

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



DIPARTIMENTO
DI GEOSCIENZE

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Geoscienze

Laurea in “Scienze Geologiche”

Analisi geochemiche e paleoambientali attorno al limite Norico-Retico, Triassico Superiore.

Candidato: Simone Zin
Relatore: Prof. Manuel Rigo

n. matricola: 1125952

Anno Accademico 2019/2020

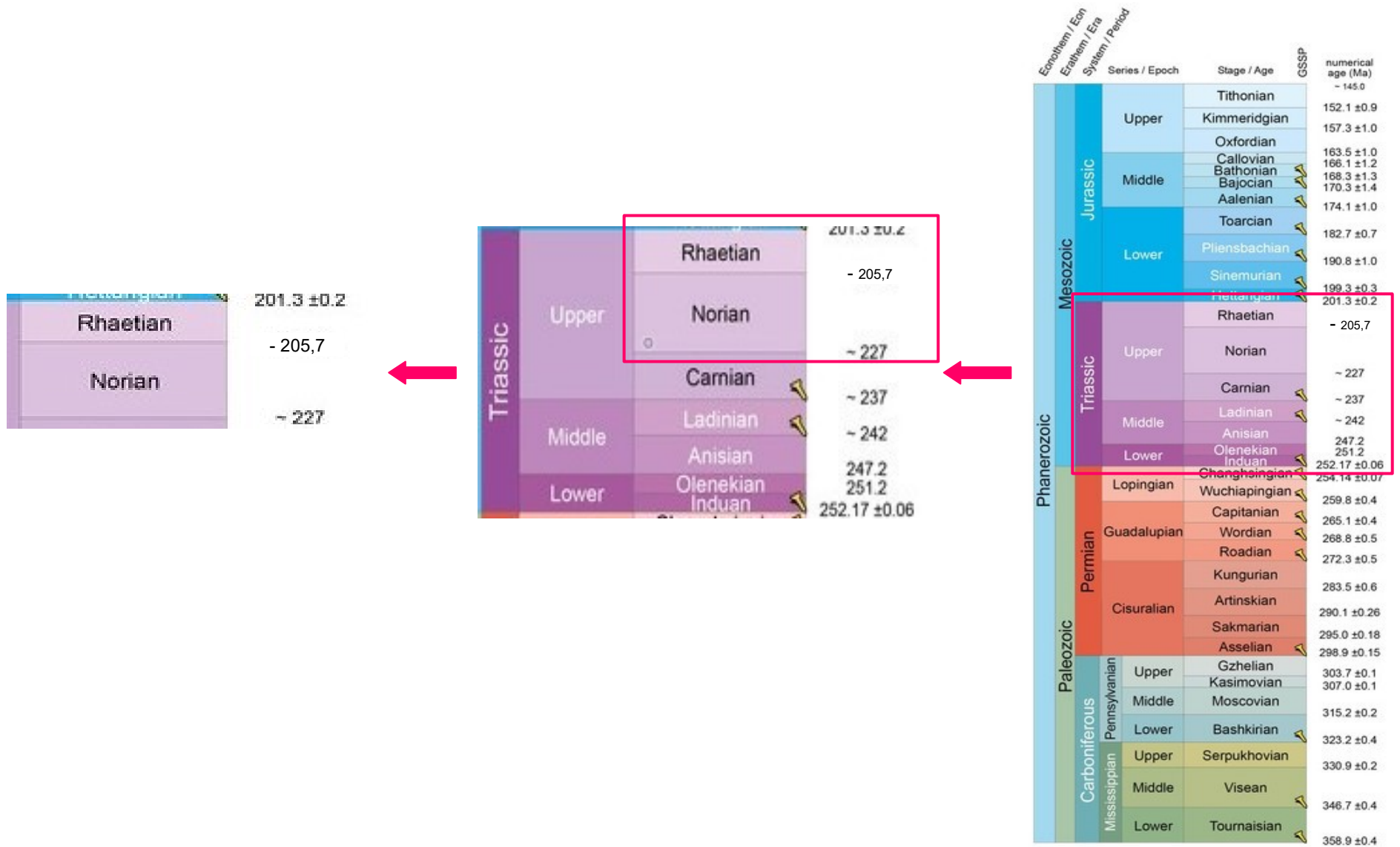
Introduzione

- Scopo del lavoro
- Aree di studio
- Preparazione dei campioni
- Interpretazione dei dati
- Conclusioni
- Bibliografia

Scopo del lavoro

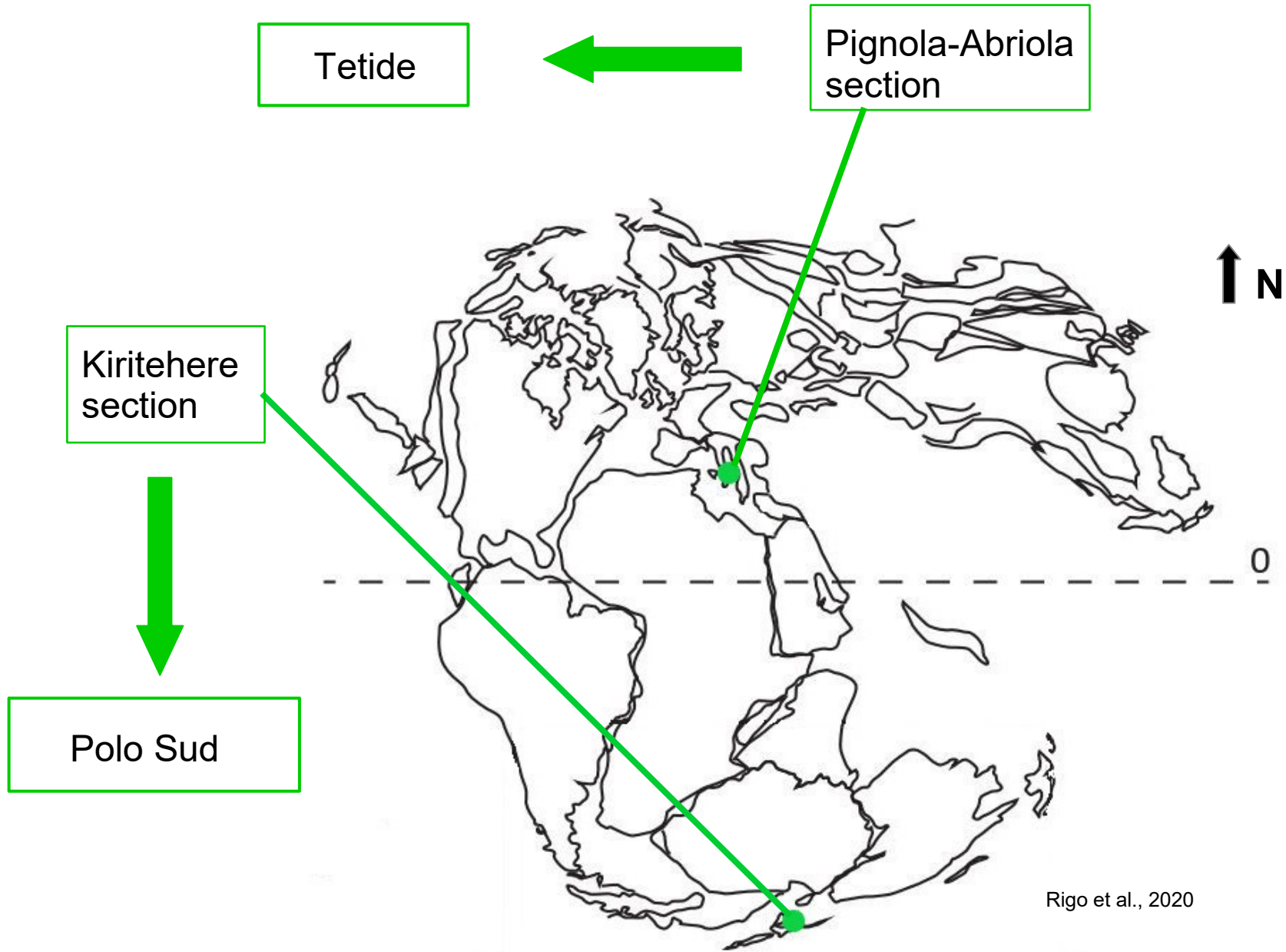
- documentare condizioni di anossia attorno al limite Norico-Retico (Triassico Superiore)
- studiare le sezioni di Pignola-Abriola (Tetide occidentale) e di Kiritehere (Polo sud)

Intervallo di studio



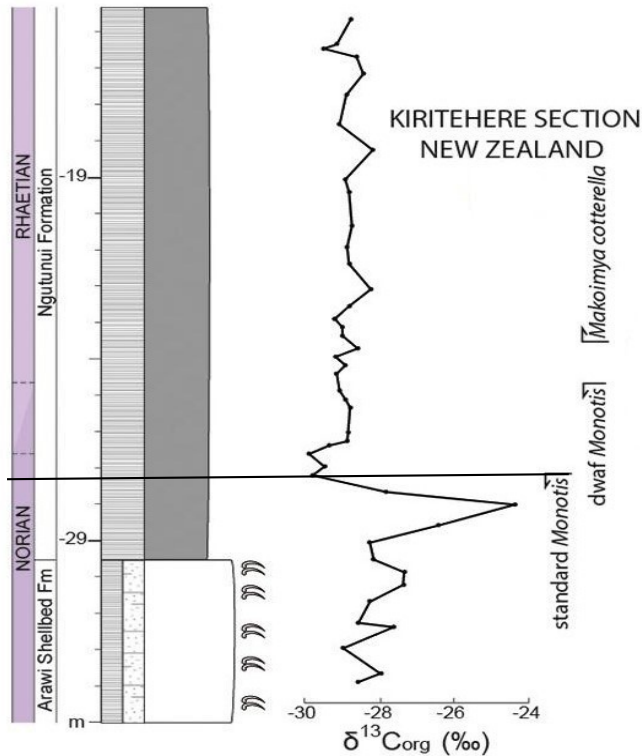
Geological Time Scale 2020

Aree di studio



Rigo et al., 2020

Are di studio



Rigo et al., 2020

Kiritehere

Limite Norico-Retico:

- LO standard *Monotis*
- shift negativo δC^{13}

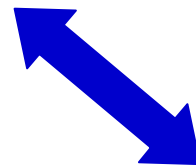
Kiritehere

Formazione Ngutunui:

- silt e argilla

Formazione Arawi Shellbed:

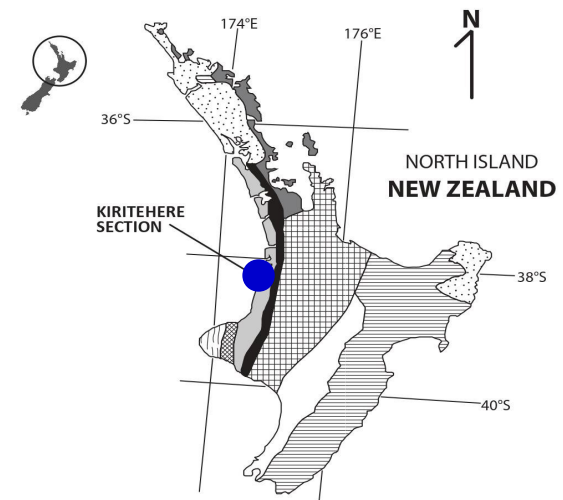
- sabbie fini, argille con bivalvi



LEGEND

- Northland and East Coast Allochthon
- Pahau } Torlesse composite Terrane
- Rakaia } Torlesse composite Terrane
- Morrinsville - Manaia Hill } Waipapa composite Terrane
- Hunua - Bay of Islands } Waipapa composite Terrane
- Caples Terrane
- Dun Mountain - Maitai Terrane
- Murihiku Terrane
- Brook Street Terrane

Rigo et al., 2020



Preparazione dei campioni

- Lavaggio campioni
- Asciugatura campioni
- Polveri



Lavati con acqua deionizzata

Asciugati a 40° C per una notte



- Lavaggio campioni
- Asciugatura campioni
- Polveri

- Lavaggio campioni
- Asciugatura campioni
- Polveri



Usando un mortaio d'agata si fanno le polveri fino ad ottenere taglia cipria (5 μ m)
Successivamente verranno pesate, circa 5 g



Preparazione dei campioni

Le polveri saranno divise in 2 porzioni:

- 3 g per studio degli elementi maggiori
- 0,5 g per studio di tracce e REE

Elementi maggiori:

- Si preparano compresse di polvere tenuta sotto 104 kg per 3 minuti.
- Misura effettuata con EDX, presso Kyushu University, Giappone (Prof. Tetsuji Onoue)
- Riproducibilità:
 - 0,5% per Mg, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe
 - 1% per Na e Mn

Tracce e REE:

- Preparato con fusione di Litio metaborato e tetraborato
- Misura effettuata con ICP-MS, presso Actlabs-Activation Laboratories Ltd
- Limite di rivelazione elementi in traccia:
 - 4 ppm Ni
 - 3 ppm Cr e Cu
 - 2 ppm elementi rimanenti

Interpretazioni dei dati

Sample	Meter fron	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ * (%)
KI32.75	-32,75	1,51	1,93	8,60	27,33	0,07	1,00	27,16	0,29	0,23	2,32
KI31.50	-31,5	2,62	2,30	12,28	41,42	0,09	1,49	14,40	0,45	0,15	3,84
KI30.80	-30,8	1,32	1,86	8,27	27,87	0,10	0,71	28,13	0,41	0,17	2,59
KI29.95	-29,95	1,40	1,96	8,07	22,98	0,06	0,66	30,96	0,25	0,21	2,79
KI29.15	-29,15	1,72	1,97	8,56	27,64	0,12	0,73	26,95	0,53	0,13	2,64
KI28.65	-28,65	0,87	2,92	11,23	33,18	0,06	0,70	19,92	0,22	0,11	5,34
KI28.05	-28,05	0,99	3,20	13,28	39,25	0,06	0,88	15,15	0,29	0,12	5,37
KI27.75	-27,75	2,14	3,26	13,10	38,18	0,12	1,02	13,78	0,78	0,15	7,10
KI27.40	-27,4	3,96	4,03	17,85	57,11	0,12	2,40	2,09	0,92	0,12	8,64
KI27.25	-27,25	3,57	3,48	16,61	57,28	0,12	2,25	5,62	0,82	0,09	6,38

S a m p l e	M e t e r	A g e (M a)	N a ₂ O (%)	M g O (%)	A l ₂ O ₃ (%)	S i O ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)
P A I 191	58,10	204,42	0,03	0,20	0,31	6,36	0,01	0,03
G N I-29*	55,7	204,67	0,10	0,94	7,05	68,63	0,07	2,24
G N I28	55,55	204,68	0,15	0,69	4,95	85,97	0,04	1,33
P G C 49*	52,85	204,96	0,15	1,71	11,82	78,35	0,08	3,52
G N I26	52,65	204,98	0,26	1,69	12,01	69,20	0,05	3,44
P A I166	52,50	204,99	0,08	0,43	1,22	45,55	0,07	0,17
P G C 48*	52,50	204,99	0,17	1,54	10,32	74,62	0,07	2,96
P G C 47*	52,30	205,01	0,13	1,47	9,99	81,57	0,07	2,74
P G C 46*	52,20	205,02	0,09	1,20	7,96	86,31	0,05	2,15
P G C 45*	51,63	205,08	0,13	1,55	10,51	81,50	0,07	2,93
P G C 44*	51,45	205,10	0,10	1,66	10,75	80,56	0,07	3,13
P A I160	50,80	205,16	0,10	0,44	1,75	28,95	0,19	0,40
P G C 43*	49,6	205,29	0,11	1,35	8,53	83,71	0,49	2,29
P G C 42*	49,2	205,33	0,14	1,17	7,45	71,34	0,06	2,19
P G C 41*	49,02	205,34	0,13	1,20	7,91	86,19	0,11	2,11
G N I22	48,90	205,36	0,24	1,56	11,24	71,20	0,04	3,11
P A I155	48,65	205,38	0,08	0,28	1,20	44,37	0,40	0,21
P G C 40*	48,2	205,43	0,14	1,73	11,87	79,93	0,08	3,17
P G C 39*	47,9	205,46	0,13	1,42	9,45	85,74	0,06	2,52
P G C 38*	47,5	205,50	0,14	1,22	8,08	87,11	0,06	2,18
G N I19B*	47,4	205,51	0,12	0,95	6,29	57,46	0,07	1,91
P G C 37*	47,2	205,53	0,15	1,35	8,90	86,54	0,06	2,37
P G C 36*	47,1	205,54	0,12	0,95	6,30	91,23	0,03	1,59
P G C 35*	47	205,55	0,16	1,23	8,26	84,57	0,32	2,08
P G C 34*	46,8	205,57	0,13	1,44	9,68	83,70	0,39	2,61
G N I19	46,80	205,57	0,20	1,30	9,08	77,96	0,16	2,53
P G C 33*	46,45	205,61	0,21	1,74	11,98	77,90	0,08	3,36
P G C 32*	46,3	205,62	0,15	1,23	8,85	86,75	0,05	2,19
P G C 31*	46,1	205,64	0,17	0,92	6,21	91,90	0,03	1,53
P G C 30*	45,8	205,67	0,18	1,37	9,31	85,59	0,06	2,40
G N I16	45,80	205,67	0,19	1,03	6,71	83,25	0,02	1,77
P G C 29*	45,6	205,69	0,18	1,30	8,77	85,04	0,07	2,25
P G C 28*	45,4	205,71	0,17	1,14	7,74	89,19	0,06	1,96
P G C 27*	45,3	205,72	0,15	1,08	7,28	90,38	0,06	1,86

Interpretazione dei dati

Proxy utilizzati:

Proxy per la **paleoproduttività**:

- **BaEF** = $(\text{Ba}_{\text{sample}}/\text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Ba}_{\text{UCC}}/\text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26)$.

Un **aumento del Ba** indica un **aumento della produttività biogenica**. Il Ba si forma dal rilascio di elementi fecali. (Calvert e Pederson, 2007)

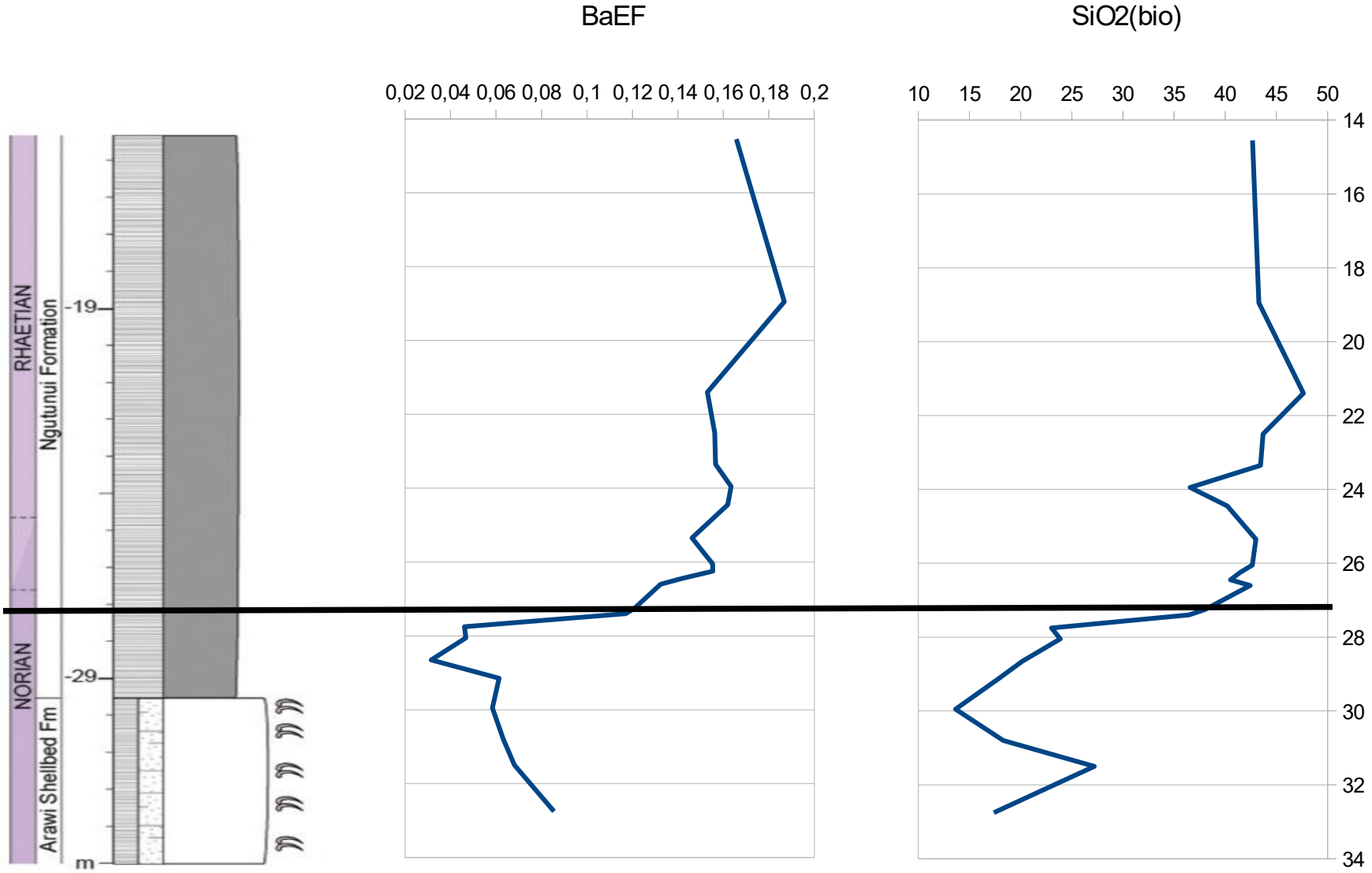
- **SiO_{2(bio)}** = $\text{SiO}_{2(\text{total})} - \text{Al}/27 * 2 * 60,1$.

Questa equazione sottrae una frazione stimata argilla-SiO₂ da quella totale. Quello che rimane è la silice biogenica. Un **aumento della silice biogenica** potrebbe indicare un **aumento della produttività**. (Casacci et al., 2016)

Per fare **EF** (**E**nrichment **F**actor) di ogni elemento è stato utilizzato Al poiché ha concentrazione simile in tutti i tipi di roccia. Questa proprietà conservativa è utile per il confronto e lo studio dell'arricchimento degli elementi. (Calvert e Pederson, 2007) Viene quindi confrontato con concentrazioni medie di alluminio della Upper Continental Crust (UCC).

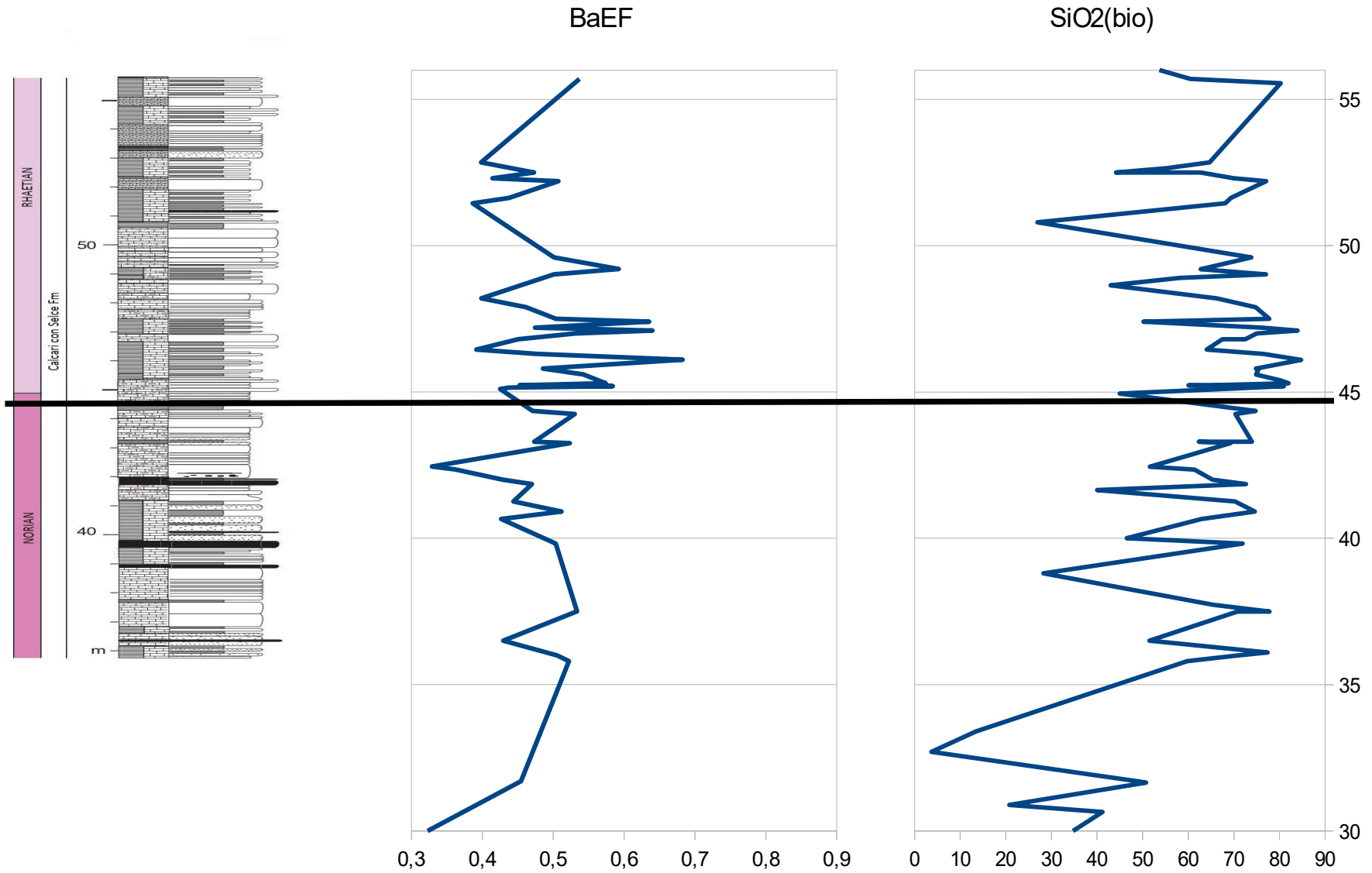
Kiritehere

Paleoproductività



Pignola-Abriola

Paleoproduttività



Interpretazione dati

Proxy utilizzati per condizioni **Redox**:

- **MnEF** = $(\text{Mn}_{\text{sample}} * 0,77 / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Mn}_{\text{UCC}} * 0,77 / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26)$.

Questo elemento è **insolubile ed aumenta quando il bacino è ossigenato**. In condizioni di anossia è invece solubile (es. Mn^{2+} o MnCl^+). (Takahashi et al., 2014)

- **VEF** = $(V_{\text{sample}} / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (V_{\text{UCC}} / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26)$.

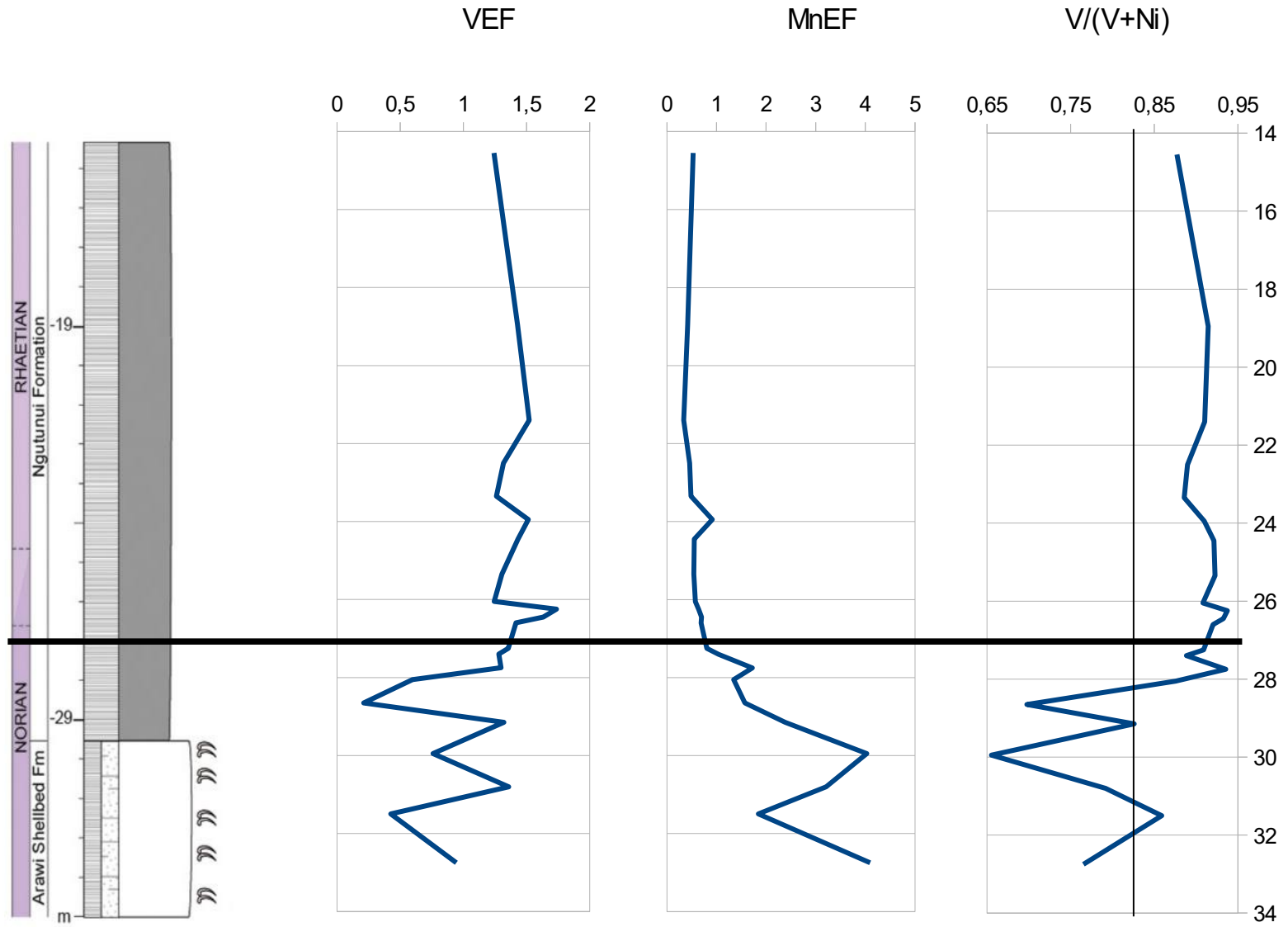
Questo elemento diventa da solubile ad insolubile al diminuire del contenuto dell'ossigeno nelle acque, quindi **si concentra** passando da condizioni di ossigenazione a **condizioni anossiche**. (Takahashi et al., 2014)

- **V/(V+Ni)**: V e Ni si trovano in materia organica, conservate sotto **condizioni anossiche**. (Wignall et al. 2007)

Questo rapporto per valori $> 0,84$ rappresenta ambiente euxinico, $0,54-0,82$ per ambienti anossici, $0,46-0,60$ per ambiente disossico. (Rimmer et al., 2004)

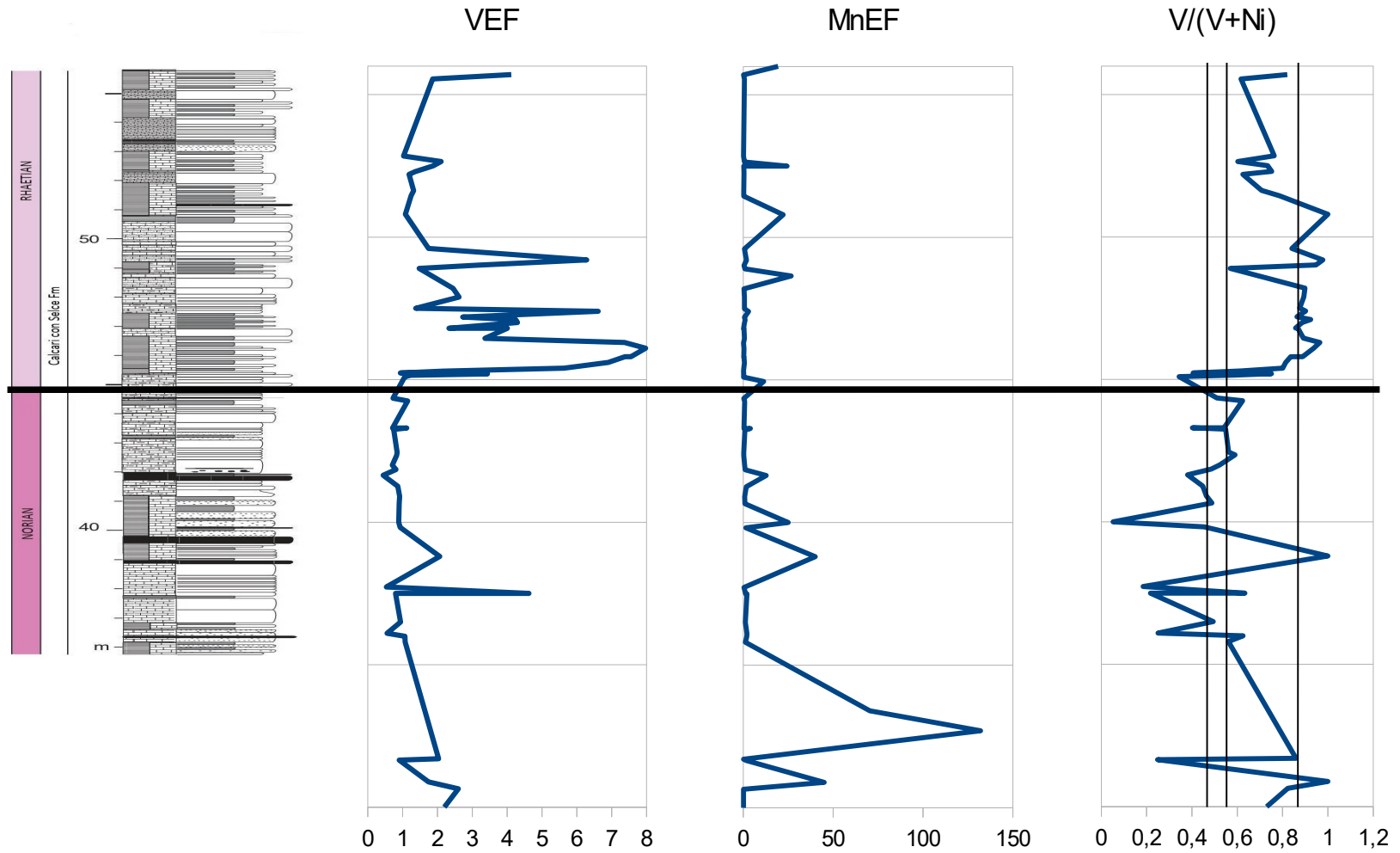
Kiritehere

Condizioni redox



Pignola-Abriola

Condizioni Redox



Interpretazione dati

Proxy utilizzati per condizioni **Redox**:

- **CrEF** = $(Cr_{\text{sample}}/Al_{\text{sample}} * 0,26)/(Cr_{\text{UCC}}/Al_{\text{UCC}} * 0,26)$.

Come il V **in condizioni anossiche si trova insolubile.**

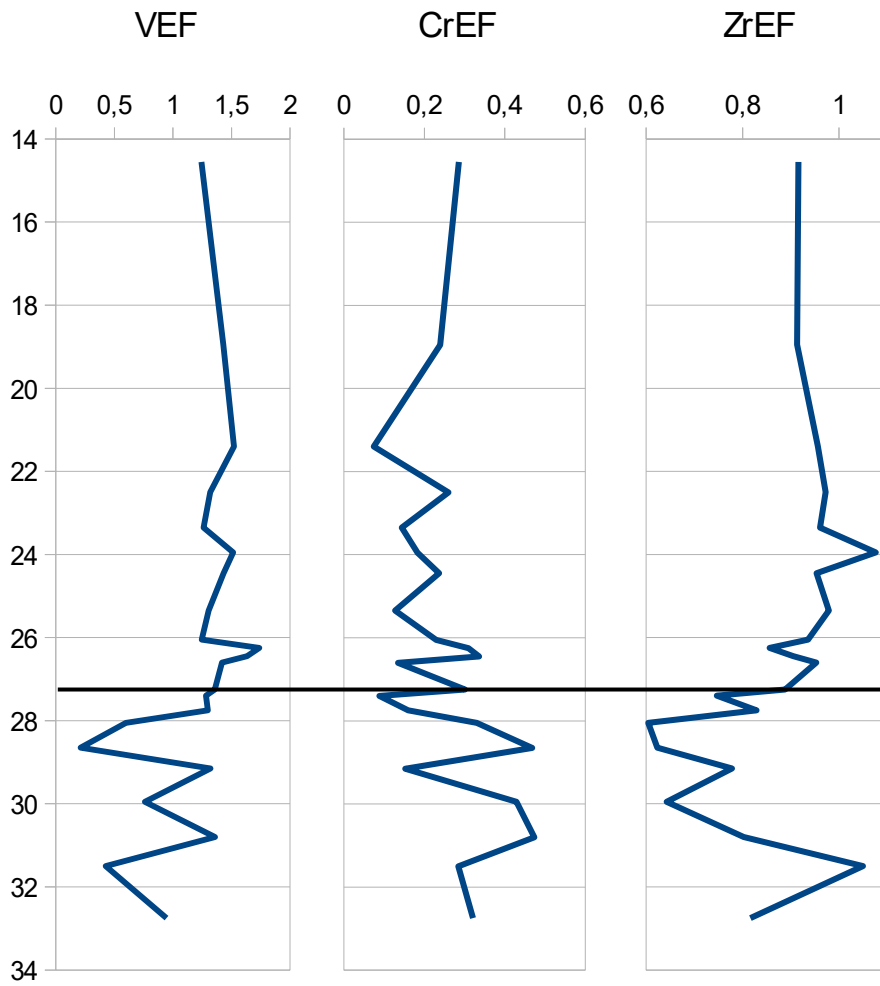
!!! Il Cr può essere anche trasportato da sedimenti come materiale clastico di elementi terrestri !!! (Takahashi et al. 2014)

Proxy per il **weathering**:

- **ZrEF** = $(Zr_{\text{sample}}/Al_{\text{sample}} * 0,26)/(Zr_{\text{UCC}}/Al_{\text{UCC}} * 0,26)$.

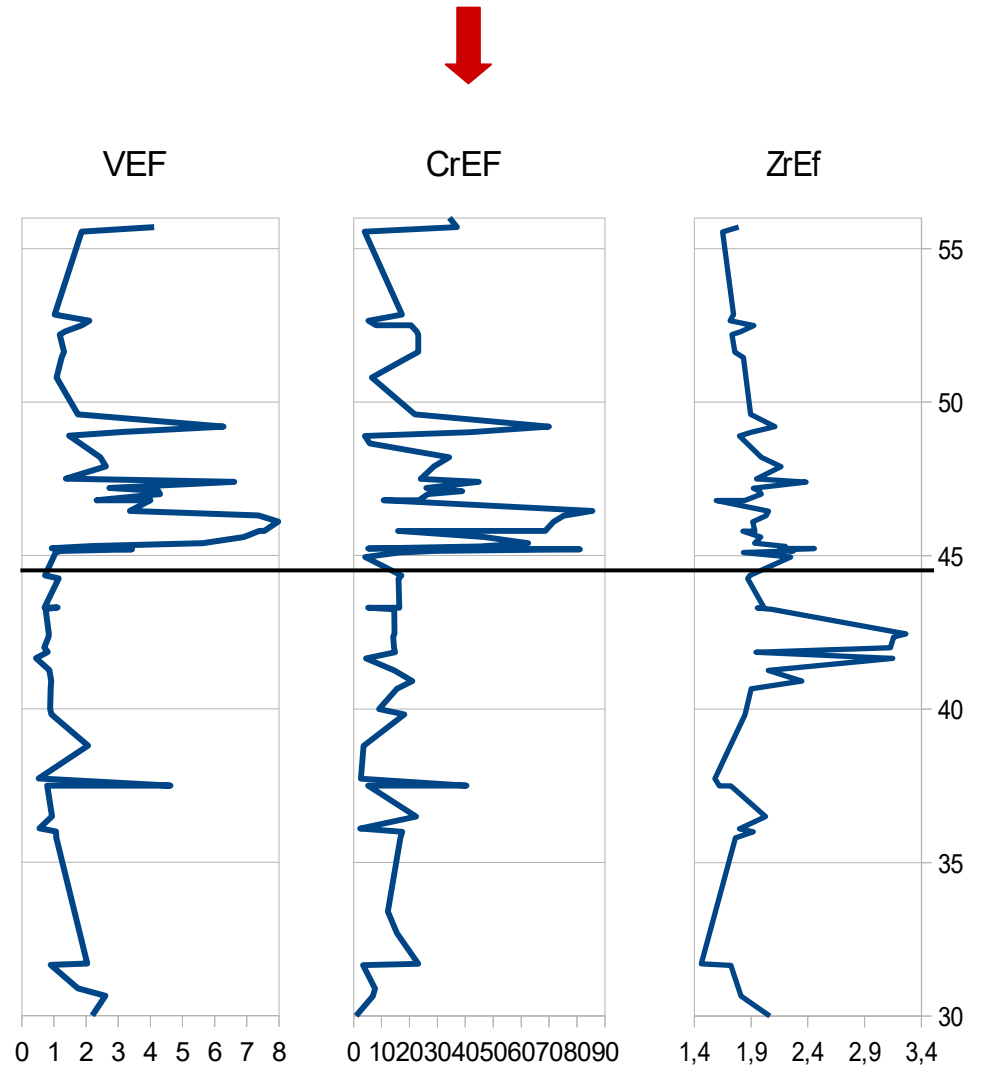
Lo zirconio si presenta nei sedimenti quasi esclusivamente nello zirconio ($ZrSiO_4$) il quale ha **durezza elevata** ed è resistente al weathering, dunque si **accumula nei sedimenti.** (Calvert e Pederson 2007)

Interpretazione dati

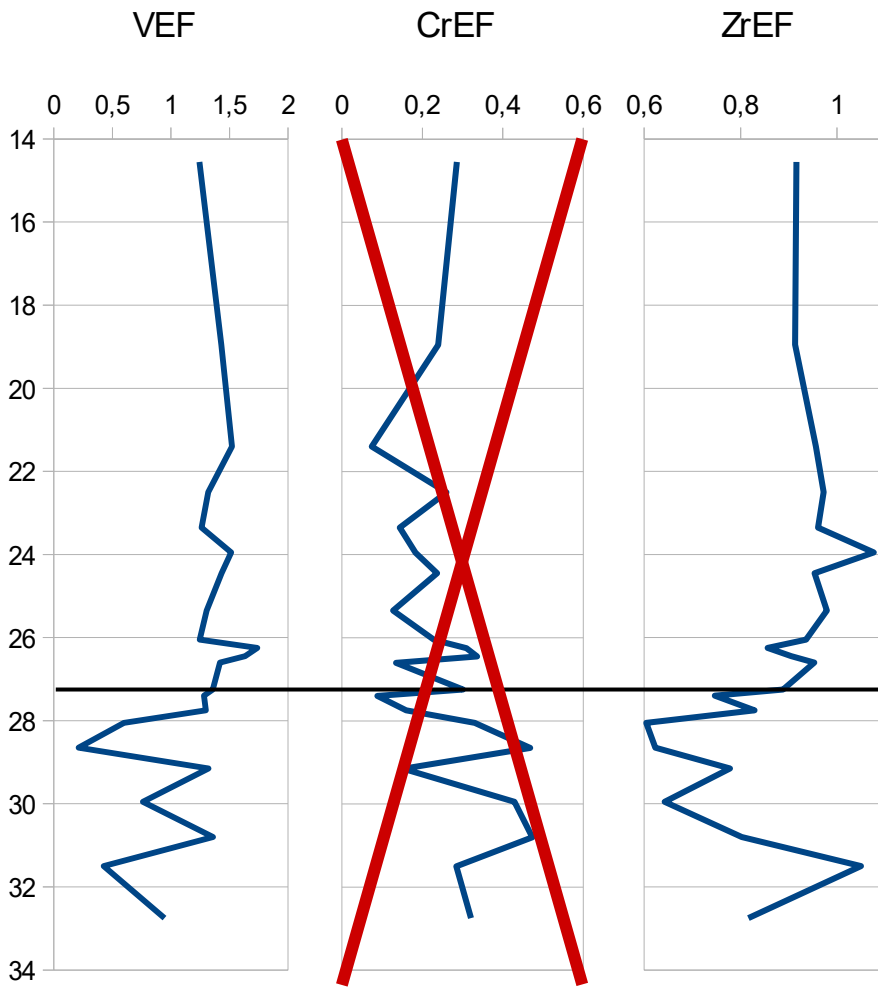


Kiritehere section

Pignola-Abriola section

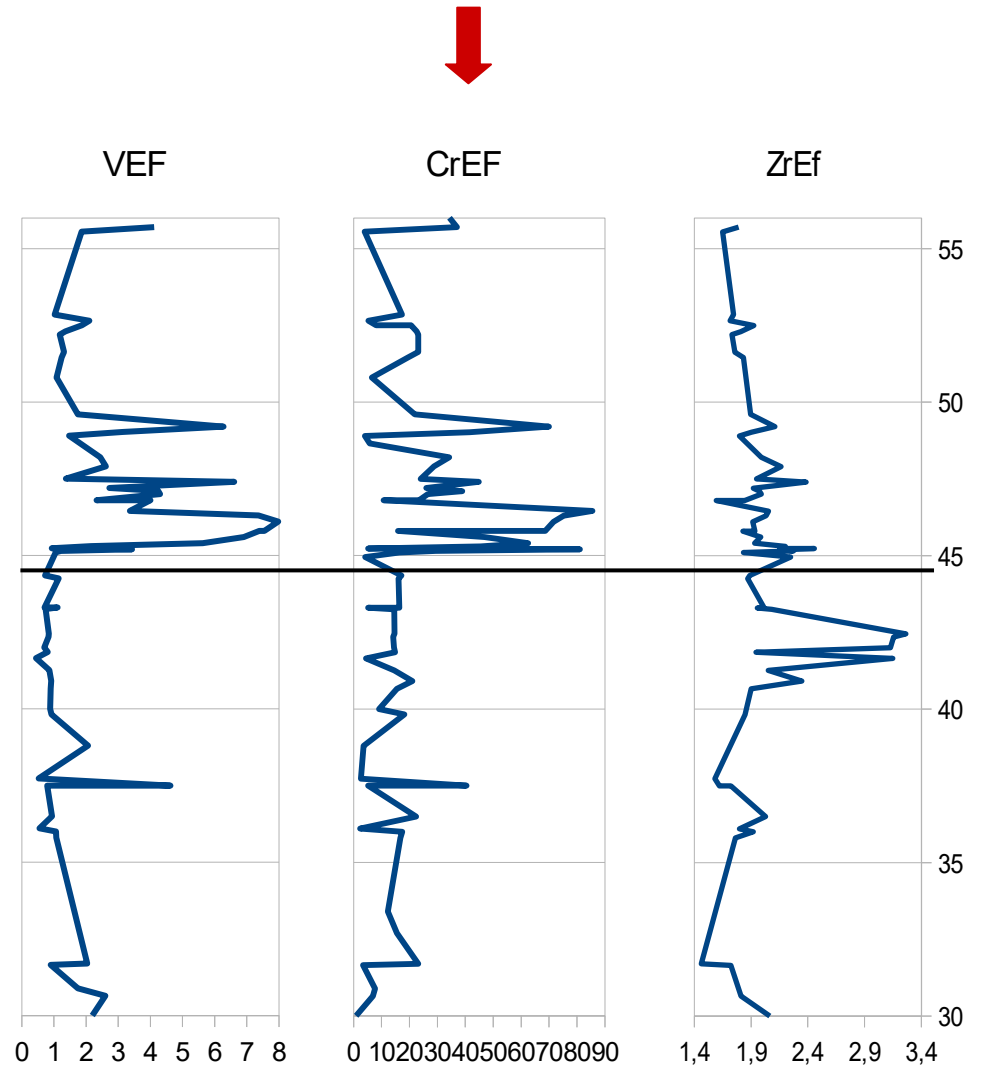


Interpretazione dati



Kiritehere section

Pignola-Abriola section



0 1 2 3 4 5 6 7 8

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90

1,4 1,9 2,4 2,9 3,4

Interpretazione dati

- **MoEF** = $(\text{Mo}_{\text{sample}}/\text{Al}_{\text{sample}} * 0,26)/(\text{Mo}_{\text{UCC}}/\text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26)$.

Mo è presente nell' acqua di mare come MoO_4^{2-} , rilasciato dalla materia organica durante il decadimento. In condizioni di **ambiente anossico/euxinico** ricco in H_2S abbiamo **arricchimento** di Mo. (Takahashi et al. 2014)

- **UEF** = $(\text{U}_{\text{sample}}/\text{Al}_{\text{sample}} * 0,26)/(\text{U}_{\text{UCC}}/\text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26)$.

In condizioni di ossigenazione è solubile mentre è **insolubile in condizioni riducenti**. (Takahashi et al. 2014)

- **MoEF/UEF: Arricchimento di Mo e U cresce in modo simile. L'aumento di Mo e U indica condizioni sempre meno ossigenate.**

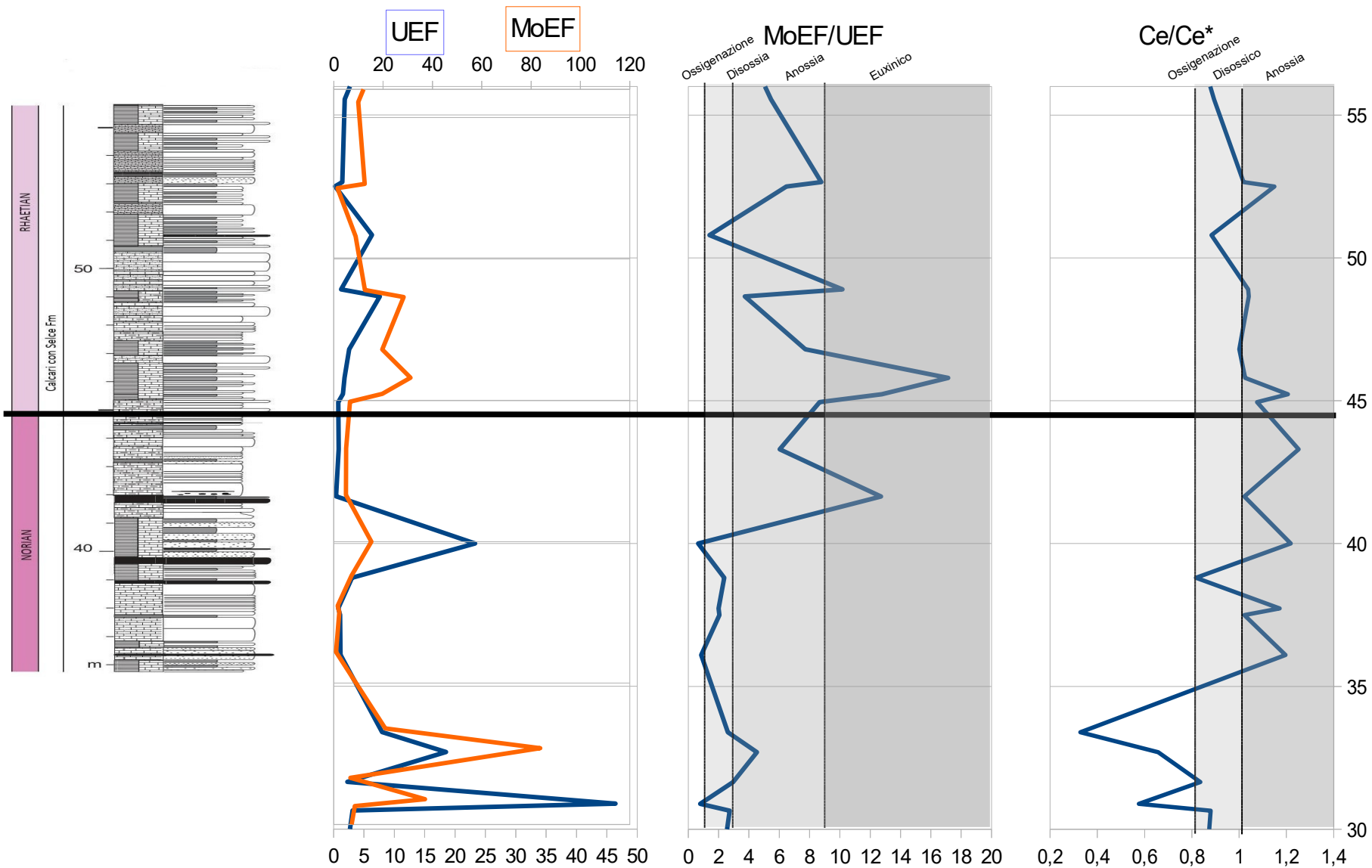
Se il rapporto è < di 1 ci sono condizioni ossigenate, se è tra 1 e 3 ci sono condizioni a bassa ossigenazione, da 3 a 9 condizioni anossiche, > 9 ambiente euxinico. (Takahashi et al. 2014).

- **Ce/Ce*** = $2 * \text{CeEF}/(\text{La} + \text{Pr})$.

In ambienti anossici Ce/Ce* aumenta. I valori di Ce/Ce* vanno da 0,2 a 0,6 in condizioni ossigenate, mentre valori superiori ad 1 per ambienti anossici. (Casacci et al., 2016; Takahashi et al., 2014)

Pignola-Abriola

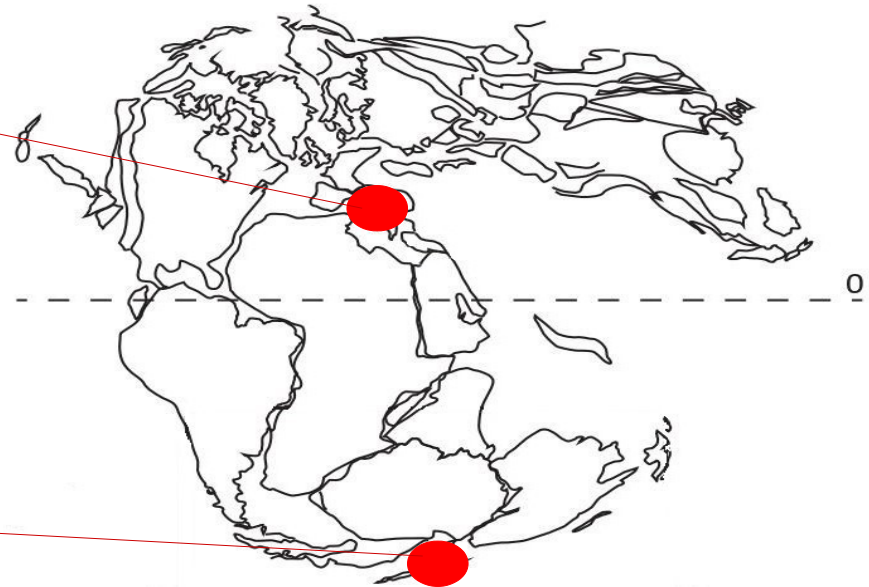
Condizioni redox



Conclusioni

- La paleoproduttività aumenta in entrambe le sezioni, ma apparentemente è influenzata localmente, poiché aumenta in momenti differenti
- Si evince che in entrambe le sezioni, anche se in ambienti differenti, ci sono condizioni di bassa ossigenazione e di anossia
- Potrebbe essere un evento di anossia globale

Pignola-Abriola



Kiritehere

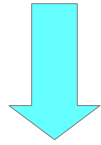
Bibliografia

- Calvert e Pedersen, 2007. Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in marine sediments: Interpretation and Application.
- Casacci et al., 2016. Carbonate-to-biosilica transition at the Norian-Rhaetian boundary controlled by rift-related subsidence in the western Tethyan Lagonegro Basin (southern Italy).
- Rigo et al., 2016. The Pignola-Abriola section(southern Apennines, Italy): new GSSP candidate for the base of the Rhaetian Stage.
- Rigo et al., 2020. The Late Triassic Extinction at the Norian/Rhaetian boundary: Biotic evidence and geochemical signature.
- Rimmer et al., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian-Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA).
- Takahashi et al., 2014. Bioessential element-depleted ocean following the euxinic maximum of the end-Permian mass extinction.
- Wignall et al., 2007. The end Triassic mass extinction record of Williston Lake, British Columbia.

Grazie per l'attenzione

Condizioni ambientali

Ossigenazione



>2 ml/L O₂

Disossia



0,2-2 ml/L O₂

Anossia



0-0,2 ml/L O₂

Euxinia



0 ml/L O₂;
>0 ml/L H₂S

Proxy per la **paleoproduttività**:

$$\text{BaEF} = (\text{Ba}_{\text{sample}} / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Ba}_{\text{UCC}} / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

Un aumento del Ba indica un aumento della produttività biogenica. Il Ba si trova nei cristalli di barite (BaSO_4) i quali cristallizzano dal rilascio del bario da elementi fecali.

$$\text{SiO}_{2(\text{bio})} = \text{SiO}_{2(\text{total})} - \text{Al} / 27 * 2 * 60,1.$$

27 e 60,1 sono le masse atomiche di Al e SiO_2 e 2 è un fattore di conversione molare per i minerali dell'argilla TOT. Questa equazione sottrae una frazione stimata argilla- SiO_2 da quella totale. Quello che rimane è la silice biogenica. Un aumento della silice biogenica potrebbe indicare un aumento della produttività.

Proxy per il **weathering**:

$$\text{ZrEF} = (\text{Zr}_{\text{sample}} / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Zr}_{\text{UCC}} / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

Questo proxy serve per lo studio del weathering. Lo zirconio si presenta nei sedimenti quasi esclusivamente nello zircone (ZrSiO_4) il quale ha durezza elevata ed è resistente al weathering, dunque si accumula nei sedimenti.

Grazie al suo peso specifico viene trasportato da sabbia medio-fine.

Proxy utilizzati per condizioni **Redox**:

$$\mathbf{MnEF} = (\text{Mn}_{\text{sample}} * 0,77 / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Mn}_{\text{UCC}} * 0,77 / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

Questo elemento aumenta quando siamo in condizioni di ossigenazione poiché è insolubile con O_2 . Mn è sotto forma di Mn(III) o Mn(IV) che forma idrossidi o ossidi (come MnO_2) che si depositano e sono insolubili. In condizioni di anossia Mn è sotto forma di Mn(II) e forma cationi solubili (es. Mn^{2+} o MnCl^+).

$$\mathbf{VEF} = (\text{V}_{\text{sample}} / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{V}_{\text{UCC}} / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

Questo elemento ha due comportamenti diversi in base alle condizioni di riduzione. In condizioni di ossigenazione l'elemento forma specie ioniche solubili (es. HVO_4^{2-} , H_2VO_4^-), quando le acque passano a leggermente riducenti V diventa V(IV) e forma ioni (VO^{2+}), e specie idrossiliche correlate (es. $\text{VO}(\text{OH})_3^-$) o idrossidi correlati. In condizioni fortemente riducenti il Vanadio diventa V(III) precipitando come ossido solido (V_2O_3) o idrossido ($\text{V}(\text{OH})_3$). Dunque è un indicatore utile allo studio delle condizioni di anossia e dell'aumento della riduzione.

$$\mathbf{CrEF} = (\text{Cr}_{\text{sample}} / \text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Cr}_{\text{UCC}} / \text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

In condizioni di ossigenazione Cr si trova come Cr(IV) nell'anione CrO_4^{2-} solubile, in condizioni anossiche si trova invece sotto forma di $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ che può precipitare ed essere insolubile. Il Cr può essere anche trasportato da sedimenti come materiale clastico di elementi terrestri.

$$\mathbf{MoEF} = (\text{Mo}_{\text{sample}}/\text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{Mo}_{\text{UCC}}/\text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

Mo è presente nell' acqua di mare come MoO_4^{2-} , rilasciato durante il decadimento, ridotto a Mo(V) (es. MoO^{2+}) o Mo(IV) (es. $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$). In condizioni di ambiente euxinico ricche in H_2S c'è arricchimento di Mo che viene assorbito più velocemente da H_2S nella colonna d'acqua, abbiamo quindi arricchimento per condizioni con basso O_2 ed elevato H_2S .

$$\mathbf{UEF} = (\text{U}_{\text{sample}}/\text{Al}_{\text{sample}} * 0,26) / (\text{U}_{\text{UCC}}/\text{Al}_{\text{UCC}} * 0,26).$$

In condizioni riducenti U(VI) che è solubile diventa U(IV) insolubile.

MoEF/UEF: con rapporto possiamo vedere se cambiano le condizioni poiché generalmente l'arricchimento di Mo e U cresce in modo simile, quando c'è aumento di Mo, abbiamo la presenza di ambienti euxinici.

Se il rapporto è < di 1 abbiamo condizioni ossigenate, se è tra 1 e 3 abbiamo condizione a bassa ossigenazione, superiore a tre ambiente anossico.

Ce/Ce* = 2 * Ce / (La + Pr): In ambienti ossigenati Ce^{4+} è separato rispetto a i cationi 3+ delle altre REE mentre Ce^{3+} non si separa. I valori di Ce/Ce* vanno da 0,2 a 0,6 in condizioni ossigenate, mentre valori superiori ad 1 per ambienti anossici.

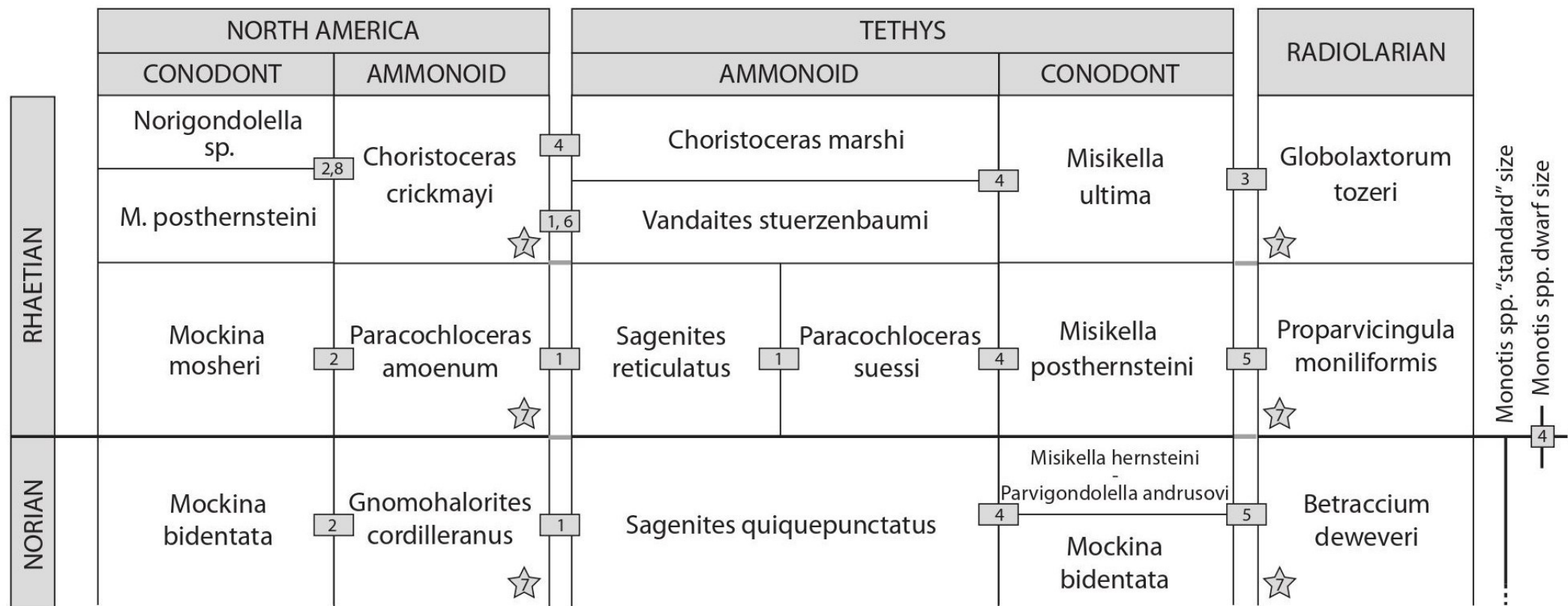


Fig. 8. Biostratigraphical correlation scheme around the NRB. References are 1. Dagys & Dagys (1994); 2. Orchard (1991); 3. Pálffy *et al.* (2007); 4. McRoberts *et al.* (2008); 5. Giordano *et al.* (2010); 6. Whiteside & Ward (2011); 7. Carter (1993); 8. Orchard *et al.* (2007).