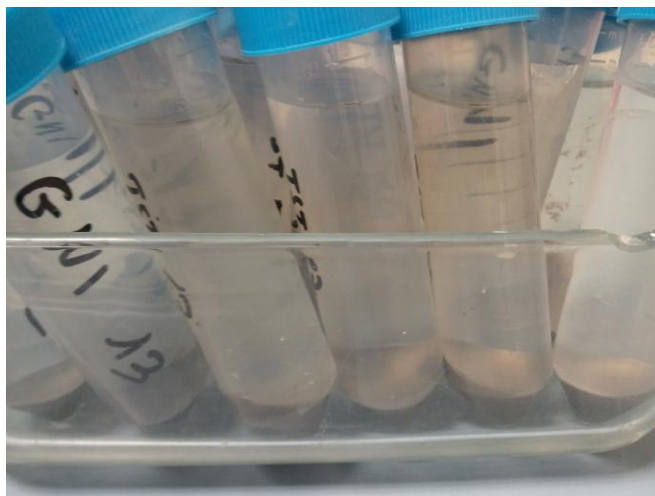


Figura 7 - Neutralizzazione.

Le provette così ottenute sono state poi centrifugate per consentire la rimozione del liquido senza perdere il campione (Fig. 8).



Figura 8 - Centrifuga.

Infine, i campioni sono stati fatti asciugare nuovamente, per poter essere inviati al laboratorio per le analisi. Per la precisione, sono stati inviati al laboratorio della Rutgers University, a Piscataway (New Jersey, USA) e analizzati dalla Dr. Linda Godfrey.

3. Analisi dei dati geochemici

Il laboratorio americano ha restituito i seguenti dati relativi al $\delta^{13}\text{C}$ organico:

Campione	Altezza (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)
GNI 1	0,9	-27,68
GNI 3	1,6	-26,95
GNI 4	1,7	-25,30
GNI 6	2,5	-24,45
GNI 7	2,8	-24,58
GNI 9	6,2	-24,19
GNI 10	6,5	-23,70
GNI 12	8	-24,90
GNI 13	8,2	-25,58
GNP 3	13,8	-27,26
GNI 14	15,7	-25,42
GNI 16	16,3	-27,10
GNI 17	16,8	-26,37
GNI 19	17,3	-25,68
GNI 19B	18	-25,86
GNI 21	18,9	-25,77
GNI 22	19,2	-26,15
GNI 24	19,7	-26,56
GNI 25	21,9	-25,97
GNI 27	25,7	-25,40
GNI 29	26,2	-24,41

Per poter meglio comprendere il significato dei dati ottenuti, è stato necessario osservarli in relazione alla successione stratigrafica (Fig. 9). Descrivendo le variazioni del segnale geochemico analizzato lungo la sezione in ordine stratigrafico, si può osservare come durante il Norico sommitale il $\delta^{13}\text{C}$ organico, partendo da valori prossimi a -27,7‰, si arricchisca fino a valori di circa -23,7‰, per poi impoverirsi di nuovo fino a valori di -27,3‰. Nel Retico si assiste ad una tendenza di riequilibrio della curva. Semplificando, si può dire che, dopo un arricchimento di circa il 4‰, si osserva un impoverimento di circa il 3‰, seguito da una stabilizzazione dei valori attorno a valori del -26‰ (Fig.9).

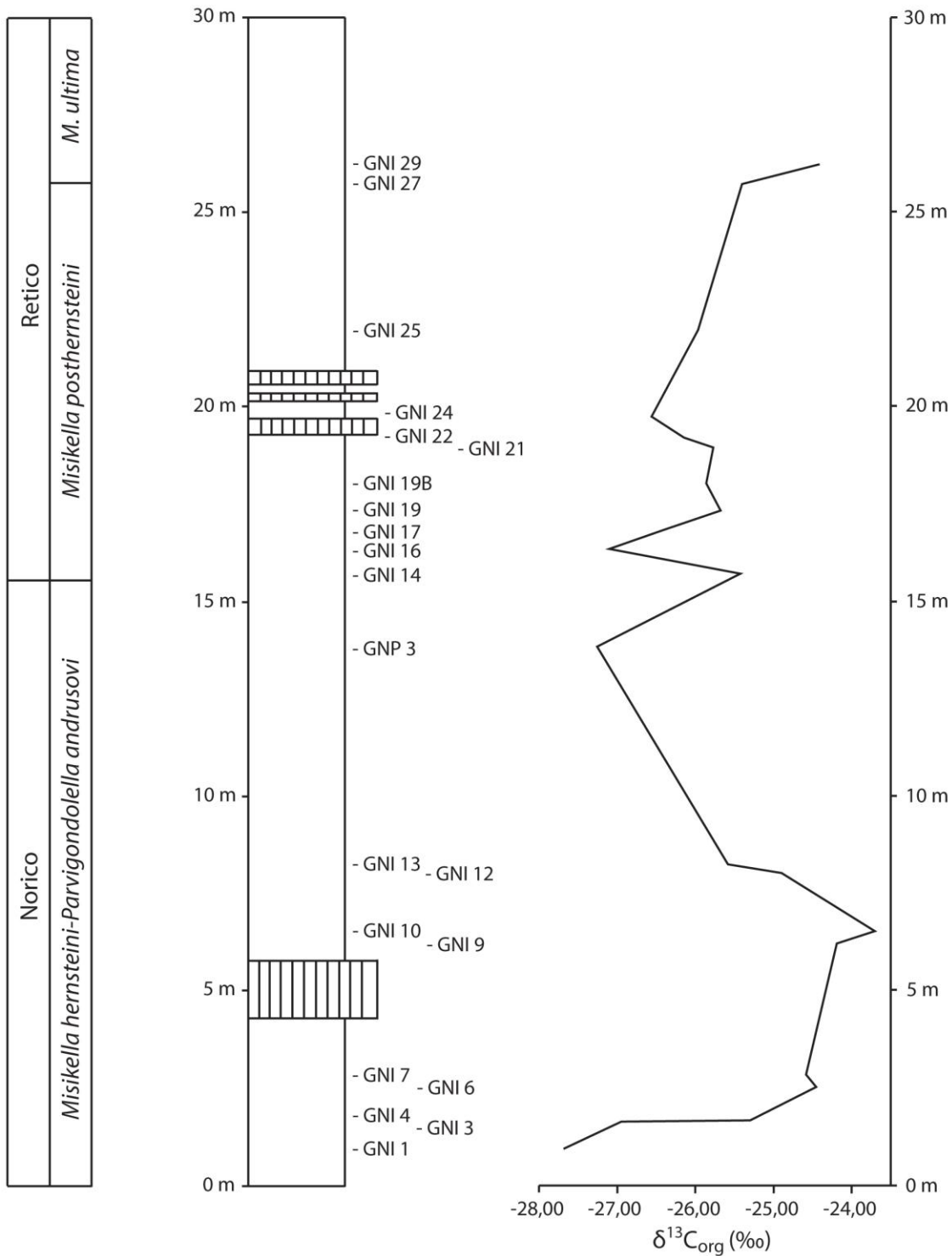


Figura 9 - Rappresentazione schematica della sezione stratigrafica di Pignola-Abriola con relativa descrizione delle biozone a conodonti e la curva del $\delta^{13}C_{org}$.

4. Possibili ipotesi sulle variazioni nella curva del $\delta^{13}\text{C}$ organico

Si è quindi cercato di sondare i motivi per cui il $\delta^{13}\text{C}$ organico non mantiene valori costanti con l'approssimarsi del limite Norico-Retico, e si è giunti ad alcune ipotesi.

La prima ipotesi riguarda la messa in posto di una provincia magmatica, un processo in grado di immettere grandi quantità di CO_2 nell'atmosfera, aumentando sensibilmente il rapporto $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, essendo le immissioni di CO_2 vulcanica arricchite in ^{12}C . Nel Triassico sono state individuate due province magmatiche molto importanti: Wrangellia (nel Nord-America) (Greene et al., 2010) e la CAMP (*Central Atlantic Magmatic Province*) (e.g. Marzoli et al., 1999). Tuttavia, questa ipotesi è stata scartata poiché entrambe le province magmatiche non sono coeve alla sezione studiata: il Wrangellia è infatti di età ladinico-carnica (Greene et al., 2010), mentre la CAMP si sarebbe imposta direttamente nel Retico (e.g. Cirilli et al., 2009; Callegaro et al., 2012). Inoltre, questa ipotesi è in grado di spiegare soltanto l'impovertimento (da $-23,7\text{‰}$ a $-27,3\text{‰}$) dovuto appunto ad una eventuale emissione di CO_2 leggera (^{12}C), e non l'arricchimento avvenuto precedentemente (da $-27,7\text{‰}$ a $-23,7\text{‰}$).

Un'altra ipotesi, in grado questa volta di dare una spiegazione ad entrambe le variazioni nella curva del $\delta^{13}\text{C}$ organico, riguarda il seppellimento della materia organica nei fondali marini. Gli organismi autotrofi, infatti, hanno la tendenza a sottrarre carbonio "leggero" (^{12}C) dal sistema, poiché è più facilmente reagibile rispetto a quello "pesante" (^{13}C) per formare legami chimici durante le reazioni biologiche (il cosiddetto "effetto vitale"). Attraverso un simile processo è possibile infatti sequestrare grandi quantità di ^{12}C dalle acque marine, come conseguenza della proliferazione di microrganismi autotrofi, causando un inevitabile arricchimento di ^{13}C nell'ambiente. La proliferazione di questi organismi può essere stata causata da un apporto di nutrienti dalle terre emerse insolitamente elevato, forse dovuto ad un cambiamento climatico verso condizioni più umide, documentato nel Norico sommitale (Zone a *Mockina bidentata* e *Misikella hernsteini-Parvigondolella andrusovi*) (e.g. Rigo et al., 2005, 2012; Preto et al., 2010) e corrispondente alla deposizione di un livello argilloso rossastro in

successioni lagonegresi coeve alla sezione di Pignola-Abriola, assente in quest'ultima (Rigo et al. 2005, 2012). La deposizione e seppellimento sul fondale marino di questi organismi produrrà condizioni di anossia/disossia a causa del consumo dell'ossigeno per l'ossidazione della materia organica, creando possibili depositi di *black shale* che presenteranno una firma isotopica sempre più negativa (poiché arricchiti in ^{12}C) spiegando così l'andamento verso valori più negativi della curva documentata.

Un possibile cambiamento successivo nelle condizioni di sedimentazione del fondo oceanico da riducenti a ossidanti può aver ristabilito la normale circolazione marina, creando una riequilibrio della curva del $\delta^{13}\text{C}$ organico.

Per confermare questa ipotesi si necessitano tuttavia di ulteriori analisi, per esempio le analisi del TOC (*Total Organic Carbon*) per confermare la vera presenza di *black shale* lungo la successione, e quindi non si esclude tale ipotesi per giustificare l'andamento registrato della curva del $\delta^{13}\text{C}$ organico.

5. Conclusioni

In conclusione, questo lavoro ha cercato di sondare con delle analisi geochimiche la successione stratigrafica di Pignola-Abriola, che rappresenta un ottimo candidato a diventare il GSSP per la base del Retico, tuttora non assegnato a nessun'altra sezione.

Le analisi effettuate hanno dimostrato che in prossimità del limite esiste una perturbazione nel $\delta^{13}\text{C}$ organico, che si manifesta in un arricchimento di circa il 4% (da -27,7‰ a -23,7‰), seguito subito dopo da un impoverimento di circa il 3% (da -23,7‰ a -27,3‰), il tutto concluso da una normale riequilibrio dei valori, attorno al -26‰.

La spiegazione più plausibile per queste variazioni nel $\delta^{13}\text{C}$ organico riguarda la proliferazione di microrganismi marini, il loro seppellimento e il successivo cambiamento delle condizioni di sedimentazione da riducenti ad ossidanti del bacino.

Qualora queste analisi preliminari venissero confermate con dei nuovi dati, e se si riuscisse a trovare evidenza di questi processi anche a livello globale, la proposta della sezione di Pignola-Abriola come GSSP per il limite Norico-Retico verrebbe ulteriormente supportata.

Bibliografia

Bazzucchi, P., Bertinelli, A., Ciarapica, G., Marcucci, M., Passeri, L., Rigo, M. & Roghi, G., (2005) The Late Triassic-Jurassic stratigraphic succession of Pignola (Lagonegro-Molise Basin, Southern Apennines, Italy). *Bollettino della società geologica italiana*, 124, 143-153.

Callegaro, S., Rigo, M., Chiaradia, M., Marzoli, A., (2012) Latest Triassic marine Sr isotopic variations, possible causes and implications. *Terra Nova*, 24, 130- 135.

Ciarapica, G. & Passeri, L., (2002) The paleogeographic duplicity of the Apennines. *Boll. Soc. Geol. It., Vol. Spec. 1*, 67-75.

Cirilli, S., Marzoli, A., Tanner, L., Bertrand, H., Buratti, N., Jourdan, F., Bellieni, G., Kontak, D. and Renne, P.R., (2009) Latest Triassic onset of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) volcanism in the Fundy Basin (Nova Scotia): new stratigraphic constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 286, 514–525.

Giordano, N., Rigo, M., Ciarapica, G. & Bertinelli, A., (2010) New biostratigraphical constraints for the Norian-Rhaetian boundary: data from Lagonegro Basin, Southern Apennines, Italy. *Lethaia*, 43, 573-586.

Greene, A.R., Scoates, J.S., Weis, D., Katvala, E.C., Israel, S. & Nixon, G.T., (2010) The architecture of oceanic plateaus revealed by the volcanic stratigraphy of the accreted Wrangellia oceanic plateau. *Geosphere*, 6, 47–73.

Marzoli, A., Renne, P.R., Piccirillo, E.M., Ernesto, M., Bellieni, G. and De Min, A., (1999) Extensive 200 million years old continental flood basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science*, 284, 616–618.

Preto, N., Kustatscher, E. & Wignall, P.B., (2010) Triassic climates – state of the art and perspectives. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Paleocol.*, 290, 1–10.

Rigo, M., Preto, N., Franceschi, M., Guaiumi, C., (2012) Stratigraphy of the Carnian-Norian Calcarei con Selce Formation in the Lagonegro Basin, Southern Apennines. *Rivista italiana di paleontologia e stratigrafia*, 118, 143-154.

Rigo, M., De Zanche, V., Gianolla, P., Mietto, P., Preto, N., Roghi, G., (2005) Correlation of Upper Triassic sections throughout the Lagonegro Basin. *Bollettino della società geologica italiana*, volume speciale, 124, 293-300.

Stampfli, G.M., Marcoux, J. & Baud A., (1991) Tethyan margins in space and time. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 87, 373-409.