

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze Direttore Prof. ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN SCIENZE GEOLOGICHE

L'inizio del vulcanismo CAMP e il limite T-J:
evidenze mineralogiche, isotopiche e palinologiche registrate nella sequenza sedimentaria di Oued Lahr (Marocco)

Relatore: Prof. Andrea Marzoli Correlatore: Dott. Jacopo Dal Corso

Laureando: Cristiano Camatel

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Indice

Capitolo 1 Introduzione	5
Capitolo 2 Metodi	11
2.1 XRD	11
2.2 Isotopi stabili del carbonio organico	12
2.3 Palinologia	13
Capitolo 3 Attività di laboratorio	15
Capitolo 4 Risultati	17
4.1 XRD	17
4.2 Isotopi stabili del carbonio organico	20
4.3 Palinologia	22
Capitolo 5 Conclusioni	25
Bibliografia	27
Ringraziamenti	30

Capitolo 1 Introduzione

La Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) è l'insieme dei fenomeni intrusivi ed eruttivi che nell'Era Mesozoica portarono alla rottura della Pangea e all'apertura dell'oceano Atlantico Centrale. Dicchi, sills e colate di lava tholeiitica sono localizzabili in Europa, Africa ed America meridionale e settentrionale (Fig.1) in un'area totale che supera i 7 Milioni di km² (Marzoli *et al.*, 2004). Il volume della CAMP affiorante è stimato attorno a 1*10⁶ Km³ questo perché, data

la vasta estensione areale degli affioramenti, gran parte dei basalti sono stati erosi dopo la loro messa in posto (Marzoli et al., 2004). I basalti CAMP dell'Africa occidentale hanno composizione simile a quelli del Brasile e del Nord America e possono essere inseriti in un intervallo che varia da basalti ad andesiti-basaltiche. Chimicamente sono presenti bassi contenuti in ossidi di titanio (TiO₂) inferiori al 2% in peso; arricchimenti di Lantanidi leggeri rispetto a Lantanidi pesanti ed anomalie negative di Nb normalizzato rispetto al mantello e relativo a K e La (Marzoli et al., 1999) Per datare la CAMP sono stati usati

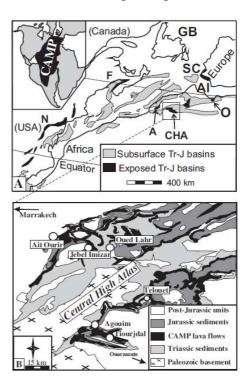


Fig.1: Localizzazione geografica della CAMP.

diversi metodi radioisotopici; considerando il valore recentemente determinato per la costante di decadimento del 40 K (Renne et al., 2010) l'età media dei basalti CAMP è di di 201 ± 2.4 Ma (Marzoli et al., 2011).

Il lavoro svolto in questa tesi interessa successioni della CAMP del Marocco. In Africa essa è localizzata a nord-ovest, ed è visibile in Algeria, Mauritania, Mali, Burkina Faso, Guinea, Sierra Leone, Liberia e Costa D'Avorio. La porzione di CAMP presente in Marocco si trova esposta principalmente in quattro regioni:

l'Alto Atlante, il Medio Atlante, il Bacino di Argana e il bacino di Oujda. In questa regione fenomeni di estensione crostale iniziarono dal Triassico Superiore e continuarono fino all'inizio del Giurassico. Le sequenze di colate di lava meglio preservate e più complete sono visibili nella zona dell'Alto Atlante, le quali possono raggiungere spessori massimi di 300 m ed essere composte da circa 30 colate (Marzoli *et al.*, 2004).

Molti studi sono stati fatti sulla possibilità di imputare all'eruzione della CAMP l'estinzione di massa avvenuta al il limite Triassico-Giurassico (Tr-J), uno dei cinque più importanti eventi di estinzione di massa globale che hanno interessato il Fanerozoico assieme a quella tra Ordoviciano-Siluriano, tardo Devoniano, Permiano-Triassico, Cretaceo-Terziario. L'estinzione T-J causò la scomparsa del 53% dei generi marini e del 22% delle famiglie (Sepkoski, 1996). Inoltre numerosi organismi marini (radiolari, ammonoidi, nano fossili calcarei, bivalvi, conodonti e coralli) assieme ad organismi terresti (vertebrati e piante) subirono una progressiva riduzione nella loro diversità (Hallam,2002; Tanner *et al.*, 2004). Attualmente dalla comunità scientifica questo limite coincide con la base del Giurassico (Hettangiano) e definito con la prima comparsa (First Occurrence, Fo) dell'ammonite *Psiloceras Spelae Tirolicum* (Von Hillebrandt *et al.*, 2008). Le cause ed i meccanismi di questa enorme crisi della biosfera sono attualmente molto dibattute e riconducibili a due ipotesi: impatto meteorico (Olsen et al., 2002 a, b) o eruzione della CAMP (Tanner et al., 2004).

Nella zona in esame in Marocco, nel Bacino dell'Argana, e nella Catena dell'Alto Atlante sono presenti le prime colate attualmente preservate della CAMP. Al di sotto dei basalti si trovano successioni molto estese di red beds continentali Triassici, rappresentati da circa 1500 metri di depositi alluvionali, eolici, fluviali e di playa. Localmente circa 100 metri nel Bacino di Argana e 300 metri in Alto Atlante di colata basaltica coprono i red beds ed a loro volta sono sovrapposti da successioni di red beds e limestones. I Red Beds sono depositi continentali, molto diffusi e caratteristici del Triassico, composti da arenarie, siltiti e argille; si sono formati in condizioni di clima arido e associati a depositi evaporitici. Il loro colore è il risultato dell'ossidazione dell'ematite (ossido ferrico) contenuta nella tessitura

delle rocce. Studiando la ritmicità di deposizione dei sedimenti indotta dai parametri orbitali terrestri, quali l'obliquità, precessione e l'eccentricità, Deenen *et al.* (2010) hanno potuto calcolare che i sedimenti pre-vulcanici si sono deposti con un tasso di sedimentazione di 6±1 (cm/migliaia di anni). L'analisi paleomagnetica (Deenen *et al.*, 2010), indica che nella successione di Argana è presente un breve intervallo di inversione di polarità di circa 25000 di anni (E23r) che può essere correlato con le successioni del Bacino di Newark (USA).

Nei red beds che precedono stratigraficamente le prime colate della CAMP sono presenti escursioni nel $\delta^{13}C_{organico}$. Analizzando le curve del $\delta^{13}C$ in diverse

sezioni, è possibile individuare uno stesso trend evolutivo, che consiste in un mantenimento dei valori di δ^{13} C tra il -23‰ ed il -21‰ con shift isotopici negativi di 5‰ e 3‰ nelle vicinanze della base delle colate basaltiche (Deenen *et al.*, 2010).

La zona campionata per questo studio si trova a Oued Lahr, nella Catena dell'Alto Atlante marocchino. In questa località è stata misurata una sezione di circa 270 cm di argille e siltiti nere, grigio-scure e rosse affioranti immediatamente al di sotto di una breccia piroclastica di 40 cm e della prima colata di basalti CAMP (Fig.2). Questa colata viene denominata Lower Basalt, perché in base alle caratteristiche geochimiche i basalti CAMP si possono separare in 4 unità: Lower Basalts, Intermediate

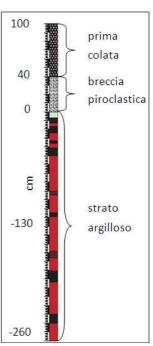


Fig.2: Sezione Oued Lahr.

Basalts, Upper Basalts e Recurrent Basalts (Marzoli et al., 2004).

L'analisi palinologica dei sedimenti alla base delle colate vincola l'età di inizio del fenomeno magmatico al Triassico Superiore; l'assenza di hardground e hiatus deposizionale avvalora la possibilità di poter usare tali sedimenti per le finalità cronologiche. L'analisi palinologica indica la presenza di abbondanti concentrazioni di *Patinasporites densus*, *Corollina murphyae*, *Gliscopollis meyeriana* e *Classopollis torosus*, in associazione con altri sporomorfi come *Parvisaccites triassicus*, *Ephedra chinleana*, *Araucariacites australis* e

Triadispora, Calamospora mesozoica. Questo insieme di pollini indica un'età di Tardo Triassico: Norico e Retico (Warrington, 1996).

La datazione 40 Ar/ 39 Ar indica la breve durata del vulcanismo della CAMP ed un sincronismo con il limite Tr-J; le analisi svolte su separati di plagioclasi sulle unità basaltiche, hanno dato valori dai 201.0 \pm 2.4 Ma fino 198.0 \pm 0.8 Ma (Marzoli *et al.*, 2004).

I basalti marocchini mostrano una chiara evoluzione geochimica nel tempo: ricchezza nei tenori in SiO₂ e TiO₂ dei Lower Basalts, la bassa presenza di SiO₂ e TiO₂ nei Upper Basalts, mentre i Recurrent Basalts sono caratterizzati da alti tenori in TiO₂ e bassi contenuti in SiO₂. Inoltre confrontando le varie unità dalla Lower alla Recurrent, si osserva una progressiva diminuzione degli elementi incompatibili (Rb, Ba, Sr, Nb) ed un aumento del rapporto dei Lantanidi (Marzoli *et al.*, 2004). Questi parametri possono indicare che il basalto di ogni singola unità deriva da un distinto magma proveniente dal mantello.

Analizzando campioni di colate prossime alla base della CAMP ed a contatto con i sedimenti argillosi, è possibile notare come essi non abbiano subito weathering (Dekayir, 2000; Dekayir et al., 2002). Tuttavia sono stati studiati i fenomeni di alterazione in basalti Lower del Medio Atlante (Dekayir et al., 2005). Questi sono caratterizzati da numerose fratture riempite da materiale fine di natura carbonatica, argillosa, quarzifera oppure contenente ematite. L'alterazione del plagioclasio, augite ed olivina, assieme al vetro genera fillosilicati come saponite, corrensite, clorite e talco (Dekayir, et al., 2005). La saponite è un minerale argilloso prodotto dall'alterazione primaria di olivina, pirosseno ed in parte plagioclasio. Secondo il sistema geotermale di Reukjanes la saponite ha un campo di stabilità fino a 200°C (Tömasson & Krismannsdottir, 1972). La corrensite è frutto non solo del chimismo della mineralizzazione primaria ma è influenzata anche dalla presenza dei fluidi di infiltrazione. Queste premesse indicano che il grado di alterazione è relazionato a due fattori: la temperatura e la permeabilità della roccia (Frey & Robinson, 1999; Honnorez, 1981). La presenza di particolari fillosilicati triottaedrici ossia saponite, corrensite e clorite indica che il sistema ha raggiunto e mantenuto per molto tempo un equilibrio stabile, attraverso processi di dissoluzione e cristallizzazione in ambiente idrotermale (Shau & Peacor, 1992; Tömasson & Krismannsdottir, 1972).

Parte dello studio utilizza dati relativi al Carbonio ed alle sue variazioni nel tempo. Il carbonio in natura è presente in due isotopi stabili, ¹²C e ¹³C, ed il radioisotopo ¹⁴C. La loro abbondanza sulla Terra è rispettivamente del 98.9%, 1.1% ed inferiore allo 0.1%. La quantità di carbonio presente nei diversi reservoirs è espressa in Gt (10¹⁵ grammi): sono presenti in atmosfera preindustriale 600 Gt di CO₂, nell'oceano superficiale 1000 Gt, nell'oceano profondo 38000 Gt. Sotto forma di materia organica nei suoli si hanno 1560 Gt mentre come carbone ed idrocarburi 20 milioni di tonnellate. 66 milioni di tonnellate sono contenute nella materia inorganica, come sedimenti e rocce. In natura il carbonio può essere stoccato anche nel fondo degli oceani come clatrato. Le proprietà dei vari isotopi di uno stesso elemento sono molto simili ma non identiche. Molto importante per i nostri studi è il processo di frazionamento isotopico, ossia la "separazione" dei diversi isotopi di uno stesso elemento durante processi chimici, biologici e fisici; questo processo determina una differenza nelle concentrazioni relative finali dei vari isotopi. Piante ed animali frazionano gli isotopi del C durante la sua assimilazione. In generale i composti organici sono sempre arricchiti nel ¹²C rispetto al reservoir da cui è stato preso il C inorganico utilizzato per la loro biosintesi. Questo accade perché l'isotopo leggero costituisce legami più deboli e reagisce meglio dell'isotopo pesante nei processi biochimici. Il frazionamento principale avviene nella fotosintesi, quindi durante gli stadi più bassi della catena alimentare. Le piante a seconda del tipo di enzimi che impiegano per la fotosintesi hanno un frazionamento isotopico diverso. Le piante C3 sono il 90% del totale, usano in prevalenza il ¹²C nei loro processi foto sintetici, per questo motivo hanno valori molto bassi di ¹³C/¹²C. Le piante C4 sono erbe di regioni calde, mais, canna da zucchero, usano in prevalenza il ¹³C nella fotosintesi, quindi sono relativamente arricchite nell'isotopo pesante. L'analisi isotopica del C organico è spesso preferibile a quella del C inorganico poiché i carbonati possono aver subito dei processi diagenetici che hanno modificato il rapporto originale. Inoltre la loro firma isotopica può essere difficile da interpretare in dipendenza degli ambienti deposizionali in cui il carbonato è precipitato. Il C organico quindi ci fornisce uno strumento indiretto per ricostruire la composizione isotopica della sorgente inorganica, cioè dell'atmosfera o delle acque marine, e le sue variazioni nel tempo.

Capitolo 2 Metodi

2.1 **XRD**

Il primo dei metodi usati nello studio è la difrattometria a raggi X (XRD) delle polveri. Questo sistema è un'applicazione sperimentale dell'utilizzo dei raggi X allo studio delle proprietà dei minerali. Infatti si tratta della più comune apparecchiatura utilizzata per la determinazione di uno spettro di polveri il cui principio di funzionamento si basa sull'applicazione della legge di Bragg. Essa permette di assumere che i raggi X incidenti siano riflessi con un angolo di incidenza uguale a quello di riflessione da parte di piani paralleli di atomi. La geometria del fenomeno richiede che la differenza di cammino tra raggi riflessi

specularmente da due piani sia 2dsinθ, quando questa differenza risulta essere un numero intero di lunghezze d'onda si osserva interferenza costruttiva (Fig.3). Con d si indica la distanza dei

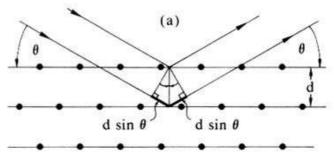


Fig.3 Schema di diffrazione.

piani reticolari, θ l'angolo compreso tra il fascio di raggi X incidenti e il piano reticolare, λ la lunghezza d'onda dei raggi X monocromatici che è compresa tra 0,1 e 10Å ed è dello stesso ordine di grandezza delle distanze atomiche entro la materia. Un di raggi X paralleli e fascio monocromatici (con λ definita) incide sul campione. Le polveri microcristalline avendo un

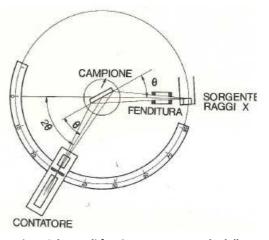


Fig.4: Schema di funzionamento metodo delle polveri.

orientamento casuale dei singoli grani hanno una parte di esse che è sempre, per ragioni statistiche, in grado di diffrangere secondo l'equazione di Bragg per ciascuna famiglia di piani. Le radiazioni diffratte dal campione sono raccolte da un rilevatore che le trasforma in impulsi elettrici, i quali sono poi amplificati e inviati ad un computer che ne consente l'elaborazione (Fig.4).

2.2 Isotopi stabili del carbonio organico

Il secondo dei metodi usati nello studio è l'analisi degli isotopi stabili del carbonio organico. La capsula contenente il campione preparato secondo la procedura standard internazionale, è stato inviata al Research Laboratory for Archaeology

and the History of Art (University of Oxford). Nell'analisi è stato usato un analizzatore elementare Carlo Erba NA 1108, accoppiato ad uno spettrometro di massa SERCON Geo 20/20. Il campione è introdotto in una camera a vuoto mediante un opportuno sistema di inserimento (Fig.5). Viene quindi

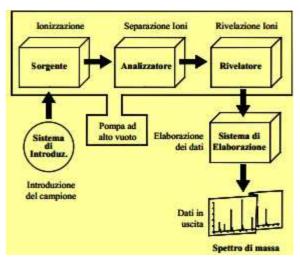


Fig.5: Schema a blocchi di uno spettrometro di massa.

evaporato o sublimato in fase gassosa, in genere mediante riscaldamento e trasportato attraverso un flusso continuo di gas He a 100ml al minuto. Per ottenere lo spettro di massa di un singolo composto presente in una miscela, i vari componenti devono essere separati prima dell'analisi mediante spettrometria di massa. Gli ioni prodotti, che si trovano in fase gassosa, sono separati nell'analizzatore sulla base del loro rapporto massa/carica (m/z), e sono raccolti da un rivelatore. Nel rivelatore essi generano un segnale elettrico proporzionale al

numero di ioni presenti. Il sistema di elaborazione dati registra questi segnali elettrici in funzione del rapporto m/z e li converte in uno spettro di massa. Il laboratorio utilizza regolarmente l'alanina come standard di controllo e lo confronta con lo standard internazionale IAEA-CH-6 e IAEA-CH-7; infine il dato viene ricavato tenendo in considerazione il rapporto isotopico risultante dal VPDB (Vienna PeeDee Belemnite).

2.3 Palinologia

Il terzo dei metodi usati nello studio è il metodo palinologico, il quale permette di estrapolare dalla materia organica presente nei campioni della sezione di Oued Lahr delle informazioni sulla palinofacies. I palinomorfi sono "involucri" formati da composti organici con dimensioni comprese fra 5 e 500µm che corrispondono a pollini, spore, alghe marine. Lo studio delle palynofacies cioè dell'insieme delle associazioni di palinomorfi e della materia organica presente nel campione fornisce informazioni sulla stratigrafia sequenziale, paleoambientali e paleoclimatiche.

Il metodo palinologico si basa su un lungo processo di preparazione del residuo organico incollato in un vetrino e nel suo riconoscimento al microscopio a luce trasmessa. Il primo passo, la preparazione del vetrino, inizia con la riduzione a polvere del campione di roccia da analizzare. Successivamente vengono eseguiti dei lavaggi di 30gr di campione in un preparato di HCl (Acido Cloridrico) diluito con acqua deionizzata al 37% fino a raggiungere la neutralità della miscela, questa operazione viene eseguita per eliminare la componente carbonatica. In seguito si inserisce il materiale in una miscela di HF (Acido Fluoridrico) diluito al 40% fino alla neutralità, per eliminare gli ossidi. Il materiale viene fatto passare in un setaccio con maglia da 200µm. Successivamente il campione viene inserito in una provetta contenente ZnCl₂ (Cloruro di Zinco) e passata per 10-12min in una

centrifuga a 600giri/min. Questa operazione permette di separare gli ossidi residui che si depositano sul fondo della provetta dal resto del preparato. Il liquido residuale è la materia organica concentrata. Poi si esegue un lavaggio con HCl diluito al 10% e si lascia depositare sul fondo. La sostanza raccolta si neutralizza e si setaccia agli ultrasuoni con maglia di 10µm. L'ultima fase consiste nel lavaggio del materiale in HCl a caldo per una notte. Il giorno dopo si neutralizza con acqua ed il campione è pronto per essere incollato sul vetrino.

Capitolo 3 Attività di laboratorio

L'attività di laboratorio è stata effettuata nel Laboratorio di Analisi Palinologiche del Dipartimento di Geoscienze di Padova. Il lavoro consisteva nel preparare dei campioni di roccia provenienti dalla campagna, alle successive analisi di XRD, palinologica e di isotopi stabili del Carbonio. I campioni provenienti dal Marocco erano singolarmente avvolti in carta stagnola e conservati all'interno di sacchetti di plastica. Le nove rocce della sezione di Oued Lahr sono state nominate secondo le prime lettere della zona di campionamento (OL) e da un numero progressivo partendo immediatamente sotto il primo basalto CAMP (1) scendendo verso il basso (9). Il primo passo è stato quello di prelevare circa 30g di campione, appositamente pesato con una bilancia di laboratorio, lavarlo con acqua deionizzata per evitare la contaminazione con sali ed impurità dell'acqua normale. Il lavaggio con l'utilizzo di spazzole è servito per togliere gli eventuali resti di materiale quaternario consistenti in radici e altri resti vegetali che possono essere presenti sulle argille. Il campione è stato messo in un becher e conservato in forno ventilato fino a quando l'acqua non è evaporata (una notte). Si è proceduto poi alla macinazione dell'intero campione con un mortaio in agata; la granulometria doveva essere inferiore al millimetro.

Il macinato a seconda del tipo di analisi, ha subito delle particolari procedure di preparazione. Per l'analisi degli isotopi stabili del Carbonio è necessario preparare un campione neutro e privo di sostanza carbonatica e pirite. Per questo motivo si utilizzano 7g di materiale macinato e lo si fa reagire con 150 ml di HCl diluito con acqua deionizzata al 10%. Queste reazioni sono state fatte a caldo inserendo le provette a bagno-maria. Il colore della parte liquida inizialmente era giallo. Si sono effettuate diverse reazioni eseguendo la medesima operazione e verificando che il liquido diventava sempre più trasparente, indice che la pirite si era completamente sciolta nell'acido. La procedura di neutralizzazione è stata effettuata facendo alcuni lavaggi con acqua deionizzata. In seguito si è potuto confezionare la cellula di stagno (Fig.6) con all'interno circa 10mg di prodotto che è stato spedito per le analisi.

Per i campioni utilizzati per l'XRD è stato necessario macinare 2g di prodotto con un mortaio in agata. Il materiale è stato inserito all'interno dell'apposito contenitore cilindrico metallico della macchina analizzatrice (Fig.7) ponendo attenzione che la polvere fosse distribuita omogeneamente, senza porosità e che non eccedesse dal bordo del contenitore. La terza analisi, quella palinologica ha richiesto la macinazione di 30g di prodotto.



Fig.6: Provetta contenente il preparato organico.



Fig.7: Preparato per analisi XRD.

Capitolo 4 Risultati

4.1 XRD

Il risultato delle analisi XRD è costituito da uno spettro di diffrazione o diffrattogramma (Fig.8), composto da una serie di picchi o riflessi aventi diversa intensità e posizione angolare, relativi alle varie fasi mineralogiche presenti nel campione indagato. Conoscendo la lunghezza d'onda λ della radiazione utilizzata e il valore angolare 2θ dei raggi emessi, è possibile risalire alle distanze dei piani reticolari "d" che hanno subito diffrazione e quindi al tipo di fasi mineralogiche presenti nella sostanza in esame.

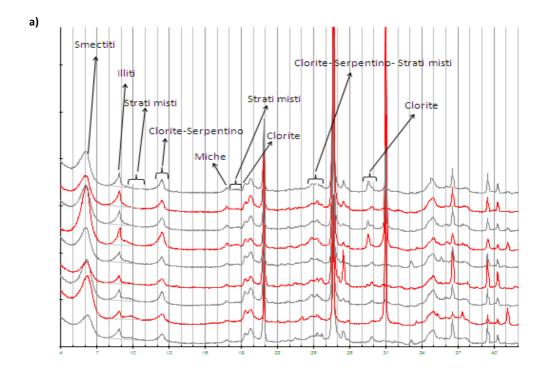
Se si analizzano i risultati dei diffrattogrammi dei 9 campioni nella sequenza di Oued Lahr si può notare la presenza in percentuali maggiori di fillosilicati triottaedrici e diottaedrici, quarzo, k-feldspato e minerali minori come dolomite ed ematite. I fillosilicati che sono stati rilevati sono il talco, l'illite, la smectite, la clorite ed il serpentino. La presenza di pochi e sovrapposti riflessi che identificano la clorite ed il serpentino ha reso necessario considerarli come una unica fase cristallina. Per una maggiore comprensione del dato sono stati eseguiti dei rapporti tra i contenuti percentuali dei fillosilicati sfruttando un contenuto costante di mica in tutti i campioni, Considerando clorite-serpentino/mica e talco/mica. Osservando la distribuzione dei minerali nella sezione, si può notare come la quantità di quarzo e k-feldspato risulti omogenea, mentre la dolomite e l'ematite non sono presenti con continuità in tutti i 9 campioni. Analizzando i rapporti si nota che la quantità di clorite-serpentino è maggiore rispetto all'illite, mentre il talco rispetto alla mica è poco presente. Dall'associazione mineralogica trovata è possibile affermare come i processi di formazione dell'argilla in esame siano stati influenzati dall'alterazione di rocce basiche e dalla presenza di una trasformazione metamorfica in ambiente ricco di acqua e a media temperatura di silicati magnesiaci in rocce femiche o ultrafemiche.

Sono state eseguite anche analisi chimiche delle argille di Oued Lahr. Le composizioni di elementi in traccia, in particolare di REE, indica che le argille

hanno composizione intermedia fra quelle di un granito (per esempio quelli della crosta locale) e un basalto (come quelli della CAMP). Questa osservazione conferma che le argille sono a composizione mista, con presenza importante, ma non esclusiva di una componente femica.

Nelle regioni circostanti al luogo di campionamento (Marocco centrale) sono virtualmente assenti rocce ultrafemiche mentre le rocce femiche sono rappresentate con piccoli volumi di basalti o gabbri Ercinici (Paleozoico superiore) e da notevoli volumi di basalti e gabbri della CAMP. La sola sorgente dei minerali femici presenti nelle argille di Oued Lahr può essere attribuita a rocce femiche della CAMP. Si può immaginare che queste rocce CAMP siano state alterate in ambiente idrotermale di temperatura relativamente alta (200-300 °C) poco dopo la loro messa in posto magmatica. Successivamente sono state trasportate in fiumi o laghi e ridepositate come argille insieme a sedimenti provenienti dallo smantellamento della crosta acida (granitica) locale.

Questi risultati rivelano quindi che le colate visibili sopra queste unità argillose non sono state le prime ad essere eruttate dal magmatismo CAMP ma sono state precedute dall'eruzione di colate basaltiche precoci che hanno subito un processo di alterazione metamorfica idrotermale e di successivo trasporto e deposizione diventando argille.



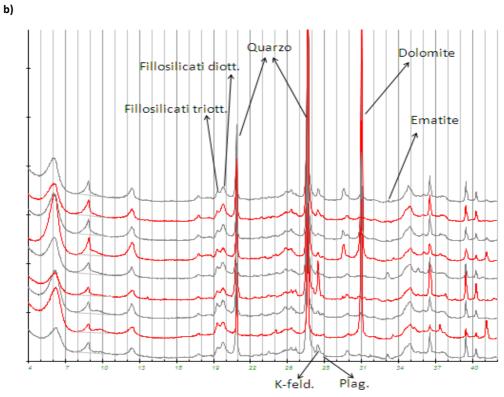


Fig.8: a) e b) Difrattogramma XRD.

4.2 Isotopi stabili del carbonio organico

L'analisi effettuata ha prodotto due dati significativi per ciascuno dei nove campioni: la quantità di carbonio organico misurata in μg ed il rapporto isotopico riportato secondo la notazione delta relativa allo standard Vienna PDB. Da questi due risultati si è calcolato il TOC (Total Organic Carbon) mediante il rapporto tra la quantità di carbonio organico trovato ed il peso di materia organica contenuta inizialmente nel campione moltiplicata per cento. Utilizzando durante il processo di analisi l'alanina come standard di confronto, si è potuto calcolare che la deviazione standard (σ) è stata di 0,1‰. Plottando i risultati in un grafico che rappresenta in ascisse i valori isotopici ed in ordinate la colonna stratigrafica, si nota la presenza di uno shift verso valori negativi. Questo perché si passa da -21,1‰ a -24,3‰ per poi ritornare a -21,5‰. Questo indica che in prossimità del campione OL5 si ha un incremento nei contenuti di 12 C perché il δ^{13} Corg è dato dal rapporto:

$$\frac{\textit{R-Rstandard}}{\textit{Rstandard}} \times 1000$$

dove R è il rapporto isotopico tra 13 C e 12 C mentre $R_{standard}$ è il rapporto isotopico tra 13 C e 12 C della Belemnitella americana proveniente dalla Formazione PeeDee, il cui valore standard è 0,0112372. Nelle analisi si può definire un campo di variabilità del TOC che è tra 0,1 e 0,8 (Fig.9).

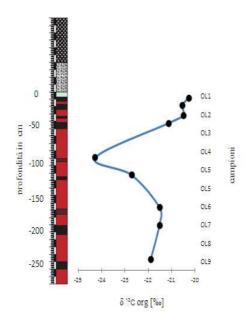


Fig.9: Risultati isotopici correlati alla colonna stratigrafica.

I cambiamenti del $\delta^{13}C_{org}$ registrati dalla materia organica sono riconducibili a tre cause principali che legate assieme generano un cambiamento della composizione isotopica dei reservoirs del ciclo del carbonio attivo.

La prima delle cause è la liberazione di CO₂ e di metano (CH₄) in atmosfera, che si ha quando il basalto attraversa o intrude (Sill) sedimenti ricchi di sostanza organica, inducendo metamorfismo e quindi liberazione di gas. Se all'interno dei sedimenti è presente abbastanza materia organica la CO₂ liberata avrà composizione isotopica molto negativa e sarà in grado di indurre pertanto uno shift isotopico negativo nei reservoirs del ciclo del C superficiale.

La seconda è l'emissione di CO_2 vulcanogenica impoverita nell'isotopo pesante. L'incremento di ^{12}C in atmosfera potrebbe così generare un abbassamento del $\delta^{13}C_{org}$ di circa 5‰.

La terza possibile causa è conseguenza dell'aumento della temperatura globale dovuta alle emissioni di gas serra di origine vulcanica. Il riscaldamento globale iniziato da questi gas vulcanogenici potrebbe provocare il degassamento di clatrati nel fondo dell'oceano e quindi la liberazione di grandi quantità di CH₄.

4.3 Palinologia

L'analisi al microscopio a luce trasmessa dei singoli vetrini di ogni campione della sezione di Ouer Lahr serve ad effettuare un conteggio semi quantitativo degli sporomorfi presenti. La materia organica si manifesta agli occhi dell'osservatore sotto forma di frazione amorfa e frazione strutturata. La prima è il prodotto della paleossidazione. La seconda corrisponde alla componente visibile nel vetrino, suddivisibile in diverse parti: detrito opaco, detrito a struttura osservabile costituito da elementi marini e vegetali, microfossili marini e continentali. I campioni della sucessione OL (Fig.10) sono prevalentemente sterili. Il contenuto totale di materia organica è basso e il detrito organico risulta in molti livelli molto ossidato, costituito prevalentemente da inertinite e vetrinite. Fanno eccezione i livelli corrispondenti al campione OL2 che contiene una percentuale apprezzabile e significativa di sporomorfi. In questo campione la palinofacies è dominata da detrito organico di derivazione terrestre: sporomorfi e palinomacerali; questi ultimi sono costituiti prevalentemente da inertinite (30% della sostanza organica totale) e vitrinite (25%) molto scura. Gli sporomorfi, che rappresentano nella totalita' circa il 40% sono prevalentemente costituiti da bisaccati (Alisporites spp.) e da vari esemplari del monosaccato Patinasporites densus. Sono presenti inoltre rari esemplari di Tsugapollenites pseudomassulae e rarissimi Classopollis sp. La dominanza di bisaccati e la prevalenza di detrito organico molto ossidato (inertinite e vitrinite scura) lascia ipotizzare un ambiente di deposizione relativamente distante dalla flora parente. I bisaccati, per la loro morfologia e la presenza di sacche spugnose esterne al corpo possono essere trasportati anche per lunghe distanze da correnti eoliche. In un mezzo acqueo invece (fluviale e/o marino) i sacchi, impregnandosi di acqua rendono più difficile il trasporto per galleggiamento.

La prevalenza di materiale ossidato, l'abbondanza di bisaccati e di altre forme monosaccate, la scarsità di classpollis, lascia ipotizzare un ambiente distale dalla flora parente, e soggetto a condizioni prevalentemente aride. Trattandosi di un dato puntiforme al momento non è possibile fare ulteriori considerazioni. Inoltre è

necessario comparare il dato palinologico con altre informazioni, come per esempio quelle provenienti dall'analisi delle facies sedimentarie. Questa associazione palinologica è sicuramente indicativa di un Triassico superiore, probabilmente Norico superiore- Retico inferiore data la presenza del *Patinasporites densus*.

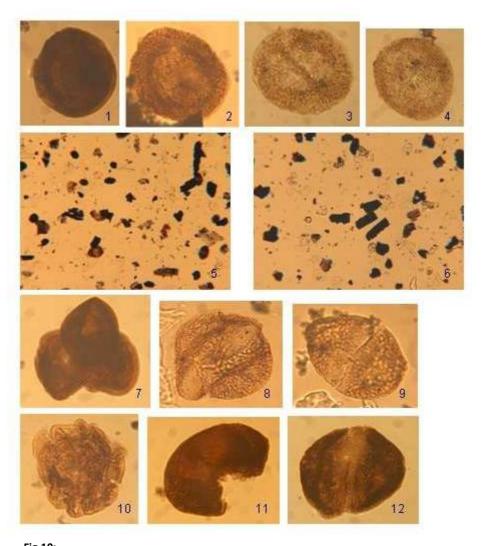


Fig.10:

1) Classopollis meyerianus; 2,3) Patinasporites densus; 4) Enzonalasporites vigens; 5) palynofacies dominata da fitoclasti molto ossidati (inertinite). Minori percentuali di vitrinite e da pollini bisaccati, 6) particolare di frammenti di inertinite (detrito di piante superiori); 7) tetrade di Classopollis torosus; 8) Falcisporites oviformis; 9) Staurosaccites quadrifidus; 10) Tsugapollenites pseudomassulae; 11) Samaropollenites speciosus (?); 12) Klausipollenites sp. Ingrandimento sporomorfi: X800; palynofacies: X70.

Capitolo 5 Conclusioni

Dalle informazioni mineralogiche ricavate dallo studio del materiale argilloso (Fig.11) che costituisce la sequenza sedimentaria di Oued Lahr è possibile stabilire che il sedimento presenta una forte componente basica. Questo indica che le argille si sono formate a partire da basalti CAMP alterati a causa di un metamorfismo idrotermale con temperature di (200-300°C) erosi e depositati a "Oued Lahr". La datazione delle palinofacies ha potuto confermare l'età tardo Triassica (probabilmente Norico superiore-Retico inferiore) dell'intera sequenza in esame. Per questi motivi la presenza di uno shift $\delta^{13}C_{org}$ negativo nella sezione indica che esso è contemporaneo all'inizio della CAMP. Infine se lo shift $\delta^{13}C_{org}$ negativo di Oued Lahr è quello che si trova al T-J in tutto il mondo, significa che la CAMP ha modificato i meccanismi di stoccaggio della CO_2 ; andando ad aumentare la quantità di questo gas all'interno dell'atmosfera, causando successivamente l'estinzione di massa che caratterizza il T-J.

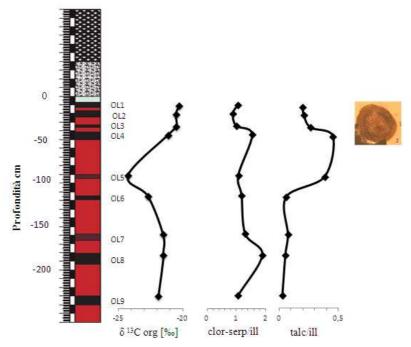


Fig.11: Correlazione risultati alla colonna stratigrafica.

Bibliografia

J. Dal Corso, N. Preto, E. Kustatscher, P. Mietto, G. Roghi, H.C. Jenkyns, (2011), "Carbon-isotope variability of Triassic amber, as compared with wood and leaves (Southern Alps, Italy)", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol 302, pp. 187-193.

M. H. L. Deenen, M. Ruhl, N. R. Bonis, W. Krijgsman, W. M. Kuerschner, M. Reitsma, M. J. Van Bergen.(2010), "A new chronology for the end-Triassic mass extinction.", *Earth and Planetary Science Letters*, vol291, pp. 113-125.

A. Dekayir (2000), "Alterations des basaltes triasiques et quaternaires du Moyen Atlas: analyse des processus et bilans de transferts de matière.", *These de Doctorat ès-sciences*, Univ. Moulay Ismail, Meknes, Marocco.

A. Dekayir, Danot M., Allali N.(2002), "Apport des phyllosilicates dans la diffèrenciation entre alteration hypogène et alteration supergene dans le basalte triasique du Moyen Atlas (Maroc)", *Comptes Rendu Géoscienc*, vol 334, pp.877-884.

A. Dekayir, M. Amouric, J. Olives. (2005) "Clay minerals in hydrothermally altered basalts from Middle Atlas, Marocco.", *The Mineralogical Society*, 40, pp.67-77.

Frey M., Robinson D. (1999), "Low-grade Metamorphism", *Blackwell Science*, *Oxford*, *UK*, vol. 313.

Hallam, A. 2002, "How catastrophic was the end-Triassic mass extinction?", *Lethaia*, vol. 35, pp. 147-157.

Honnorez J. (1981), "The aging of the oceanic crust at low temperature.", *The Sea, Oceanic Lithosphere*, vol.7, pp.525-588.

A. Marzoli, P. R. Renne, E. M. Piccirillo, M. Ernesto, G. Bellieni, A. De Min. (1999), "Extensive 200-Million-Year-Old Continental Flood Basalts of the Central Atlantic Magmatic Province.", *Science*, vol 284, pp. 616-618.

A. Marzoli, H. Bertrand, K. B. Knight, S. Cirilli, N. Buratti, C. Vérati, S. Nomade, P. R. Renne, N. Youbi, R. Martini, K. Allenbach, R. Neuwerth, C. Rapaille, L. Zaninetti, G. Bellieni. (2004), "Synchrony of the Central Atlantic magmatic province and the Triassic-Jurassic boundary climatic and biotic crisis.", *Geological Society of America*. vol 32, no. 11, pp. 973-976.

Marzoli, A. Jourdan, F. Puffer, J.H. Cuppone, T. Tanner, L.H. Weems, R.E. Bertrand H. Cirilli, S. Bellieni, G. & De Min, A. (2011). "Timing and duration of the Central Atlantic magmatic province in the Newark and Culpeper basins, eastern USA." *Lithos* vol 122, pp.175-188.

Olsen, P. E., Kent, D. V., Sues, H. D., Koeberl, C., Huber, H., Montanari, A., Rainforth, E. C., Fowell, S. J., Szajna, M. J., Hartline, B. W., (2002a), "Ascent of dinosaurs linked to an iridium anomaly at the T-J boundary.", *Science*, vol.296, pp. 1305-1307.

Olsen, P. E., Koeberl, C., Huber, H., Montanari, A., Fowell, S.J., Et-Touhami, M., Kent, D.V., (2002b), "Continental T-J boundary in central Pangea: recent progress and discussion of an Ir anomaly." In Koerberl, C., Macleod, K.G.(Eds), "Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond" Boulsder, Colorado, Vol. 356, *Geological Society of America Special Paper*, pp. 502-522.

M. Ruhl, N. R. Bonis, Gert-Jan Reichart, Jaap S. Sinninghe Damsté, Wolfram M. Kurschner. (2011), "Atmospheric Carbon Injection Linked to End-Triassic Mass Extinction.", *Science*, vol 333, pp.430-434.

Sepkoski, J. J. (1996), "Patterns of Phanerozoic extinction: A perspective from global events and event stratigraphy in the Phanerozoic", *Berlin, Springer*, pp. 35-51.

Shau Y. H., Peacor D. R. (1992), "Phyllosilicates in hydrothermally altered basalts from DSDP hole 504 B, Leg 83-a TEM and AEM study.", *Contributions to mineralogy and Petrology*, vol. 112, pp.119-133.

Tanner, L. H., Lucas, S. G., Chapman, M.G.(2004), "Assessing the record and causes of late Triassic extinctions", *Earth-Science*, Rev. 65, pp. 103-139.

Tömasson J., & Krismannsdottir H. (1972), "High-temperature alteration minerals and thermal brines.", *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 37, pp.235-247.

Warrington, G. (1996), "Triassic spores and pollens, in Jansonius, J., and McGregor, D.C., ads.", *Palinology: Principles and applications: America Association of Stratigraphic Palynologists Foundation*, vol. 2, pp. 755-766.

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il Professor Andrea Marzoli per i preziosi insegnamenti e l'infinita disponibilità in questi mesi. Il Dott. Jacopo Dal Corso per la pazienza e le numerose ore dedicate alla mia prima attività di laboratorio. Inoltre, ringrazio sentitamente la Professoressa Simonetta Cirilli che ha messo a disposizione per le analisi i laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Perugia; i tecnici di laboratorio del dipartimento di Geoscienze di Padova: il Dott. Lorenzo Franceschin, la Dott.sa Carlotta Betto, il Dott. Federico Zorzi che sono stati disponibili nell' attività di laboratorio. Intendo poi ringraziare il Dott. Fabio Tateo, il Research Laboratory for Archaeology and the History of Art (University of Oxford) per avermi fornito dati indispensabili per la realizzazione della tesi.

Inoltre, vorrei esprimere la mia sincera gratitudine ai miei compagni di corso, in particolare Giorgio, Ilaria, Piercarlo, Serena, Filippo, Michele, Francesco, Riccardo e non ultimo Matteo con i quali ho condiviso tre anni ricchi di duro lavoro e divertimento. Ricordo in questi ringraziamenti Alessandro, che è stato compagno di studio per troppo poco tempo. Non manco di apprezzare la compagnia e l'amicizia dei ragazzi del Collegio B.C. Granzotto. Un grande ringraziamento va a Dario, perché mi è stato vicino nei momenti di difficoltà incoraggiandomi a non mollare.

Infine, ho desiderio di ringraziare con affetto i miei genitori per il sostegno ed il grande aiuto che mi hanno dato ed in particolare per essermi stati vicino ogni momento durante questo periodo universitario.