



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Direttore Prof. Cristina Stefani

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN
GEOLOGIA

**COMPOSIZIONE ISOTOPICA DEL CARBONIO
($\delta^{13}\text{C}$) IN BASALTI DELLA CAMP**

Relatore: Prof. Andrea Marzoli

Correlatore: Dott. Sara Callegaro

Laureando: Riccardo Reali

ANNO ACCADEMICO 2012 / 2013

Indice

1 Introduzione	5
1.1 La Central Atlantic Magmatic Province	5
1.2 CAMP ed estinzione al limite Triassico-Giurassico	6
1.3 Timing relativo tra CAMP e limite Triassico-Giurassico	9
1.4 $\delta^{13}\text{C}$ nei basalti	10
2 Metodi	12
2.1 Preparazione campioni	12
2.2 Analisi spettrometriche	13
2.3 Analisi quantitativa CHNS	14
3 Risultati	15
4 Discussione	20
5 Conclusioni	24
Bibliografia	25
Ringraziamenti	27

1 Introduzione

Le grandi province magmatiche (Large Igneous Provinces, LIPs) sono eventi geodinamici costituiti dalla messa in posto di enormi volumi (dell'ordine del milione di km³) di rocce magmatiche in contesti tettonici di intra-placca in brevi intervalli di tempo geologico. Inoltre una sempre maggiore quantità di evidenze mostra come ci possa essere una correlazione temporale tra Large Igneous Provinces e altri eventi a scala globale come le estinzioni di massa.

1.1 La Central Atlantic Magmatic Province

Le prime fasi di assottigliamento litosferico e rifting che precedono il breakup della Pangea nel Triassico superiore-Giurassico inferiore (ca. 200 Ma) sono accompagnate dal magmatismo basico della Central Atlantic Magmatic Province (CAMP). Si tratta della più vasta LIP mai documentata, con un volume di tholeiiti stimato intorno ai 2 milioni di km³, messo in posto con pulsioni brevi e intense su una vasta area che attualmente circonda l'Oceano Atlantico Centrale e che supera i 10 milioni di km² (Marzoli et al., 1999). I basalti tholeiitici e le andesiti basaltiche della CAMP affiorano su quattro continenti in colate, dicchi, sill e altri corpi intrusivi dalla Bolivia al Canada e dalla Liberia alla Francia. Datazioni ⁴⁰Ar/³⁹Ar hanno permesso di attribuire al picco di attività del magmatismo CAMP un'età di circa 201 Ma (Marzoli et al., 2011).

La maggioranza delle tholeiiti CAMP sono povere in Ti (TiO₂<2 wt%), mentre le rocce alte in Ti (TiO₂>2 wt%) sono molto meno frequenti. Le tholeiiti CAMP presentano alcune caratteristiche geochemiche comuni a tutta la provincia (es. impoverimento in Ti, Nb e Ta, arricchimento in Pb), ma variazioni sistematiche in alcuni caratteri geochemici (es. rapporti tra elementi in traccia e rapporti isotopici) hanno permesso di suddividere le rocce CAMP in diverse unità (es. in Marocco) o di correlare porzioni della CAMP affioranti in diverse località (es. correlazioni tra CAMP USA e Marocco). In generale comunque i magmi eruttati per primi hanno tratti geochemici più arricchiti (es. La/Yb relativamente alto) mentre quelli più tardivi

risultano più impoveriti. L'origine della CAMP è dibattuta, poiché secondo alcuni autori sarebbe necessario il coinvolgimento di un mantle plume per spiegare una produzione così cospicua di magma in un tempo relativamente breve, mentre altri propendono per un'origine di tipo passivo, da assottigliamento litosferico.

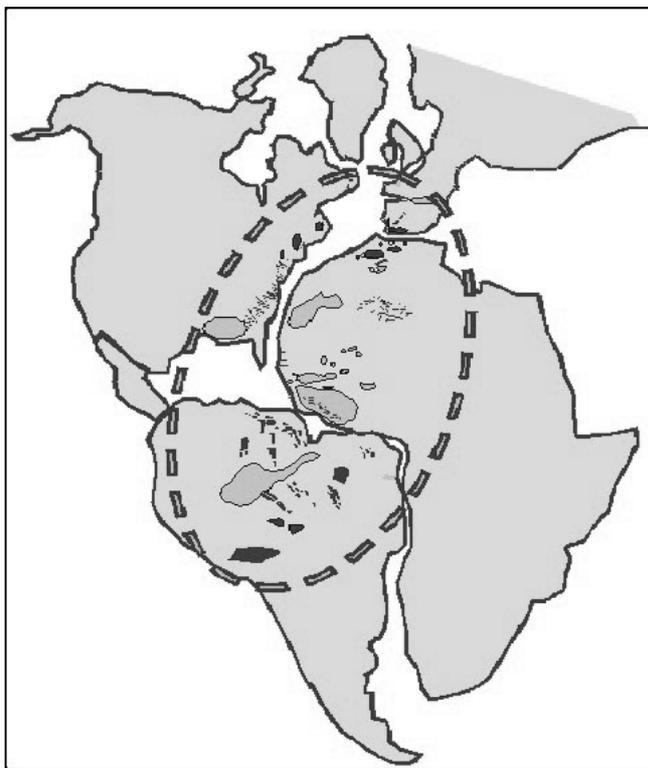


Figura 1: Rappresentazione degli affioramenti CAMP (sill, dicchi e colate) su una ricostruzione paleogeografica del supercontinente Pangea di circa 200Ma.

1.2 CAMP ed estinzione al limite Triassico-Giurassico

L'estinzione di massa avvenuta al limite Triassico-Giurassico è una delle più significative del Fanerozoico (oltre 50% di generi estinti), e ha coinvolto sia organismi marini che terrestri. È stata in genere osservata una sincronia tra grandi province magmatiche ed estinzioni di massa, che fa sospettare un rapporto di causa effetto tra i due tipi di evento. Dal momento che ci sono evidenze di come l'evento CAMP sia contemporaneo alla crisi biologica, è interessante investigarne il potenziale ruolo di causa scatenante su tale crisi: un magmatismo così ingente infatti è in grado di innescare perturbazioni climatiche in seguito al rilascio di importanti quantità di gas vulcanici (CO_2 , SO_2 , CH_4).

I pulsanti brevi e intensi che caratterizzano l'attività magmatica della CAMP sono inoltre in grado di immettere questi gas nell'atmosfera in brevissimi intervalli di tempo e in risposta a una forzante di questo tipo l'equilibrio climatico (mediante meccanismi di feedback) avrà più difficoltà a ristabilirsi secondo i nuovi parametri ambientali rispetto ad una attività di tipo lento e continuato nel tempo. Crisi climatica e CAMP quindi si evolvono di pari passo e la maggior parte della biota potrebbe essersi estinta durante l'evento CAMP proprio per incapacità di adattarsi ad un ambiente modificato così profondamente in poco tempo.

Analisi chemostratigrafiche hanno permesso di ricostruire il variare nel tempo della composizione isotopica del carbonio in atmosfera e oceani, che viene misurata come $\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{campione}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$, dove lo standard è costituito da un rostro di belemnite della Pee Dee formation Cretacica (Sud Carolina). Una variazione negativa (shift) nel $\delta^{13}\text{C}$ compresa tra un minimo di -2‰ e -3.5‰ (vedi i riferimenti bibliografici citati da Beerling e Berner, 2002) e un massimo di -8.5‰ (Ruhl et al., 2011), è stata osservata in corrispondenza del livello di estinzione di massa del limite Triassico-Giurassico in sezioni distinte in diverse parti del mondo (USA, Italia, Austria, Spagna, Regno Unito, Groenlandia, Marocco, Canada), indicando che si è trattato di un evento su scala globale. Lo shift coinvolge sia il carbonio organico che quello inorganico presenti nel record fossile e sarebbe accompagnato da un aumento della quantità di CO_2 (pCO_2) in atmosfera di circa 850-1000 ppm (Beerling e Berner, 2002) a partire da un livello di ca. 1500 ppm a fine Triassico.

Guex et al. (2004), grazie a correlazioni precise tra successioni stratigrafiche del Nord America (New York Canyon, Nevada) e altre successioni coeve (es. St. Audrie's Bay, UK), hanno riconosciuto due successive escursioni negative nel $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 2): la prima, di carattere repentino, registrata nel tardo Retico (prima del limite T-J) in concomitanza all'estinzione, è la medesima descritta Beerling e Berner (2002); la seconda invece, più blanda e duratura, è documentata nell'Hettangiano ed è associata ad un recupero biologico (radiazione adattativa) post estinzione.

I modelli proposti da Beerling e Berner (2002) e da Guex et al. (2004) per spiegare il primo shift sono tuttavia molto diversi. I primi propongono uno scenario in cui il trend di riscaldamento globale è in costante crescita in seguito a processi ricorsivi (feedback positivo) dovuti al degassamento dei basalti CAMP, che portano alla

destabilizzazione degli idrati del metano i quali hanno firma isotopica estremamente negativa (-60‰). I secondi associano invece il primo shift ad un evento di raffreddamento globale in seguito all'azione di aerosol di acido solforico dovuti all'emissione di SO₂ da parte della CAMP, in grado di contrastare nel breve periodo l'effetto serra della CO₂ emessa e perturbare l'equilibrio degli ecosistemi che, col loro collasso, avrebbero consegnato al record geologico molta materia organica (tendenzialmente a basso δ¹³C). Quindi, mentre per Beerling e Berner (2002) è necessario chiamare in causa la destabilizzazione dei clatrati per giustificare lo shift isotopico negativo del carbonio, Guex et al. (2004) sostengono che siano sufficienti il degassamento di SO₂ e CO₂ da parte della CAMP e la conseguente crisi dei biota. In entrambi i casi si tiene conto di valori molto poco negativi (ca. -6‰) del δ¹³C della CO₂ emessa dai basalti CAMP. Una firma più negativa, quindi, potrebbe dare conferma del fatto che la CAMP è causa primaria e diretta sia dello shift osservato nel segnale del δ¹³C che dell'evento di estinzione stesso.

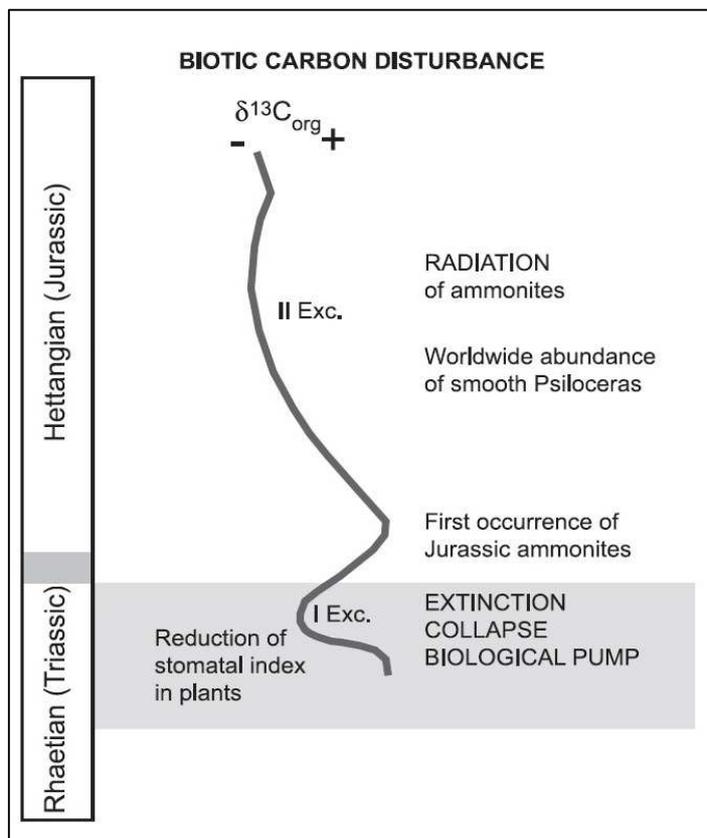


Figura 2: Modificata da Guex et al. (2004), l'immagine mostra le due escursioni isotopiche osservate in diverse sezioni stratigrafiche nel mondo e descritte nel capitolo 1.2.

Un terzo scenario è proposto da Hansen (2006) che nel suo studio sulla composizione isotopica dei basalti (principalmente di Siberian e Deccan Traps) osserva che in corrispondenza di significative perturbazioni climatiche gli shift di breve durata sono molteplici e si situano nello stesso lasso temporale della messa in posto delle LIP associate alle estinzioni di massa. L'evento di estinzione, a rigor di logica, è invece in grado di produrre una sola escursione nel record del $\delta^{13}\text{C}$ e vi sono successioni stratigrafiche (come quella di Meishan, Cina sud-orientale) in cui l'escursione del $\delta^{13}\text{C}$ inizia prima dell'intervallo di estinzione, invalidando quindi l'ipotesi che vede la crisi dei biota come causa diretta dello shift. Un segnale rapidamente variabile nel tempo, perciò, sarà possibile da generare solo se si invocano altri fattori in grado di rilasciare in atmosfera importanti quote di carbonio impoverito in isotopo pesante, in modo impulsivo e ripetuto nel tempo. Il rilascio dei gas idrati del metano, che può avvenire sia per riscaldamento delle regioni più fredde del pianeta che per una regressione marina in grado di depressurizzare e destabilizzare i fondali oceanici, può essere proposto come agente innescante delle escursioni ripetute. È comunque un'assunzione che viene accettata più per mancanza di altri fattori innescanti sufficientemente plausibili che per evidenze dirette riscontrate nel record geologico; gli stessi Beerling e Berner (2002) nel loro modello, impongono come condizione che tutto il metano rilasciato dal reservoir oceanico si ossidi in anidride carbonica in un tempo geologicamente istantaneo. Più ragionevolmente, il responsabile nel produrre degli shift ravvicinati è il ripetuto rilascio di CO_2 da parte dell'evento magmatico stesso qualora si dimostrasse che l'anidride carbonica emessa sia arricchita in isotopo leggero.

1.3 Timing relativo tra CAMP e limite Triassico-Giurassico

Definire un rapporto di causa-effetto tra la messa in posto della CAMP e l'estinzione di massa al limite Triassico-Giurassico richiede la determinazione precisa della cronologia (assoluta e relativa) tra i due eventi. A tale scopo, dati ottenuti tramite geocronologia isotopica dimostrano che il picco di attività della CAMP (datazioni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) si situa a 201.0 ± 0.4 Ma (Marzoli et al., 2011) ed è sovrapponibile,

considerando l'incertezza sulle misure, all'età U/Pb del limite Triassico-Giurassico (201.31 ± 0.43 Ma), ottenuta da Schoene et al. (2010). Considerando invece un approccio stratigrafico, studi palinologici hanno dimostrato come le più antiche rocce CAMP documentate siano state messe in posto nel Triassico sommitale, mentre le ultime testimonianze di magmatismo CAMP sono Giurassiche.

Sapendo che lo shift nel $\delta^{13}\text{C}$ è registrato a fine Retico, si evince dalla Fig. 3 come solo una porzione della CAMP fosse stata messa in posto a quel momento, che è addirittura antecedente al picco di attività CAMP stesso. Nel calcolo dell'aliquota di CO_2 vulcanica in grado di generare lo shift sarà necessario tenere conto di questo fatto.

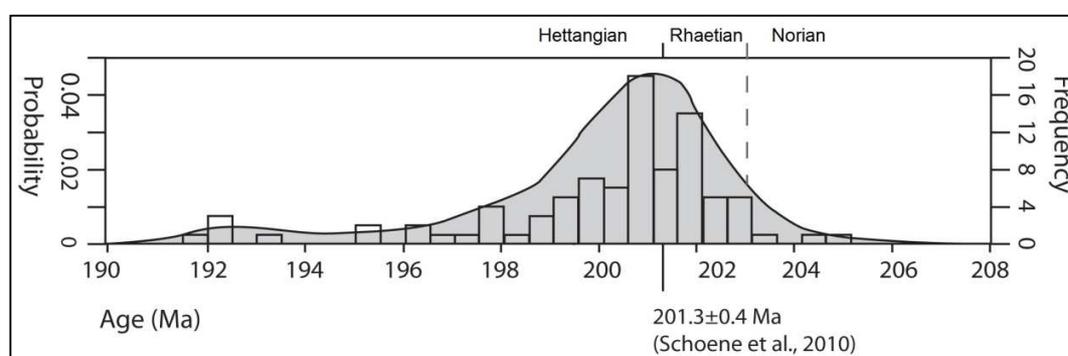


Figura 3: Modificata da Callegaro et al. (2012), l'immagine mostra l'istogramma delle frequenze per le età $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ottenute su campioni di rocce CAMP. Risulta qui evidente come la messa in posto della CAMP si situi a cavallo del limite Triassico-Giurassico (Retico-Hettangiano, datato con metodo U-Pb da Schoene et al., 2010)

1.4 $\delta^{13}\text{C}$ nei basalti

In genere, studi sul $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 liberata da basalti di mantello hanno dato il comune riscontro di una firma isotopica intorno al -5‰ . In particolare, questo valore si basa su studi effettuati alle Hawaii, in cui le fumarole del Kilauea emettono per l'appunto una CO_2 isotopicamente relativamente pesante (tra -5‰ e -3‰). Hansen (2006) ha misurato invece i rapporti isotopici del carbonio intrappolato in rocce basaltiche da varie parti del mondo, focalizzandosi soprattutto su basalti di LIP continentale. Ne ha ricavato una distribuzione dei $\delta^{13}\text{C}$ misurati che varia tra -14‰ e -26‰ , in cui il picco è compreso tra -22‰ e -26‰ , dimostrando così come anche valori isotopicamente molto leggeri siano riscontrabili nel carbonio rilasciato da rocce

basaltiche. A conferma di questo dato, Deines (2002) presenta valori isotopici del carbonio in xenoliti del mantello che mostrano una distribuzione bimodale, in cui i picchi si situano uno al “classico” valore di -5‰ (che era stato osservato, oltre che da esalazioni vulcaniche di CO_2 , anche in carbonati da carbonatiti e kimberliti e in diamanti) e uno a -25‰ (ottenuto da minerali e rocce di mantello), dimostrando che anche il mantello è isotopicamente eterogeneo per quanto riguarda il carbonio. In entrambi i lavori comunque si evidenzia che per un basalto di plateau continentale la firma isotopica del carbonio rilasciato come gas vulcanico può anche essere relativamente molto leggera.

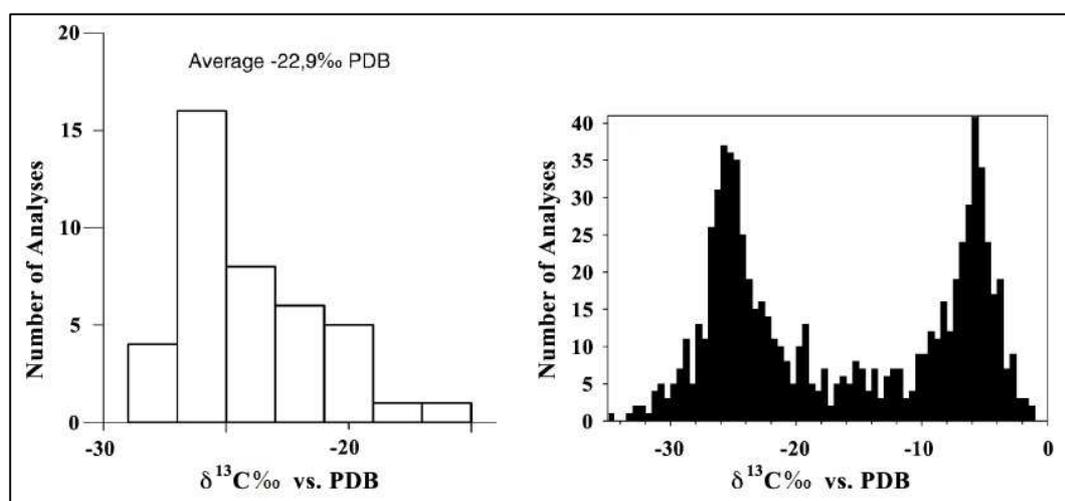


Figura 4: Modificata da Hansen (2006) e Deines (2002). Gli istogrammi in figura mostrano le composizioni isotopiche delle rocce analizzate dai due autori: principalmente basalti di Siberian e Deccan Traps per Hansen (2006) e xenoliti di mantello per Deines (2002). Notare come per il primo autore i basalti abbiano un solo picco di valori isotopici a -22.9‰ mentre le per le rocce di mantello la distribuzione è di tipo bimodale, con picchi a -25‰ e -5‰ .

2 Metodi

2.1 Preparazione campioni

I campioni su cui sono state fatte le analisi degli isotopi stabili del carbonio hanno richiesto un'attività di laboratorio volta a ridurli alla granulometria richiesta per le analisi, abbassando il più possibile il rischio di contaminazione da parte di plastiche, acciai e materia organica, che contengono carbonio e che normalmente vengono in contatto con i campioni che si desidera macinare.

Il dispositivo usato per la macinazione è la pressa di Gutenberg in dotazione al dipartimento di Geoscienze (Università degli Studi di Padova), costituita da un piatto d'acciaio su cui va alloggiato il campione, una vite del diametro di ca. 4 cm con all'estremità inferiore un altro piatto in acciaio e a quella superiore un volano. L'operatore imprime rotazione al volano in modo da far roteare la vite (che è collegata alla macchina mediante un'appendice filettata entro cui ruota) su se stessa scendendo verso il basso. Il piatto superiore impatta così sul campione provocando un urto in grado di frantumarlo in granuli di diversa taglia. Per evitare qualunque tipo di contatto con la struttura in acciaio i campioni sono stati rivestiti con pellicola di alluminio prima di metterli tra due placche, anch'esse di alluminio, che li isolassero efficacemente dai due piatti in acciaio della pressa. Una volta ottenuta una sufficiente quantità di macinato per ogni campione è stata fatta setacciatura in modo da trattenere solo i grani di taglia compresa tra 3 e 0.8 mm. Dal materiale selezionato sono state infine rimosse le porzioni del campione che avevano subito taglio con la sega diamantata.

Sul macinato è stata operata un'altra selezione, questa volta al microscopio binoculare in luce riflessa, che ha permesso di isolare ca. 3.5 g di materiale da ogni campione, selezionando i granuli più freschi e incontaminati. A questo punto si è proceduto al lavaggio dei campioni in becker con acqua distillata (millipore) in un dispositivo a ultrasuoni in grado di rimuovere efficacemente polvere ed eventuale sporcizia dai grani.

I becker in vetro contenenti i campioni sono stati poi posizionati a essiccare in un forno non ventilato a 70 °C per 2 ore. Una volta essiccato il materiale è stato polverizzato mediante l'uso di un mortaio d'agata manuale. Per ogni campione è stata utilizzata la seguente procedura di pulizia del mortaio: pulizia preliminare sotto acqua corrente deionizzata, asciugatura con aria compressa, polverizzazione nel mortaio di silice pura (il cui potere abrasivo elimina eventuali residui del campione precedente senza produrre contaminazioni in carbonio), successivo lavaggio in acqua corrente deionizzata, asciugatura con aria compressa e infine precontaminazione del mortaio con pochi grani del campione da polverizzare. A seguito della pulizia è stata fatta l'operazione di polverizzazione del campione e la polvere ottenuta è stata versata in provette di vetro utilizzando un foglio di alluminio per il passaggio dal mortaio al porta campioni.

2.2 Analisi spettrometriche

Le analisi isotopiche sono state effettuate presso l'Università di Leeds (Regno Unito) mediante un dispositivo composto da una linea a vuoto (offline) seguita da uno spettrometro di massa per isotopi stabili. La polvere di campione viene posizionata in una fiala di quarzo con lana di vetro e CuO e scaldata fino a causare la liberazione di CO₂ per arrostitimento (ca. 450°C). La pressione del gas liberato va misurata (yields) e confrontata con quella ottenuta da uno standard di carbonato di Sr (SrCO₃) precedentemente misurato: mediante tale calibrazione è possibile misurare la quantità di CO₃ (e quindi di C) emesso dal campione. Questa tecnica per la misura della quantità di carbonio sotto forma di CO₂ presente nel campione fornisce una stima del valore estremamente soggetta a forti variazioni anche per piccole differenze di temperatura tra una misura e l'altra ed è quindi un dato da considerarsi indicativo. Successivamente, il gas liberato dal campione passa in un'ampolla refrigerata con azoto liquido, che ne causa la sublimazione. A questo punto, riscaldando l'ampolla, il gas viene nuovamente liberato e spinto da un flusso di elio (He-flushed) verso la linea principale dello spettrometro, che ne misurerà la composizione isotopica mediante appositi magneti e successivi detector. In altre parole, il peso molecolare della CO₂

liberata dal campione sarà diverso (44 o 45 g/mol) a seconda che essa sia composta da ^{13}C o ^{12}C , e ne conseguirà una diversa deviazione magnetica: le molecole di peso diverso vengono così fisicamente separate, e contate dai vari rilevatori.

2.3 Analisi quantitativa CHNS

Ci si è serviti anche della cromatografia CHNS come secondo metodo per l'analisi quantitativa del carbonio, perché a) ritenuto in genere più preciso e affidabile per la quantificazione del carbonio, e b) perché i dati così ottenuti possono essere direttamente comparati a quelli pubblicati di Hansen (2006), ottenuti con una metodologia analoga. Il metodo CHNS consiste sostanzialmente in un gas cromatografo combinato con una fornace. La polvere di campione basaltico (10-15 mg) viene caricata in piccole capsule di Sn che vengono opportunamente pesate, dopo la taratura, con una bilancia di precisione (un comparatore con precisione alla sesta cifra decimale). La capsula va lasciata cadere all'interno di un tubo di quarzo pre-riscaldato a 1300°C , accompagnata da un flusso di elio. A questo punto lo strumento libera 5 cc di ossigeno puro, che producono una "combustione flash" della capsula di Sn e del campione contenuto. Il carbonio viene trasportato con il flusso di He attraverso una sostanza ossidante (anidride wolframica) e successivamente attraverso una riducente (rame metallico), posizionate sempre nel tubo di quarzo. La parte ossidante serve a formare gli ossidi degli atomi di C, N, H e S (CO_2 nel nostro caso), mentre quella riducente serve ad abbattere l'eccesso di ossigeno. Gli ossidi così ottenuti entrano in una colonna cromatografica a gel di silice, che li trattiene e li rilascia con tempi diversi (prima N, poi C, poi H, poi S). Uscita dalla colonna, la CO_2 passa attraverso il ponte di Winston, un dispositivo che compara la conducibilità elettrica del gas puro di He con quella del gas che porta con sé molecole di CO_2 , stimando così per confronto la quantità di CO_2 presente. Per confronto con degli standard noti (molecole organiche, nel nostro caso sulfaminammide), il software cui il segnale arriva restituisce un dato espresso come contenuto in frazione in peso di carbonio elementare.

3 Risultati

Le analisi spettrometriche di 6 campioni di basalti CAMP sono state effettuate presso l'Università di Leeds (Regno Unito) e hanno prodotto i dati riportati in Tab. 1. In particolare, la selezione dei campioni di basalti CAMP è stata effettuata essenzialmente in base alla loro provenienza geografica e livello di alterazione. In questo modo si è tentato di ottenere informazioni su parti il più possibile geograficamente disparate della CAMP, così da stimarne la firma isotopica in modo statisticamente appropriato: eventuali perturbazioni locali del segnale isotopico verrebbero infatti messe in luce da differenze sistematiche nei valori ottenuti (correlazione tra posizione geografica e firma isotopica). In particolare, sono stati analizzati tre campioni dall'Africa (due Marocco e un Sierra Leone), due dall'Europa (Portogallo) e uno dal Sud America (Brasile). Inoltre, la selezione di campioni a diversi livelli di alterazione permette di mettere in luce un'eventuale dipendenza del segnale isotopico da processi di alterazione successivi, indipendenti dal magmatismo stesso.

Campione	Provenienza	Affioramento	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$	C - CHNS (ppm)	C - Leeds (ppm)
AL22	Europa	colata	-26.0	109	1487
AN140	Africa	colata	-27.4	222	1145
M13	Sud America	colata	-26.6	289	1227
AL20	Europa	colata	-13.7	1286	2340
SL44	Africa	intrusione	-26.4	550	1301
AN134	Africa	colata	-29.6	139	1268

Tabella 1: Analisi spettrometriche e CHNS per 6 campioni di basalti CAMP. La firma isotopica è espressa come $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, ovvero come deviazione in ‰ del rapporto isotopico del campione da quello di uno standard detto PDB (carbonato organogeno). La quantità di carbonio è espressa in ppm ed è misurata mediante CHNS (colonna C - CHNS) o calcolata come comparazione tra pressioni tra campione e standard noto (colonna C - Leeds).

Dalle analisi spettrometriche sono risultate firme isotopiche comprese tra -13.7‰ (AL20) e -29.6‰ (AN134). Tuttavia, la distribuzione dei dati non è uniforme tra questi due estremi: cinque dati infatti ricadono in un intervallo ristretto compreso tra -26.4‰ e -29.6‰ , mentre solo uno si discosta verso valori meno negativi, a -13.7‰ . Il valore medio dei dati isotopici ottenuti è di -24.9‰ se si considerano tutti e 6 i

campioni, mentre scende a -27.2‰ se si esclude il valore anomalo di AL20. Le quantità di carbonio sono state misurate con due diverse tecniche. Inizialmente si è proceduto a misurarle in una linea a vuoto per comparazione rispetto alla pressione esercitata da uno standard (misura combinata a quella spettrometrica). Così analizzato il carbonio nei sei campioni oscilla tra le 1145 (AN140) e le 2340 ppm (AL20). Di nuovo, cinque dati su sei presentano valori che ricadono in un intervallo relativamente ristretto tra 1145 e 1487 ppm, mentre il campione AL20 risulta sensibilmente più arricchito in carbonio (2340 ppm). Allo stesso modo, la media del contenuto in carbonio è di 1462 ppm se si considerano tutti i dati a disposizione, mentre scende a 1286 ppm se AL20 è escluso dal calcolo.

Tuttavia trattandosi di una tecnica poco accurata, si è preferito procedere a una seconda analisi al CHNS (cf. Capitolo 2), i cui risultati mostrano una deriva sistematica verso valori più bassi (circa la metà) del contenuto in carbonio. A partire da ora si farà quindi riferimento ai più accurati dati ottenuti mediante CHNS, preferibili anche perché direttamente comparabili con dati precedentemente pubblicati. Così misurati, i campioni variano tra 109 (AL22) e 1286 (AL20) ppm, con un valore medio di 432 ppm. In particolare il campione AL20 mostra di nuovo un contenuto di carbonio anomalo e se non considerato la media dei valori risulta di 262 ppm. È interessante notare come tra i rimanenti 5 campioni ci sia omogeneità di valori per quelli provenienti da colate (relativamente bassi, tra 109 e 289 ppm), mentre SL44, che proviene da un'intrusione, mostra un contenuto di carbonio significativamente più elevato (550 ppm). Nonostante sia necessario analizzare ulteriori campioni intrusivi per confermare questo andamento dei dati, è apprezzabile notare come una roccia intrusiva, e quindi non degassata totalmente, contenga molto più carbonio di rocce effusive, molto più efficientemente degassate.

Come si può osservare dal grafico di Fig. 5, la maggior parte dei campioni si concentra in un range ristretto di valori, rappresentato appunto dalla media calcolata in modo "ristretto" (262 ppm C e -27.2‰ di $\delta^{13}\text{C}$). Escludere AL20 dal calcolo della media è una scelta che deriva dal fatto che il suo è l'unico valore anomalo tra quelli ottenuti, rendendolo quindi poco rappresentativo. In effetti, data la correlazione tra $\delta^{13}\text{C}$ relativamente alto e contenuto in C anch'esso molto elevato, è lecito pensare che il dato ottenuto da AL20 non sia infatti rappresentativo solo e soltanto della

firma isotopica $\delta^{13}\text{C}$ magmatica, ma piuttosto di un secondo fattore o processo che ne abbia influenzato la composizione.

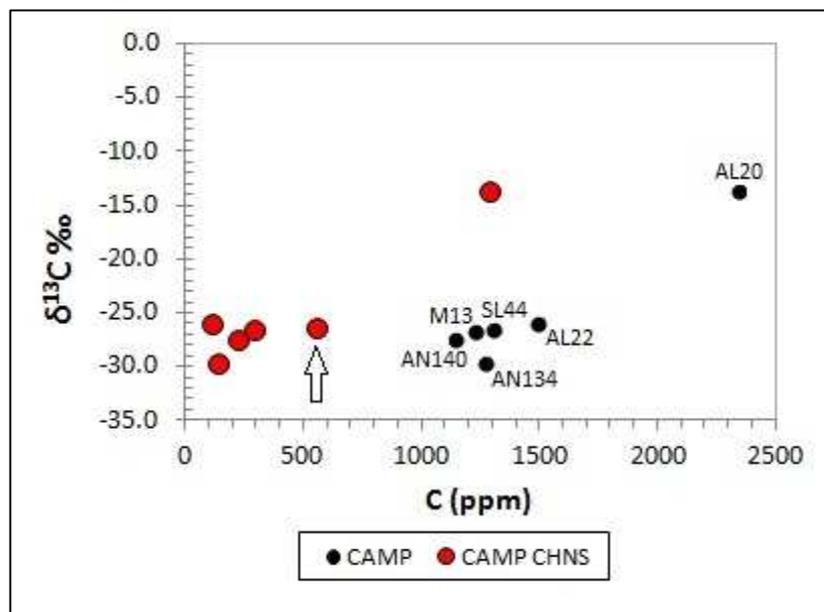


Figura 5: Grafico a dispersione per i sei basalti CAMP analizzati. In ascissa sono indicati i valori di carbonio espressi in ppm, in ordinata i valori del $\delta^{13}\text{C}$ ‰. In nero i dati ottenuti in parallelo all'analisi spettrometrica, in rosso quelli mediante CHNS. La freccia indica il campione intrusivo, significativamente arricchito in carbonio.

In particolare, data l'elevata concentrazione di C si può sospettare che tale firma isotopicamente più pesante sia conferita da un carbonato potenzialmente presente come fase di alterazione secondaria. Infatti, i carbonati depositati nelle vene o nelle discontinuità di rocce magmatiche derivano da acque meteoriche percolanti o da alterazione idrotermale, e pertanto possiedono una firma isotopica del $\delta^{13}\text{C}$ compresa in genere tra -10% e $+5\%$. Basterebbe una quantità molto piccola di carbonato per obliterare i valori iniziali, "magmatici", del carbonio (quantità e rapporto isotopico) in un basalto, poichè la quantità di C in un carbonato è abbastanza alta (ca. 12 % in peso, da Zussmann et al., 1998) da riuscire non solo ad alzare la quantità in C nel campione, ma anche a cambiarne efficacemente la firma isotopica. A conferma della possibile presenza di minerali secondari si nota che questo campione appartiene a colate di lava CAMP che presentano xenoliti cristallini (metacarbonati) e hanno composizioni isotopiche dello Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.707$) che indicano come questi basalti siano stati alterati da interazione con acqua marina. In questo senso, la mancanza di

correlazione evidente tra contenuto in C e firma isotopica per gli altri 5 campioni avvalorando l'ipotesi che si possa trattare di firme isotopiche magmatiche.

È importante a questo punto discutere se i dati ottenuti sui campioni di basalti possano essere rappresentativi o meno della firma isotopica della CAMP.

Rispetto alla firma isotopica del C di ca. -5‰, considerata “classica” di basalti di mantello in letteratura (osservata nelle fumarole del Kilauea), si può osservare come i nostri campioni mostrino una firma nettamente più negativa. Apparentemente in contraddizione, questo dato è in realtà in accordo con valori più bassi, già citati nei precedenti capitoli, riportati da Hansen (2006) e con valori negativi del $\delta^{13}\text{C}$ riscontrati in xenoliti di mantello da Deines (2002). Rappresentati in uno stesso grafico i nostri campioni mostrano una firma isotopica paragonabile a quella riscontrata dagli autori di cui sopra e inoltre contengono un quantitativo di carbonio equiparabile a quelli di Hansen (2006). La firma isotopica osservata può perciò plausibilmente essere di origine magmatica.

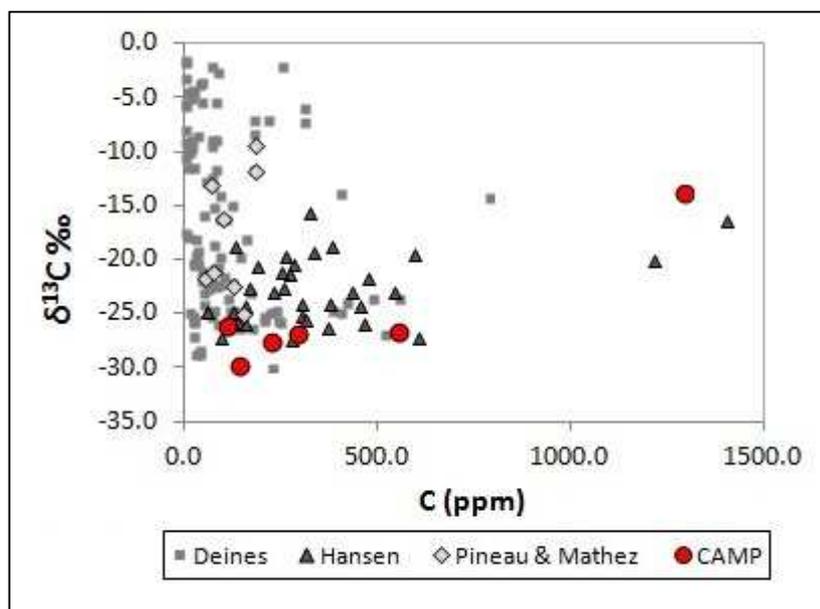


Figura 6: Nel grafico sono espressi, per ogni campione, quantità di carbonio (ascissa) e rapporto isotopico (ordinata). Oltre ai 6 campioni analizzati al CHNS (cerchi rossi), sono stati proiettati i dati pubblicati da Deines (2002) per xenoliti di mantello (quadrati), da Pineau & Mathez (1990) per litologie di mantello (rombi), e da Hansen (2006) per basalti (triangoli).

Nell'ipotesi che la firma isotopica sia invece conferita ai campioni da un carbonato precipitato tardivamente (diagenetico) sarebbe necessario che quest'ultimo avesse una firma isotopica molto negativa. Gli unici casi di carbonati abbastanza impoveriti in

isotopo pesante da giustificare una tale firma sono i calcari microbiali, ovvero originati dall'attività di microrganismi in grado di frazionare molto efficacemente gli isotopi del carbonio. Tuttavia si tratta di un tipo piuttosto inusuale di litologia ed è implausibile che basalti provenienti da aree geograficamente così distanti siano entrati in contatto durante la loro messa in posto e successiva eventuale alterazione con carbonati che presentassero questa stessa particolare firma isotopica. In seguito a queste considerazioni appare quindi ragionevole ritenere il valore medio di -27.2‰ dei campioni di origine strettamente magmatica.

4 Discussione

Investigare l'influenza che i singoli fattori in gioco possono aver avuto sullo shift presente nel record geologico richiede una modellizzazione del ciclo del carbonio attivo alla fine del Triassico, dove si possa quantificare l'entità dei singoli flussi di carbonio tra un reservoir e l'altro.

Un buon approccio al problema è quello proposto da Beerling e Berner (2002) che propongono un modello di circolazione come quello in Fig. 7.

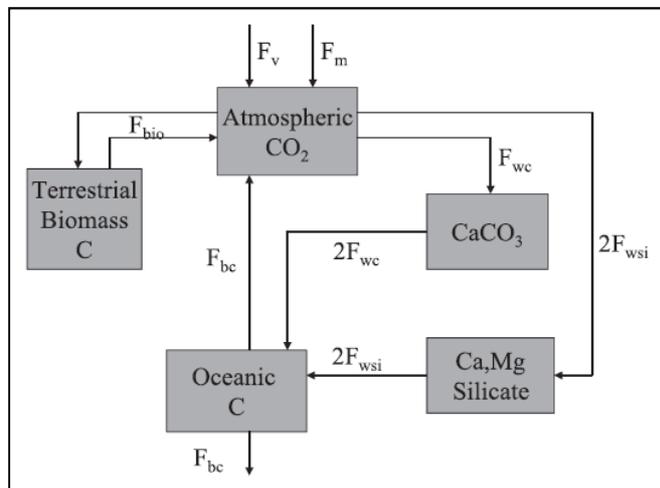


Figura 7: il box plot mostra i flussi che connettono i vari reservoir del carbonio tra cui esistono i rapporti espressi da questa formula.

$$\frac{d\delta_w}{dt} = \frac{[(\delta_v - \delta_w + 7)F_v + (\delta_m - \delta_w + 7)F_m + (\delta_{wc} - \delta_w + 7)F_{wc} - 7F_{bc} + 19F_{bio} - 7(2F_{wsi} + 2F_{wc} - 2F_{bc})]}{(C + C_w)}$$

Il modello tiene conto dell'azione frazionante sugli isotopi del carbonio operata dalla biosfera (soprattutto dai vegetali, che selezionano carbonio leggero) e dalla alterazione di rocce continentali (carbonati e silicati). Il modello chiama inoltre in causa un reservoir rappresentato dagli idrati del carbonio (clatrati) che si destabilizzano con processi di feedback positivo. Tuttavia pur trattandosi di un modello molto raffinato risulta di difficile applicazione per via delle difficoltà nella stima dei parametri F_{bio} e F_{bc} che esprimono rispettivamente il flusso di scambio di carbonio tra biosfera terrestre e atmosfera e il flusso che sottrae carbonio agli oceani sotto forma di carbonato deposto. Tutti i flussi considerati nel modello sono espressi in 10^{18} mol/Myr. È da considerare inoltre che gli autori nel calcolo del flusso F_v (flusso di CO₂ vulcanica immessa nell'atmosfera) forniscono il valore totale di moli di CO₂ emesse dalla CAMP. Questo fatto è in contraddizione coi dati attuali che

mostrano come lo shift analizzato sia di poco antecedente addirittura al picco di attività CAMP. Sarà quindi necessario rivalutare il volume di anidride carbonica efficace nel generare lo shift, poiché solo parte della CAMP era stata estrusa al tempo in cui esso è registrato. In seconda battuta è evidente come sia necessario l'intervento della destabilizzazione dei clatrati per produrre lo shift negativo, dal momento che la componente legata all'attività magmatica, nel calcolo, tende a spostare il $\delta^{13}\text{C}$ oceanico verso valori meno negativi poiché considera per i basalti una firma isotopica di -6‰.

Data la difficile applicabilità del metodo si è quindi preferito utilizzare il bilancio di massa proposto da Hansen (2006), anche se a differenza di quello di Beerling e Berner (2002) è applicato su altre LIP (Siberian e Deccan Traps). Il calcolo di Hansen (2006) è espresso con la seguente formula:

$$\delta_{a_0}x + \delta_v y = \delta_a(x + y)$$

dove δ_{a_0} indica il rapporto isotopico in atmosfera prima dello shift, che dai dati di Beerling e Berner risulta essere di -6.4‰; x indica le moli di CO_2 in atmosfera prima dell'escursione isotopica: 1500 ppm di CO_2 atmosferica (McElwain et al., 1999) che equivalgono a $2.5 \cdot 10^{17}$ moli. Il parametro δ_v rappresenta il rapporto isotopico $\delta^{13}\text{C}$ dei basalti CAMP, che dai campioni analizzati risulta essere di -27.2‰, mentre y è il

x	$2.5 \cdot 10^{17}$ mol
y min	$1.6 \cdot 10^{17}$ mol
y max	$7.3 \cdot 10^{17}$ mol
δ_{a_0}	-6.4 ‰
δ_a Ruhl	-14.4 ‰
δ_a B&B	-9.9 ‰
shift Ruhl	-8 ‰
shift B&B	-3.5 ‰
δ_v	-27.2 ‰

Tabella 2: Valori usati per i parametri del bilancio di massa di Hansen (2006).

numero di moli di CO_2 emesse necessarie a causare uno shift di $(\delta_a - \delta_{a_0})$, che è registrato in diverse sezioni stratigrafiche tra -3.5 e -8‰. Al fine di dimostrare se il vulcanismo CAMP possa aver determinato lo shift negativo nel Retico Superiore si può procedere fissando il parametro $(\delta_a - \delta_{a_0})$, ovvero lo shift, e vedere se esso è riproducibile. In altre parole si tratta di calcolare il parametro y e confrontarlo con due diverse stime precedentemente pubblicate. In particolare, sono state prese in considerazione le stime basate su un volume CAMP di $2 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ e su due diversi valori del degassamento di un basalto, attestati su $3.5 \cdot 10^{12}$ e $1.6 \cdot 10^{13} \text{ g/km}^3$ secondo, rispettivamente, Leavitt (1982) e Gerlach e Graeber (1985). Con questi dati si è

quindi calcolato che per ottenere uno shift di -3.5‰ (Beerling e Berner, 2002) è necessaria l'emissione da parte della CAMP di $0.51 \cdot 10^{17}$ mol di CO₂, mentre invece per riprodurre un'escursione isotopica di -8‰ (Ruhl et al., 2011) servirebbero $1.56 \cdot 10^{17}$ mol di CO₂ degassata. Comparando questi risultati con le stime quantitative sulla CO₂ emessa risulta che, facendo riferimento alla stima più bassa, sono necessari rispettivamente il 32% e il 98% della totalità della CO₂ degassata dalla CAMP per riprodurre lo shift più debole e quello più marcato. Il risultato cambia se invece si considera il limite superiore della stima di degassamento: in questo caso bastano infatti il 7% e il 21% delle emissioni totali per giustificare gli shift.

Entità shift	y calcolata	% CAMP min	% CAMP max
-8‰	$1.56 \cdot 10^{17}$ mol	98%	21%
-3.5‰	$0.51 \cdot 10^{17}$ mol	32%	7%

Tabella 3: Valori ottenuti dal bilancio di massa di Hansen (2006).

La prima importante osservazione che si può trarre da questi calcoli è che è sufficiente il volume di CO₂ emessa dalla CAMP per giustificare lo shift registrato nel record stratigrafico alla fine del Triassico, anche nei valori più estremi di volume degassato ed entità dello shift stesso.

È apprezzabile notare come il secondo scenario sia in accordo con il timing dello shift isotopico; infatti dal momento che l'escursione negativa si colloca in un istante temporale di poco precedente al picco di attività CAMP è ragionevole pensare che solo una parte di essa si fosse degassata al momento in cui lo shift è stato registrato. Valori come 7% e 21% riscontrano pienamente questo fatto.

Appreso che il carbonio nei basalti CAMP è presente in forma impoverita in isotopo pesante, un ulteriore passo in avanti potrebbe essere fatto studiando le modalità con cui esso si presenta all'interno dei basalti, per esempio sotto forma di sferule di grafite, lungo i bordi dei cristalli o nelle inclusioni fluide. L'informazione ottenuta da queste analisi si riferisce alla firma isotopica del carbonio rimasto intrappolato nei basalti CAMP. Quindi, capire sotto che forma esso sia presente nelle rocce può confermare o meno che questa fosse effettivamente la firma isotopica della CO₂ degassata. Nel senso che, secondo Hansen (2006), rinvenire il carbonio sotto forma di grafite in un basalto indicherebbe che è avvenuta la reazione di Boudouard

($2CO_{fuso} = C_{solido} + CO_{2atm}$), per cui ha luogo un frazionamento isotopico che rende più leggera la grafite residua nella roccia e più pesante la CO_2 degassata, la quale avrebbe quindi avuto un valore meno negativo di quello osservato.

5 Conclusioni

Sono stati ottenuti i primi dati isotopici del carbonio ($\delta^{13}\text{C}$) su basalti della Central Atlantic Magmatic Province. Il valore medio ottenuto del $\delta^{13}\text{C}$ è di -27.2‰ , per un contenuto medio in carbonio di 262 ppm. Questo dato è apparentemente sorprendente vista la firma isotopica considerata classica per i basalti (-5‰) tuttavia è in accordo con dati estrapolati da altre Large Igneous Provinces. Quindi, contrariamente a quanto comunemente affermato sull'origine dello shift isotopico negativo alla fine del Triassico, aggiornando i nuovi valori isotopici da assegnare alla CO_2 emessa dalla CAMP appare possibile giustificare la totalità dello shift con il solo effetto del degassamento (prima importante considerazione da trarre dal calcolo del bilancio di massa). Secondariamente, se si prendono in considerazione valori ingenti ma non per questo irragionevoli di CO_2 emessa dalla CAMP, è sufficiente la messa in posto e conseguente degassamento di un valore compreso tra il 7% e il 21% di quello emesso dall'intera provincia magmatica. Tradotto in volumi di magma emessi questo riflette bene il fatto che lo shift isotopico sia avvenuto sì durante la messa in posto della CAMP, ma prima del suo picco di attività. Inoltre, tale conclusione rappresenta quindi un'ulteriore conferma stratigrafica della messa in posto della CAMP nel Triassico Superiore.

Bibliografia

BEERLING, D.J. AND BERNER, R.A., 2002. Biogeochemical constraints on the Triassic-Jurassic boundary carbon cycle event. *Global biogeochemical cycles* **16**, 1036-1048.

CALLEGARO, S., RIGO, M., CHAIRADIA, M., AND MARZOLI, A., 2012. Latest Triassic marine Sr isotopic variations, possible causes and implications. *Terra Nova* **24**, 130-135.

DEINES, P., 2002. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. *Earth-Science Reviews* **58**, 247–278.

GERLACH, T.M., AND E. J. GRAEBER, 1985. Volatile budget of Kilauea volcano. *Nature* **313**, 273– 277.

GUEX, J., BARTOLINI, A., ATUDOREI, V., AND TAYLOR, D., 2004. High resolution ammonite and carbon isotope stratigraphy across the Triassic-Jurassic boundary at New York Canyon (Nevada). *Earth and Planetary Science Letters* (2004).

HANSEN, H.J., 2006. Stable isotopes of carbon from basaltic rocks and their possible relation to atmospheric isotope excursions. *Lithos* **92**, 105–116.

LEAVITT, S.W., 1982. Annual volcanic carbon dioxide emissions: An estimate from eruptions chronologies. *Environmental Geology* **4**, 15– 21.

MARZOLI, A., RENNE, P.R., PICCIRILLO, E.M., ERNESTO, M., BELIENI, G., AND DE MIN, A., 1999. Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province. *Science* **284**, 616-618.

MARZOLI, A., BERTRAND, H., KNIGHT, K.B., CIRILLI, S., BURATTI, N., VÉRATI, C., NOMADE, S., RENNE, P.R., YOUBI, N., MARTINI, R., ALLENBACH, K., NEUWERTH, R., RAPAILLE, C., ZANINETTI, L., AND BELLIENI, G., 2004. Synchrony of the Central Atlantic magmatic province and the Triassic-Jurassic boundary climatic and biotic crisis. *Geology* **32**, 973–976.

MARZOLI, A., JOURDAN, F., PUFFER, J.H., CUPPONE, T., TANNER, L.H., WEEMS, R.E., BERTRAND, H., CIRILLI, S., BELLIENI, G., AND DE MIN, A., 2011. Timing and duration of the Central Atlantic magmatic province in the Newark and Culpeper basins, eastern U.S.A. *Lithos* **122**, 175–188.

MC ELWAIN, J.C., BEERLING, D.J., AND WOODWARD, F.I., 1999. Fossil plants and global warming at the Triassic-Jurassic boundary. *Science* **285**, 1386–1390.

PINEAU, F., MATHEZ, E.A., 1990. Carbon isotopes in xenoliths from the Hualalai Volcano, Hawaii, and the generation of isotopic variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 217– 227.

RUHL, M., BONIS, N.R., REICHART, G.J., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S., AND KURSCHNER, W.M., 2011. Atmospheric Carbon Injection Linked to End-Triassic Mass Extinction. *Science* **333**, 430-434.

SCHOENE, B., GUEX, J., BARTOLINI, A., SCHALTEGGER, U., AND BLACKBURN, T.J., 2010. Correlating the end-Triassic mass extinction and flood basalt volcanism at the 100 ka level. *Geology* **37**, 387-390.

ZUSSMAN, J., DEER, W.A., AND HOWIE, R.A., 1998. Introduzione ai minerali che costituiscono le rocce. *Zanichelli*, 664.

Ringraziamenti

Ringrazio il Pof. Marzoli per la celerità con cui ha trovato la tesi (e che tesi!) da farmi fare e per la disponibilità che ha sempre avuto nei miei confronti. Un doveroso Grazie va anche a CS per avermi insegnato moltissime cose durante questa esperienza e per avermi dato una mano a risolvere tutte le avversità lungo il percorso. Ringrazio Amici e Colleghi per avermi sempre supportato e, in molti casi, sopportato durante questi mesi molto intensi. Grazie anche ai Daedra.

Grazie Mamma e grazie Pà.