

UNIVERSITA' DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in

Scienze per l'ambiente e il territorio – Curriculum A (ambiente marino)

**Caratteristiche geochemiche di camini
carbonatici legati ad emissioni di gas
metano in ambiente di piattaforma.**

Tesi di laurea in Sedimentologia

Relatore:

Prof.ssa Rossella Capozzi

Presentata da:

Barbara Liverani

Correlatore:

Prof. Enrico Dinelli

Controrelatore:

Prof. Daniele Fabbri

III sessione

Anno Accademico 2012/2013

Indice:

1 Introduzione	pag. 1
2 Metano, carbonati e carbonati autigeni	pag. 4
metano derivati	
2.1 Il Metano	pag. 4
2.1.1 Caratteristiche e genesi del metano.....	pag. 4
2.1.2 Caratteristiche isotopiche del metano.....	pag. 6
2.2 Strutture associate alla fuoriuscita dei fluidi	pag. 7
2.2.1 Cold Seepages.....	pag. 7
2.2.2 Vulcani di fango.....	pag. 8
2.2.3 Pockmarks.....	pag. 10
2.3 Rocce Carbonatiche	pag. 11
2.3.1 Mineralogia.....	pag. 11
2.3.2 Precipitazione dei Carbonati.....	pag. 13
2.3.3 Caratteristiche dell'ambiente deposizionale dei carbonati.....	pag. 14
2.4 Carbonati autigeni	pag. 16
2.4.1 Carbonati autigeni metano derivati.....	pag. 21
2.4.1.1 Processi biogeochimici.....	pag. 24
2.4.1.2 Concrezioni tubolari.....	pag. 25
3 Area di studio	pag. 27
3.1 L'Appennino Settentrionale	pag. 27
3.2 Descrizione dell'affioramento	pag. 29

4 Campioni e metodi di analisi	pag. 32
4.1 Descrizione dei campioni	pag. 32
4.1.1 EN5	pag. 32
4.1.2 Campioni di sedimento.....	pag. 34
4.2 Metodi di analisi	pag. 35
4.2.1 Diffrazione a raggi X (XRD).....	pag. 35
4.2.2 Fluorescenza a raggi X (XRF).....	pag. 37
4.2.2.1 Analisi del contenuto di Sostanza Organica per termogravitazione o LOI (Loss of Weight on Ignition).....	pag. 39
4.2.3 Carbonio Organico Totale (TOC).....	pag. 40
5 Risultati e Discussione	pag. 42
5.1 Sedimenti	pag. 42
5.2 EN5	pag. 52
5.3 EN5 – Sedimenti	pag. 60
6 Conclusioni	pag. 62

Bibliografia e sitografia

Appendice

1 Introduzione

"Gli idrocarburi non sono biologia rielaborata dalla geologia (come la visione tradizionale imporrebbe) ma geologia rielaborata dalla biologia."

(Thomas Gold)

Le fuoriuscite spontanee di fluidi profondi arricchiti in idrocarburi (*cold seep*) in ambiente marino, sono note a livello globale. La loro presenza è stata documentata in differenti contesti geologici e geodinamici (figura 1), quali i margini continentali attivi e passivi, e il loro studio coinvolge siti di emissione sia attuale sia fossile (vedi ad es. Magalhães et al., 2012, con bibliografia).

Fattori di controllo fondamentali per la migrazione all'interno di reservoir a diversa profondità e l'emissione di tali fluidi in superficie (acqua salina, metano, idrocarburi liquidi), sono le deformazioni tettoniche e, di norma, un regime di sovrappressione dovuto all'entità e velocità di seppellimento delle rocce.

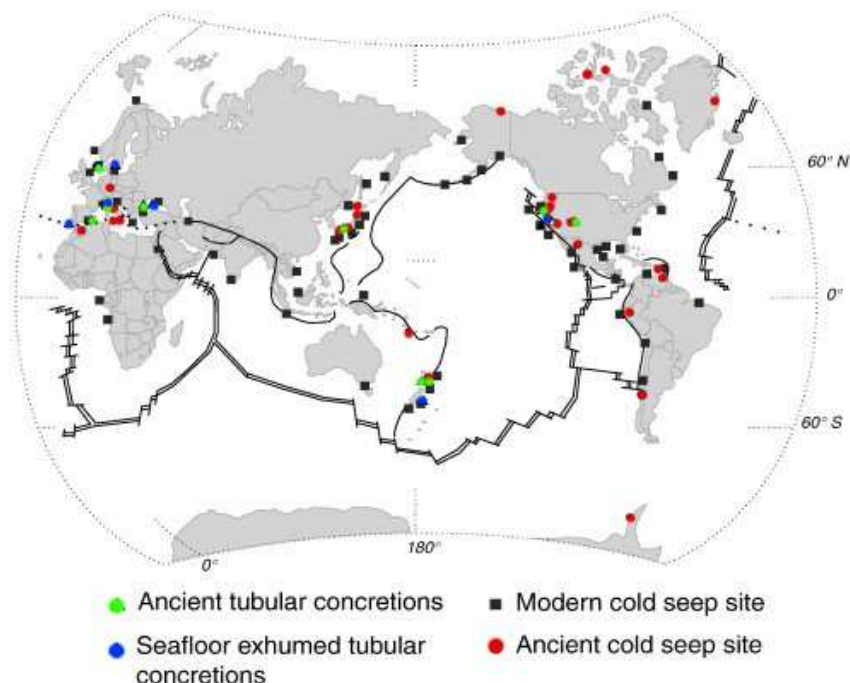


Figura 1.1: Distribuzione globale di concrezioni carbonatiche e *cold seeps* antichi e moderni (Nyman et al., 2010).

L'emissione spontanea di fluidi profondi in superficie è stata storicamente oggetto d'interesse, soprattutto per le informazioni che può fornire per l'esplorazione d'idrocarburi presenti in diverse tipologie di *reservoirs* associati a tale fenomeno.

In questo lavoro di tesi sarà esplorato il fenomeno legato all'emissione spontanea di fluidi ricchi di metano in ambiente sottomarino che genera la precipitazione di carbonati autigeni metano-derivati (Methane Derived Authigenic Carbonates, MDAC), come conseguenza dell'ossidazione anaerobica del metano da parte di consorzi formati da batteri solfato-riducenti e Archaea (Boetius et al., 2004). In particolar modo saranno studiate le caratteristiche geochimiche e mineralogiche di una concrezione carbonatica (camino) fossile campionata nell'Appennino settentrionale e dei sedimenti incassanti, che sono peliti di ambiente di piattaforma continentale. Questo perché è stato dimostrato che le concrezioni carbonatiche possono avere relazioni con i sedimenti in cui sono contenute (Magalhães, 2012).

Le concrezioni carbonatiche contenute all'interno delle successioni sedimentarie marine pleistoceniche affioranti lungo il fiume Enza, nella parte centrale dell'Appennino settentrionale (figura 1.2), sono state recentemente oggetto di ricerche svolte nell'ambito di un progetto d'interesse nazionale, PRIN 2009, durante il quale sono stati definiti i principali caratteri geochimici dei fluidi emessi lungo la fascia pedecollinare dell'Appennino e la loro distribuzione all'interno dei reservoir (Oppo et al., 2013).

Scopo di questa tesi è quindi quello di caratterizzare geochimicamente e mineralogicamente i carbonati e i sedimenti provenienti dal Fiume Enza e stabilire le relazioni esistenti tra una concrezione tubolare affiorante e la successione sedimentaria incassante.

Inoltre si cercherà di stabilire a che profondità all'interno della successione sedimentaria si sviluppano queste concrezioni. Per questo sono necessarie le informazioni derivanti dalla ricostruzione della paleobatimetria del sito, del tasso di sedimentazione e della successiva deformazione. Infatti, l'attuale giacitura degli strati sedimentari, ha una pendenza che varia da 55° ai 35° rispetto all'orizzontale, mentre i camini sono prevalentemente subverticali rispetto agli orizzonti sedimentari in cui sono stati rilevati.

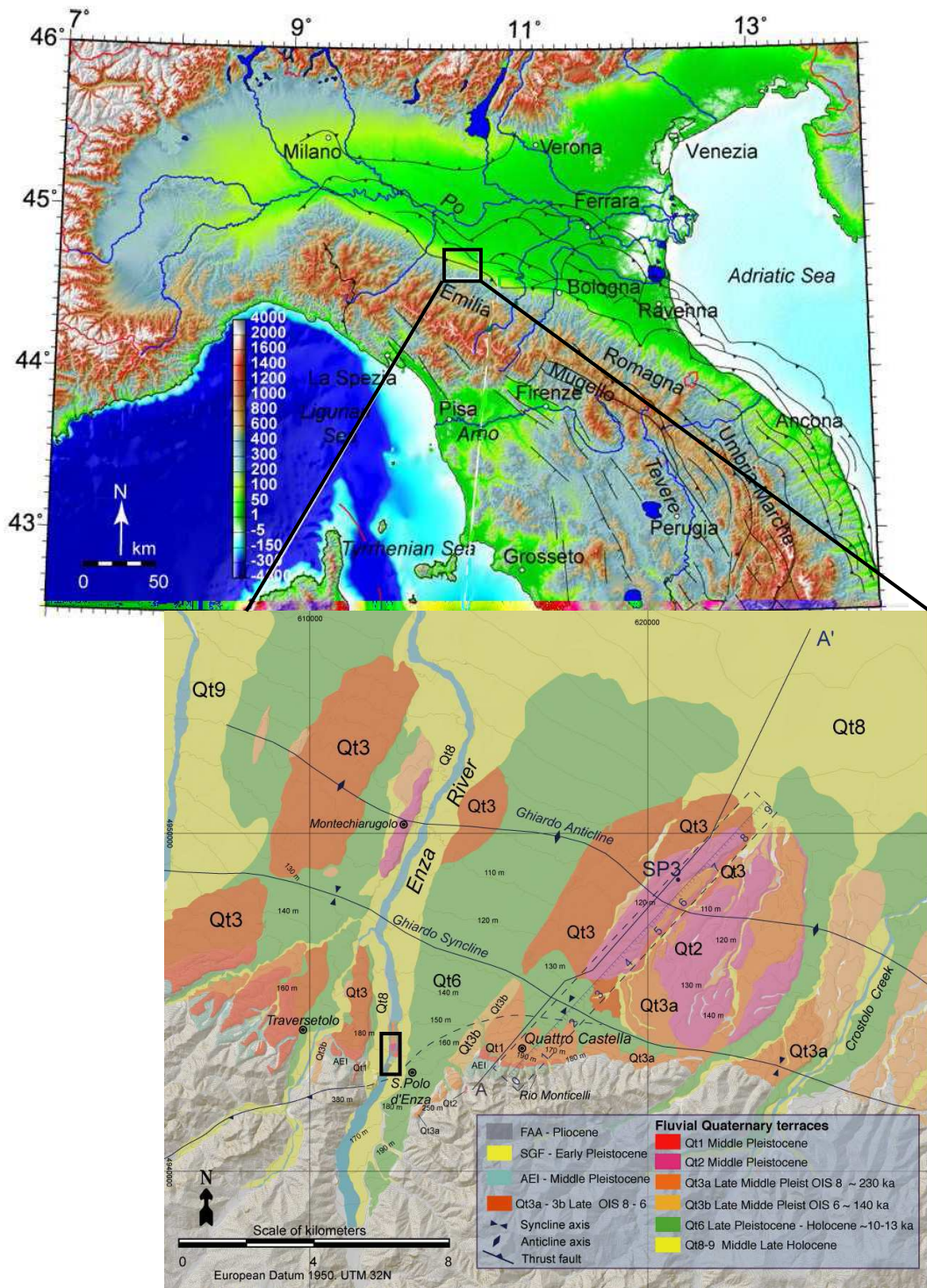


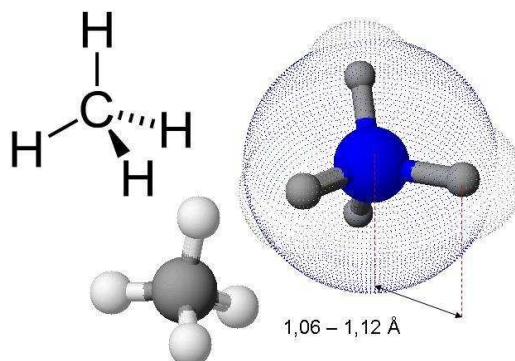
Figura 1.2: Localizzazione dell'area di studio, nel riquadro, ai piedi dell'Appennino settentrionale centrale, tra Parma e Reggio Emilia, sulla riva del Fiume Enza (Ponza, 2010).

2 Metano, carbonati e carbonati autigeni metano derivati

2.1 Il Metano

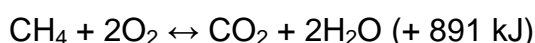
2.1.1 Caratteristiche e genesi del metano

Il metano (CH₄) è un idrocarburo alifatico della serie degli alcani formato da un atomo di carbonio e quattro d'idrogeno, che in natura si trova prevalentemente



sotto forma di gas. Il metano è il più diffuso fra tutti i gas contenuti all'interno delle rocce sedimentarie della crosta terrestre (Judd et Hovland, 2007).

Insieme a petrolio e carbone, costituisce una delle principali sorgenti di energia che alimenta la nostra società; poiché la sua combustione in presenza di ossigeno genera calore, secondo la reazione:



Il metano è un gas serra con un potenziale di riscaldamento pari a venticinque volte quello dell'anidride carbonica, le cui principali fonti d'immissione in atmosfera sono:

- decomposizione di rifiuti organici
- fonti naturali (es. paludi)
- processo di digestione degli animali (bestiame)
- batteri trovati nelle risaie
- riscaldamento o digestione anaerobica delle biomasse

La manifestazione di tali processi è per la maggior parte antropogenica, dovuti principalmente alle attività agricole e ad altre attività umane. Per questa ragione durante gli ultimi 200 anni la concentrazione di questo gas, presente in tracce in atmosfera, è raddoppiata passando da 0,8 a 1,7 ppm.

Il metano si forma in particolari condizioni durante la storia ambientale e geologica di una determinata regione. Rappresenta uno dei prodotti della degradazione anaerobica della materia organica sepolta all'interno della successione sedimentaria. Gli ambienti marini sono ideali per la formazione del metano poiché la produzione di materia organica è elevata e la disponibilità di ossigeno all'interno dei sedimenti può essere fortemente limitata già nei primi metri sotto la superficie del fondo marino (Press et al., 1997). Nel caso in cui la materia organica venga rapidamente sepolta a causa di veloci tassi di sedimentazione, l'aumento della temperatura con la profondità all'interno del bacino trasforma progressivamente una parte della materia organica in composti idrocarburi, che comprendono sia fasi gassose che liquide.

I processi di generazione del metano possono essere sia microbici sia termici.

Nei processi microbici la materia organica si decompone generando metano attraverso una complessa sequenza di reazioni chimiche in ambiente anossico, mediate dalle comunità batteriche. Questi processi possono seguire due vie, la fermentazione dell'acido acetico (reazione 1) o la riduzione dell'anidride carbonica (reazione 2):



I processi termici invece si basano sulla decomposizione termica (*cracking*) della materia organica portando alla formazione di un maggior numero di specie idrocarburi, incluso il metano. La termogenesi degli idrocarburi avviene a temperature superiori a 70°-80°C, quindi all'interno o di livelli più profondi della colonna sedimentaria.

La roccia formata dai sedimenti che contengono elevate concentrazioni di materia organica e nella quale si è avuta la formazione d'idrocarburi è definita roccia madre o roccia sorgente. Poiché gli idrocarburi sono meno densi delle rocce e dei fluidi in cui sono contenuti, tendono a migrare per galleggiamento verso orizzonti sedimentari meno profondi. Il movimento degli idrocarburi all'interno della roccia madre (migrazione primaria) e in seguito attraverso altre successioni sedimentarie (migrazione secondaria) può portare al loro accumulo in particolari strutture definite trappole. Queste ultime sono formate da sedimenti

porosi e permeabili (rocce serbatoio), confinati da sedimenti pelitici impermeabili (*seal*) che impediscono un'ulteriore migrazione. In taluni casi le successioni pelitiche di copertura permettono ad alcune frazioni degli idrocarburi di migrare ulteriormente, dando origine a emissioni naturali in superficie (migrazione terziaria).

2.1.2 Caratteristiche isotopiche del metano

Lo studio degli isotopi stabili del carbonio permette di ricostruire la sua origine. Gli isotopi stabili sono rappresentati dal ^{12}C , il più leggero e abbondante, e il ^{13}C , che è il più pesante. Il rapporto tra ^{13}C e ^{12}C , ovvero $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, varia nelle molecole contenenti carbonio; questa variabilità è normalmente espressa in termini di deviazione di R da un termine di riferimento standard, il "Pee-Dee belemnite" (PDB), che a sua volta fa riferimento a un rapporto R standard (R_s) (Judd et Hovland, 2007). La variabilità, $\delta^{13}\text{C}$, è definita come:

$$\delta^{13}\text{C} = (R - R_s) / R_s * 1000$$

Il valore del $\delta^{13}\text{C}$ nel metano è comunemente utilizzato per distinguere il metano biogenico da quello termogenico. Valori molto negativi di $\delta^{13}\text{C}$ (da -60‰ a -80‰), corrispondenti quindi a una maggiore abbondanza dell'isotopo leggero, indicano normalmente un'origine biogenica; mentre valori di $\delta^{13}\text{C}$ superiori a -45‰, suggeriscono un'origine termogenica.

Tuttavia numerosi fattori possono alterare il $\delta^{13}\text{C}$ del metano. Per esempio, la sua ossidazione batterica, con conseguente produzione di CO_2 , arricchita in ^{12}C , porta a valori più positivi nel rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Ricordiamo inoltre che il metano è stabile in funzione alla disponibilità di ossigeno. La disponibilità chimica di ossigeno si misura tramite la sua "fugacità"; alti valori di fugacità sono associati a condizioni ossidanti che favoriscono la presenza in acqua di CO_2 e solfati (SO_4), bassi valori di fugacità favoriscono invece composti ridotti come H_2S , e CH_4 (Judd et Hovland, 2007).

La distribuzione della concentrazione del metano nei sedimenti marini, in funzione della profondità, per acque basse, determinata esaminando la sua ossidazione nei sedimenti marini, si sviluppa come segue:

1) tra 1,8 - 2 m, il metano ha valori bassi di $\delta^{13}\text{C}$, compresi tra -70‰ e -90‰, indicando un arricchimento nell'isotopo più leggero, ^{12}C , e quindi una possibile origine biogenica;

2) tra 0,8 - 1,8 m, il metano è ossidato e consumato da batteri anaerobici per produrre energia, e ciò induce una riduzione del gas del 50% sulla concentrazione iniziale;

3) tra 0,2 - 0,8 m, si ha un'ulteriore diminuzione del 5% della concentrazione del metano su quella residua, sempre per opera dei batteri anaerobici;

4) tra 0 - 0,2 m (in superficie), la concentrazione di metano è ancora più bassa, e il valore di $\delta^{13}\text{C}$ si alza fino al -20‰ per via dell'abbondante utilizzo nel processo di ossidazione dell'isotopo più leggero (^{12}C) lungo tutto il percorso verticale (Judd et Hovland, 2007).

Facendo una panoramica verticale, si nota allora che il valore del $\delta^{13}\text{C}$ non è costante, ma cambia drasticamente: partendo da valori molto bassi, presenti a profondità di circa 2 m e indicativi di un'origine biogenica, arriva a valori più alti, fino al -20‰, che sono sintomo che la maggior parte dell'isotopo più leggero è stato consumato dalle attività batteriche, lasciando spazio a quello più pesante. Bisogna considerare, tuttavia, che non è semplice interpretare la geochimica del metano, essendo vincolata sia alla sua concentrazione sia ai processi biochimici all'interno del sedimento e nell'interfaccia acqua-sedimento.

2.2 Strutture associate alla fuoriuscita dei fluidi

2.2.1 Cold Seepages

Con il termine *cold seepages* (letteralmente emissioni fredde) si definiscono aree della superficie terrestre o del fondo marino, dove sono presenti emissioni spontanee di fluidi, i quali possono essere composti da idrocarburi, CO_2 o acque saline. L'aggettivo "freddo" evidenzia l'assenza di attività idrotermale.

Le strutture geologiche legate alla fuoriuscita di fluidi ricchi d'idrocarburi, come i vulcani di fango e i pockmarks, sono state documentate in numerosi

contesti geologici, ne sono un esempio famoso quelli del margine dell'Oceano Atlantico, del Mediterraneo e del Mar Nero.

L'importanza di questi fenomeni risiede nello sviluppo delle comunità chemiosintetiche associate e della loro frequente associazione con giacimenti d'idrocarburi. Esempi di quest'ultima condizione sono presenti nel Golfo del Messico (Sassen et al., 1993), nel sud-est del Mediterraneo (Coleman et al., 2001), nel Mare del Nord (Judd et al., 1994).

Esistono diverse classificazioni per i *cold seeps*. Judd et Hovland (2007) li classificano in funzione della struttura di fuoriuscita dei fluidi in:

- **oil seeps (fuoriuscite di petrolio):** siti in cui c'è fuoriuscita d'idrocarburi liquidi o gassosi, attraverso fessure o fratture, oppure attraverso i pori permeabili dei sedimenti o lungo discontinuità sedimentarie. Posso essere emerse o sul fondo del mare;
- **gas seeps (fuoriuscite di gas):** siti in cui il gas, generalmente metano, fuoriesce dai sedimenti in modo analogo agli *oil seeps*;
- **brine seeps (fuoriuscite di acque salate, in genere formano brine pools, piscine salate):** sono siti in cui è presente la fuoriuscita di acqua interstiziale molto salata (con salinità dalle tre alle cinque volte maggiore di quella dell'acqua marina), fango e gas di varia natura, in particolare idrocarburi. Sono spesso molto ricchi di metano.

Studi microbiologici e geochimici hanno provato che in ambiente marino il metano emesso dai *cold seeps* è ossidato anaerobicamente in CO₂ da consorzi microbici di batteri solfato-riduttori e Archaea metanotrofici (Boetius et al., 2004).

2.2.2 Vulcani di fango

vulcani di fango sono una manifestazione della naturale migrazione ed espulsione di fluidi e sedimenti sulla superficie della Terra.

Sono strutture geologiche che si formano come risultato dell'emissione di gas, principalmente il CH₄, acqua e fango, espulsi sia in condizioni subaeree sia subacquee (Dimitrov, 2002).

Il fango emesso è definito *mud breccia* poiché spesso contiene frammenti di roccia appartenenti alle successioni attraversate durante la risalita, con

dimensioni che variano da pochi millimetri a 10 metri e più. I vulcani di fango possono avere morfologie differenti, con forme che variano da coni alti e ripidi, sino a larghe depressioni colme di fango (figura 2.1).

Le eruzioni dei vulcani di fango possono essere sia moderate che violente. In un'eruzione moderata il vulcano, si espande attraverso un graduale e progressivo flusso in uscita di fango liquido. Nelle eruzioni violente invece fango e brecce sono eiettati anche a un'altezza di parecchi metri (Dimitrov, 2002).

A volte il gas metano che viene emesso s'incendia e produce fiamme spettacolari, ne è un esempio il vulcano Lokabtan in Azerbaijan, le cui emissioni sono alimentate da un profondo serbatoio. (vedi figura 2.2).



Figura 2.1: Un vulcano di fango nel Parco Nazionale di Yellowstone, nel Wyoming (USA) (fonte dell'immagine: <http://www.swisseduc.ch/stromboli/glossary/mudvolcano-it.html>).

I vulcani di fango sono distribuiti a livello globale sia in ambiente terrestre sia marino. Approssimativamente ne sono stati identificati circa 1.950 emersi e molti



Figura 2.2: Eruzione del Lokabtan Mud Vulcano in Azerbaijan ottobre 2001 (fonte dell'immagine: <http://www.azer.com>).

altri in acque basse; tuttavia il conto rimane aperto, si è stimato che ne potrebbero esistere più di 10.000 sul fondo dei mari, tra la scarpata continentale e la piana batiale.

I vulcani di fango sono pochi in Europa, ma ne possiamo trovare molti nella Penisola di Kerch nel sud dell'Ucraina, nel Mare del Nord e nel Mar Caspio; in Italia essi sono comuni

lungo il fronte di deformazione dell'Appennino settentrionale e in Sicilia.

L'interesse per i vulcani di fango è recentemente aumentato perché si ritiene che le loro emissioni di metano abbiano un coinvolgimento nei cambiamenti climatici globali, poiché emettono nell'ambiente gas serra (Dimitrov, 2002).

2.2.3 Pockmarks

I pockmarks sono depressioni presenti nel fondo marino che si formano a causa della rapida emissione di gas, soprattutto metano, intrappolato nei sedimenti sottostanti (Rogers et al., 2006).

La natura dei fluidi ritenuti tuttora responsabili di tali formazioni sono:

- 1) fluidi termogenici (petrolio), e principalmente gas
- 2) gas biogenico
- 3) gas vulcanico o idrotermale
- 4) acqua di falda
- 5) decomposizione dei gas idrati

I passaggi che portano alla formazione dei pockmarks sono:

1) L'accumulo di gas nei sedimenti del fondale marino e un eccesso di pressione, causata dai fluidi presenti nei pori dei sedimenti, determina un rigonfiamento nel sedimento stesso, fino a formare un duomo.

2) Il rilascio di gas avviene in un unico evento, rendendo il sedimento fragile, e sollevandolo all'interno della colonna d'acqua. I granelli fini di sedimento si sospendono nell'acqua e sono trasportati dalla corrente, mentre quelli grossolani ricadono sul fondo; spesso la base dei pockmarks è caratterizzata da un grande deposito di sedimento grossolano.

3) Se il gas continua a migrare dai sedimenti sottostanti, la sua fuoriuscita utilizza la via costituita inizialmente.

La risalita di gas attraverso la sequenza sedimentaria inizialmente è forte e continua, poi nel tempo diventa sempre meno abbondante e più irregolare; in questo modo gli accumuli di gas si esauriscono e la sovrappressione da esso creata si dissipa.

Poiché la generazione di gas e la sua migrazione attraverso il letto del mare avviene non regolarmente lungo periodi molto estesi, anche la formazione dei pockmarks non è continua.

2.3 Rocce Carbonatiche

I carbonati sedimentari ricoprono il 7% della superficie terrestre e corrispondono al 10-15% del totale delle rocce sedimentarie (Morse et al., 1990).

L'importanza economica di questo tipo di rocce sedimentarie è legata all'industria degli idrocarburi, infatti, oltre il 50% dei giacimenti di petrolio e gas naturali sono collegati alla presenza di giacimenti carbonatici. Questo avviene perché i minerali carbonatici hanno caratteristiche, quali l'elevata solubilità in acque acide e poco profonde, l'alta porosità e l'elevata permeabilità, che li rendono ideali per la formazione di giacimenti petroliferi.

Inoltre una parte consistente del carbonio terrestre è stoccato nei sedimenti carbonatici, tanto che i carbonati giocano un ruolo fondamentale nel ciclo del carbonio (Lein, 2004).

I carbonati non sono interessanti solo per l'industria petrolifera ma anche per quella agricola e per la produzione di cementi.

2.3.1 Mineralogia

Si possono considerare due tipi di rocce carbonatiche:

- **Calcari**, composti maggiormente da calcite (CaCO_3) o calcite alto magnesifera $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$;
- **Dolomie**, composte maggiormente da dolomite $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ (figura 2.3).

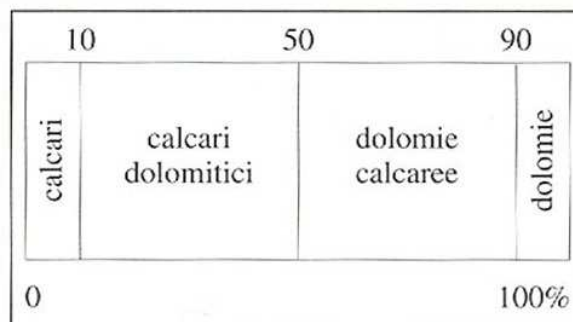


Figura 2.3: Classificazione delle rocce carbonatico-dolomitiche basata sull'incremento del contenuto di dolomite (fonte dell'immagine: <http://www.alexstrekeisen.it>).

Le rocce carbonatiche contengono diversi minerali. Calcite e dolomite sono i più abbondanti, poi l'aragonite, che è più raro e infine tutti gli altri minerali carbonatici che vengono considerati come il risultato di deposizioni eccezionali, come ad esempio l'ankerite, definiti anche “minerali in tracce” (figura 2.4).

E' appropriato classificare i minerali carbonatici in funzione del loro ambiente di deposizione, infatti, i fattori che controllano la diagenesi, la mineralogia e la provenienza di questi minerali, possono differire secondo l'ambiente di deposizione.

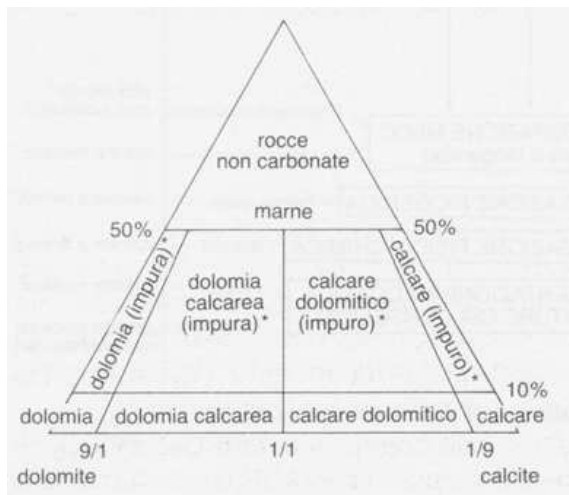


Figura 2.4: Diagramma compositivo per la terminologia delle rocce carbonatiche. L'asterisco va sostituito con un termine compositivo appropriato (siliceo, marnoso, argilloso, carbonioso, ecc.) dovrebbe essere usato, se possibile, al posto della parola “impuro/a” (fonte dell'immagine: <http://www.geo.uniba.it/attachments/article/144/Classif%20Rocce%20Sedim.pdf>)

Minerali composti da $CaCO_3$: Si possono distinguere tre minerali polimorfi con questa composizione: 1) Calcite (struttura romboedrica), è il minerale carbonatico più abbondante ed è il più stabile termo dinamicamente; 2) Aragonite (struttura ortorombica), è 1,5 volte più solubile della calcite; 3) Viterite (struttura esagonale), è stato raramente osservato in sistemi naturali e sempre in condizioni metastabili tra calcite e aragonite, si consideri che la Viterite è 3,7 volte più solubile della calcite e 2,5 volte più dell'aragonite (Morse et al., 1990).

Dolomite: è uno dei minerali carbonatici più abbondanti. La sua formazione rimane controversa per via della sua struttura complessa e ben ordinata e per via del gran numero di differenti tipi di dolomite esistenti. C'è una profonda relazione di stabilità tra dolomite e calcite, le quali si differenziano solo per la maggior presenza di Ca o di Mg nell'ambiente di

formazione. Qualora ci sia maggior presenza di Ca sarà più stabile la calcite mentre in presenza di maggior Mg sarà più stabile la dolomite. In genere nelle acque marine, ma talvolta anche in altri ambienti, è la dolomite a rappresentare la fase stabile dei carbonati.

Il processo di dolomizzazione, è il meccanismo per cui i calcari vengono alterati in dolomiti; quando i calcari entrano in contatto con acque ricche di magnesio, la dolomite e i carbonati ricchi in magnesio e calcio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, rimpiazzano la calcite nelle rocce, volume per volume. La dolomizzazione diviene una ricristallizzazione su larga scala.

In acque con temperatura bassa è difficile che si formi dolomite, normalmente viene sostituita dall'aragonite (Morse et al., 1990).

Altre fasi dei carbonati: Il carbonato tende a formare una varietà idrata. L'agnesite, per esempio, non può formarsi direttamente da liquida a solida in condizioni superficiali, ma si forma attraverso la cristallizzazione di una varietà di carbonato ricco di magnesio in soluzione.

La possibile sostituzione tra calcio e magnesio e ferro e magnesio nella struttura generale dei minerali carbonatici, può generare un elevato numero di minerali dalla diversa composizione e struttura (Morse et al., 1990).

2.3.2 Precipitazione dei Carbonati

La precipitazione dei carbonati in ambiente marino avviene se sono presenti alcuni processi biotici e abiotici; è possibile stimare il grado d'influenza biotica:

a) *Precipitazione abiotica* è controllata dallo stato di saturazione termodinamica e dalla cinetica delle reazioni nella soluzione acquosa; l'influenza degli organismi è insignificante.

b) *Precipitazione biologicamente indotta* o mineralizzazione avviene attraverso un prodotto dell'attività metabolica di un organismo o attraverso la sua interazione con l'ambiente circostante. L'organismo è un agente che causa la reazione e non controlla la tipologia di minerale che precipita. I minerali risultanti da questo tipo di precipitazione differiscono dai loro corrispondenti inorganici.

c) *Precipitazione biologicamente controllata* è un processo nel quale sia la composizione che la forma del minerale, così come l'inizio e la fine della precipitazione sono determinati dall'organismo. L'organismo usa l'attività cellulare per dirigere la nucleazione, la crescita, la morfologia e la locazione finale del minerale che sarà depositato. Tutti i processi di mineralizzazione controllata biologicamente, avvengono in un ambiente isolato, che può essere intercellulare, extracellulare o intracellulare.

Soltanto tre tipologie di precipitazione del carbonato sono importanti: la precipitazione con modalità scheletrica (largamente presente nel tipo di precipitazione controllata biologicamente), la modalità microbica (che predomina nella precipitazione indotta biologicamente) e la modalità abiotica (Tucker et al., 1990).

2.3.3 Caratteristiche dell'ambiente deposizionale dei carbonati

L'attuale distribuzione delle aree di produzione dei carbonati, ci consente di tracciare una mappa delle caratteristiche fisiche e biochimiche dell'ambiente ideale per la deposizione dei carbonati (figura 2.5). Le stesse condizioni ambientali si presentavano con tutta probabilità nel momento di formazione dei carbonati antichi.

È importante sottolineare che, mentre tutti gli altri tipi di sedimento si accumulano passivamente, i sedimenti carbonatici essendo strettamente legati all'attività biologica, crescono attivamente. In questo caso perciò, la biocenosi è strettamente interconnessa con l'ambiente sedimentario, tanto che per definire questo ambiente sedimentario come l'insieme della piattaforma e della comunità biologica che la produce si usa il termine *factory* (Schlager W., 2002).

Elevate deposizioni di carbonati biogenici di piattaforma richiedono anzitutto acque con temperature tropicali o subtropicali, che incrementano la secrezione di carbonato da parte degli organismi e diminuiscono la solubilità del carbonato di calcio in acqua di mare.

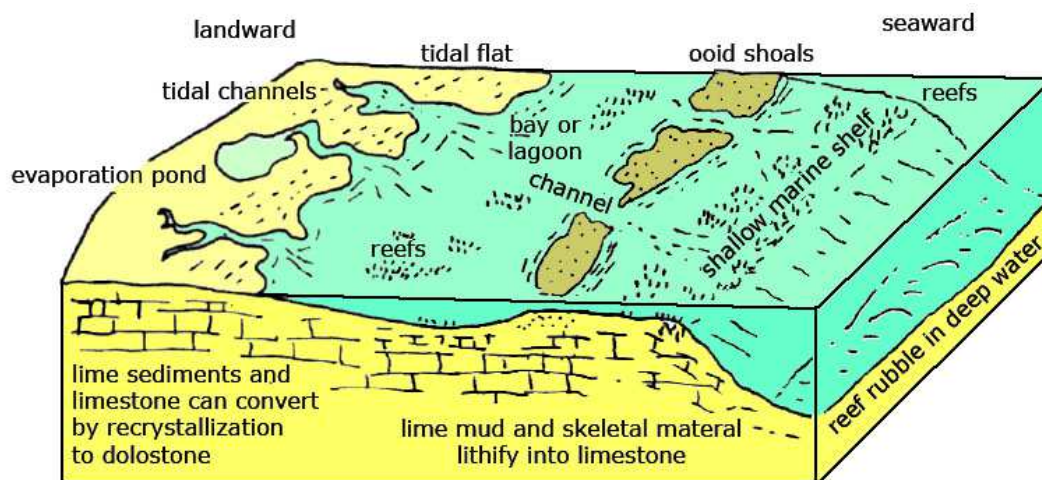


Figura 2.5: Ambienti deposizionali dei carbonati (fonte dell'immagine: <http://www.geologycafe.com>).

La circolazione delle acque deve essere tale da favorire l'apporto di nutrienti agli organismi produttori, in special modo se questi sono sessili come i bivalvi o i coralli. Inoltre la circolazione aiuta a mantenere la salinità delle acque in condizioni ideali, infatti, se non c'è una corretta circolazione delle acque, queste diverranno stagnanti ed evaporeranno con maggiore intensità, dando luogo alla precipitazione di evaporiti.

Gli organismi coinvolti nel ciclo sedimentario dei carbonati sono prevalentemente fotosintetici, necessitano quindi della luce del sole per sopravvivere e per dare origine alle reazioni che determinano la formazione dei carbonati. Ecco perché la maggior parte dei carbonati sono depositati in acque poco profonde (< 10-20 m) e generalmente limpide. Inoltre è importante ricordare che la deposizione dei carbonati in genere avviene in bacini in cui non c'è un forte apporto silico-clastico. Tale apporto, infatti, aumenta la torbidità delle acque riducendo l'irradiazione e la penetrazione della luce. Inoltre i minerali silicatici sono molto più duri di quelli carbonatici per cui la loro presenza riduce quella dei carbonati che vengono fisicamente distrutti per abrasione da parte dei silicati.

Di fatto le rocce carbonatiche possono comunque formarsi anche in acque più profonde e in ambienti più freddi se si presentano le giuste condizioni, purché tali acque non superino la profondità di compensazione dei carbonati che si trova in un intervallo di profondità compreso tra i 3-5 km. (Schlager W., 2002; <http://www.beg.utexas.edu>).

2.4 Carbonati autigeni

Con il termine di origine greca “autigeno”, che significa letteralmente “nato nello stesso posto”, s’indica una roccia che si trova nello stesso luogo nel quale si è originariamente formata. I minerali che costituiscono queste rocce si formano in situ all’interno dei pori interstiziali.

I carbonati autigeni sono, generalmente, formati da deposizioni evaporitiche o da precipitazioni chimiche di acque marine e non marine.

Si possono classificare in accordo con la fonte di origine del carbonio-carbonatico di cui sono composti, stimato attraverso diversi metodi di analisi.

Le forme predominanti nei carbonati autigeni sono la calcite magnesifera (Mg-calcite), la proto-dolomite e l’aragonite, la cui formazione avviene per processi biogeochimici (microbico) che coinvolgono il carbonio, proveniente dalle rocce sedimentarie già presenti nell’ambiente, il metano e lo ione bicarbonato presente nei fluidi idrotermali, che s’inseriscono all’interno del moderno ciclo del carbonio (figura 2.6).

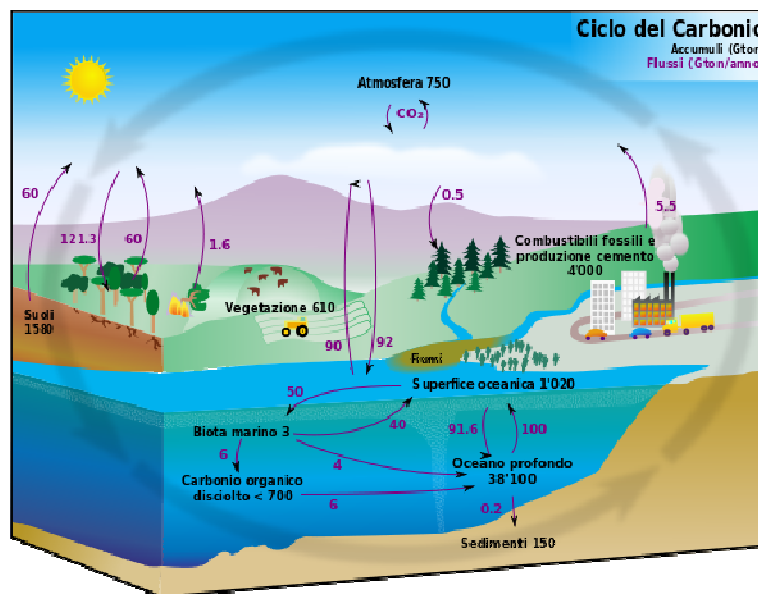


Figura 2.6: Diagramma del ciclo del carbonio. I numeri neri indicano la riserva di carbonio in ogni distretto, in miliardi di tonnellate. I numeri viola indicano quanto di questo carbonio viene mobilizzato ogni anno da una riserva all'altra (fonte dell'immagine: http://it.wikipedia.org/wiki/Ciclo_del_carbonio).

Questo processo è molto importante nel bilancio energetico del ciclo del carbonio, infatti, rimuove circa 1 GT di CaCO_3 dall'acqua di mare, vedi figura 2.6 (Lisitsyn, 1978), oltre ad essere soggetto di molti studi poiché è coinvolto nell'equilibrio del bilancio di CO_2 tra litosfera, atmosfera e oceano. Infine è coinvolto nella regolazione del bilancio di Ca. I meccanismi e i tempi di formazione dei carbonati autigeni sono stati sconosciuti per molto tempo.

Dopo il 1960 l'interesse concernente i processi di formazione dei carbonati autigeni crebbe con la scoperta dei carbonati autigeni metano derivati (methane-derived authigenic carbonates, MDAC) relativo alla metano-ossidazione nei sedimenti oceanici (Niemann et al., 1984).

Nel 1984 furono scoperte le filtrazioni di metano. Questi siti d'infiltrazione corrispondono all'orientamento di fuoriuscita di soluzioni di metano e di getti di gas dal fondo dei sedimenti. Queste strutture determinarono una nuova attenzione rispetto ai carbonati autigeni (Suess et al., 1985). Questo tipo di carbonati autigeni è caratterizzato dalla presenza e dallo sviluppo di comunità biologiche uniche (Sibuet and Olu, 1998) e da una vasta variabilità morfologica, incluso accumuli come camini e scogliere, piattaforme, croste e così via (Lein, 2004).

Tra gli anni '70 e '80, fu scoperto un ampio numero di campi con attività idrotermale, specialmente nella dorsali Medio-Oceaniche. Questi sono caratterizzati dalla fuoriuscita di gas endogeni, come CH_4 e CO_2 , e dalla formazione di minerali di carbonati autigeni, che a seconda dei casi possono formare costruzioni come i camini e accumuli associati agli sfiati idrotermali e ai condotti serpentini (Lein, 2004). Un esempio di quest'ultimo è il campo Lost City, scoperto nel 2001 (figura 2.8). Lost City è caratterizzato dallo sfiatare di fluidi a bassa temperatura dal fondo del mare, e dalla presenza di circa 30 costruzioni carbonatiche a colonna, con dimensioni di oltre 10 m di larghezza e 60 m di altezza. Fu localizzato nell'intersezione tra la dorsale Medio-Oceanica e la faglia attiva del Nord Atlantico come si vede nella figura 2.7 (Kelley et al., 2001; Lein et al., 2002).

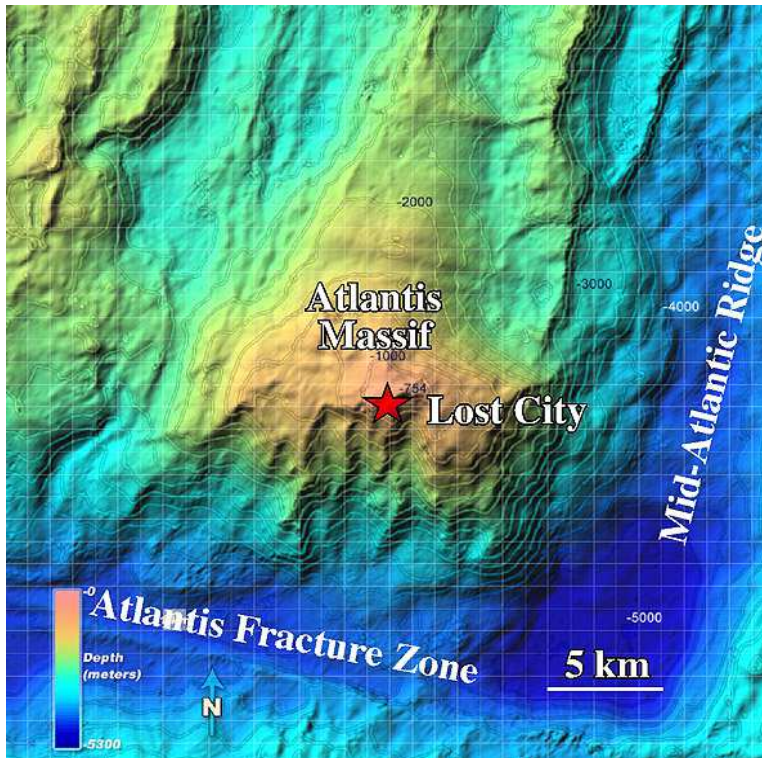


Figura 2.7: Posizione del sito Lost City, sul massiccio Atlantis tra la dorsale medio Atlantica e la faglia attiva del Nord Atlantico (fonte dell'immagine: xmx.forumcommunity.net).

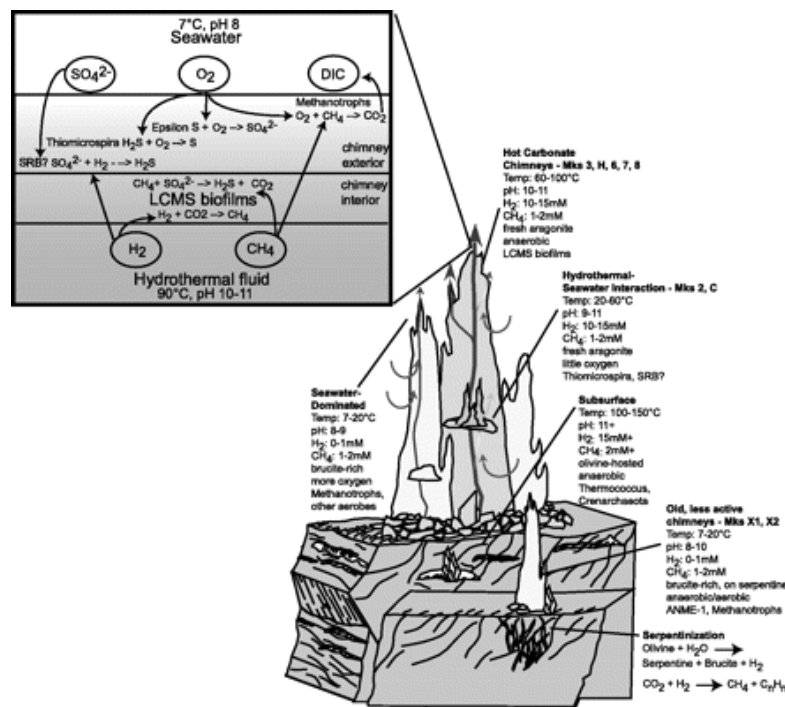


Figura 2.8: Modello biogeochimico del campo idrotermale di Lost City. La composizione chimica dei fluidi dei camini idrotermali è governata dalle reazioni geochimiche esotermiche che avvengono sulla superficie, liberando calore in un processo noto come serpentinizzazione. Queste reazioni esotermiche nella zona serpentinizzata producono H_2 , metano e altri idrocarburi che si riversano nell'ecosistema. Gli ipertermofili *Thermococcales* e *Crenarchaeota* che risiedono sulla sub superficie, dove sia temperatura sia pH possono avere valori molto elevati, consumano

l'abbondanza di H₂ e/o di metano presenti nei fluidi idrotermali che ricoprono la superficie di aragonite appena precipitata dall'attività carbonatica dei camini. Gli elettroni accettori sono introdotti dalla circolazione dell'acqua marina attraverso l'elevata porosità del camino, lasciando gli organismi solfuro-ossidatori e metilo-trofici risiedere sulla porzione esterna dei camini. Con il crescere dell'età dei camini e il loro raffreddamento, gli sfiati idrotermali dominati da H₂ diminuiscono ma trattengono sufficiente metano da supportare i microbi anaerobi metanotrofi *Archaea* (ANME-1), i quali rimpiazzano i LCMS come fitotipo dominante (fonte dell'immagine: <http://aem.asm.org/content/72/9/6257.figures-only>).

Questo sistema di condotti è collocato in un sistema dove la serpentinizzazione della crosta oceanica inferiore e quella del mantello peridotitico superiore, produce grandi quantità di metano e idrogeno riversati nell'acqua circostante; non producono significanti quantità di diossido di carbonio, solfuro d'idrogeno o metalli, che sono i maggiori prodotti degli sfiati dei black smoker. In figura 2.9 è illustrata la differenza di prodotti tra un tipico condotto vulcanico black smoker e quello del campo Lost City. Tutto il fluido arricchito di metano e idrogeno fuoriesce in quanto volatile e sostiene le comunità microbiche, composte da microbi metanogenici e/o metano trofici del tipo Archaea, batteri metano-ossidatori e batteri solfuro-ossidatori e solfato-riducenti (Delacour et al., 2008).

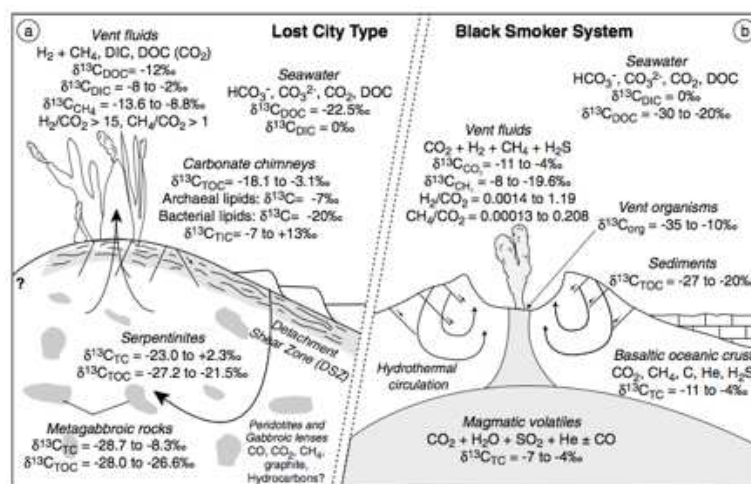


Figura 2.9: Schematica rappresentazione della composizione delle specie di carbonio e degli isotopi del carbonio di diverse riserve coinvolte in un sistema idrotermale. (a) Sistema idrotermale di tipo Lost City e (b) Sistema idrotermale di tipo black smoker. Abbreviazioni: DOC, carbonio organico dissolto; DIC, carbonio inorganico dissolto; TOC, carbonio organico totale; TIC, carbonio inorganico totale; TC, carbonio totale (fonte dell'immagine: Delacour et al., 2008).

Lein (2004) propone una classificazione dei carbonati autigeni divisi in quattro tipologie, ognuna delle quali ha una formazione particolare in condizioni e caratteristiche:

Tipo I: decadimento di materiale organico microbico nei sedimenti

Le condizioni che determinano la formazione di questo tipo di carbonati sono alti contenuti di C_{org} labile ed elevata attività microbica eterotrofica nei sedimenti. Il materiale organico diminuisce nei sedimenti in seguito alla precipitazione dei carbonati. La calcite magnesifera predomina in questo tipo di carbonati.

Tipo II: Carbonati autigeni metano derivati (MDAC)

Questa tipologia si forma come risultato della migrazione del metano, di varie origini, la cui ossidazione in condizioni anaerobiche induce la formazione di carbonati. I campioni studiati in questa tesi appartengono tutti a questa categoria provenendo tutti dallo stesso camino.

Tipo III: Ossidazione microbica e metano idrotermale

Questa tipologia di carbonati autigeni è caratterizzata dall'accumulo sulla superficie del fondo dei prodotti dell'ossidazione microbica per formare croste carbonatiche. La composizione isotopica del carbonio dei carbonati autigeni, ereditata dal metano idrotermale, è un indizio geochimico dell'origine del carbonato.

Tipo IV: Mescolamento di fluidi idrotermali con acqua marina

Questa tipologia di carbonati autigeni è caratterizzata dall'utilizzare come fonte di ossigeno e carbonio il bicarbonato marino, mentre il calcio e parte dello stronzio derivano da fonti idrotermali. I carbonati di questo tipo, che sono stati recentemente scoperti, sono anche in relazione con l'attività microbica. Un complesso consorzio microbico fertilizza le strutture carbonatiche e mantiene l'ambiente nei fluidi idrotermali ridotto ($Eh = -120$ mV) e alcalino ($pH = 9,0-9,9$), in modo da promuovere la precipitazione dei carbonati. Microorganismi (più precisamente procarioti) con una specifica funzione di formazione del calcio non sono stati trovati in natura a oggi. Comunque, è questo tipo di comunità che incrementa il valore di pH dell'acqua del mare per creare condizioni favorevoli per la precipitazione del carbonato di calcio.

2.4.1 Carbonati autigeni metano derivati

In questo studio l'interesse è concentrato verso i carbonati del tipo II, cioè i carbonati autigeni metano derivati (MDAC) che presentano varie morfologie in funzione della natura e della modalità di espulsione dei fluidi, dell'ambiente microbico e del contesto sedimentario in cui si formano.

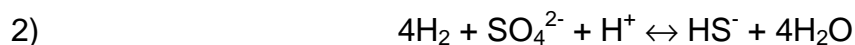
Le zone di filtrazione del metano dipendono dalla specifica tettonica e dai processi geomorfologici in larga scala che riguardano il sito. Lein (2004) determina un'altra classificazione di questo tipo di carbonati, in tre sottotipi a seconda del processo di formazione delle zone di filtrazione del metano: a) filtrazioni di metano diagenetiche; b) filtrazioni di metano termogeniche; c) sono gli stessi del b) con l'assunzione di un contributo idrotermale al fluido.

Le infiltrazioni di metano studiate finora mostrano che il metano può essere ossidato sia in condizioni aerobiche sia anaerobiche, ma che in ogni caso l'attività microbica è necessaria per determinare l'ossidazione. I batteri detti metanotrofi partecipano all'ossidazione aerobica.

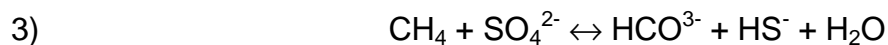
Il meccanismo dell'ossidazione anaerobica del metano e il ruolo di microorganismi fisiologicamente differente in questo processo, sono ampiamente discussi da Zehnder e Brock (1979, 1980) fin dalla loro prima pubblicazione. Basandosi su esperimenti di laboratorio eseguiti con colture puramente metanogene, questi autori hanno dimostrato che se il substrato (CO_2 , H_2) è esaurito è il contenuto di metano è elevato, le metanogenesi iniziano dall'ossidazione anaerobica del metano, in accordo con la reazione:



Dato che nelle colture pure l'accumulo d'idrogeno è supposto, questo processo risulta molto lento, tanto che la reazione 1) deve avvenire simultaneamente alla seguente reazione solfato riducente:



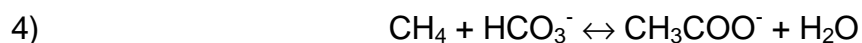
In un ecosistema anaerobico naturale questo implica il coinvolgimento dei batteri solfato riduttori. Il risultato della somma delle equazioni 1) e 2) rientra nel campo dell'ossidazione del metano solfato dipendente (SDMO):



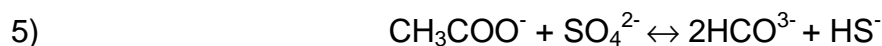
L'ipotesi che l'ossidazione del metano potesse essere fatta direttamente dai batteri solfato-riducenti era già stata proposta tra il 1976 e il 1977 da vari studiosi (Barnes et al., 1976; Reebourgh and Heggie, 1977). I risultati di più recenti studi biomolecolari hanno indicato il regno Archaea come biomarker della presenza di metanogenesi (Turova et al., 2002).

Lein (2004) ha usato gli isotopi dell'ossigeno dei carbonati autigeni per descrivere la causa del coinvolgimento degli accettori di elettroni nell'ossidazione anaerobica del metano. Il valore del $\delta^{18}\text{O}$ dei carbonati differisce sostanzialmente dal valore del $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua di mare e il solfato lo dissolve, perciò limita la loro partecipazione come donatori di ossigeno nell'ossidazione anaerobica del metano, in accordo con le equazioni 1) e 3).

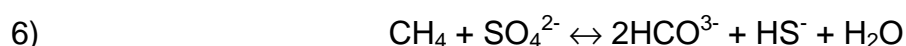
In accordo con le conclusioni di Valentine e Reebourgh (2000), queste reazioni procedono all'ossidazione di metano attraverso l'acetato e l'acqua come mostrato nella seguente reazione:



risultando nell'attività della metanogenesi acetoclastica, con la conseguente partecipazione di batteri solfato riducenti e l'ossidazione anaerobica dell'acetato, com'è mostrato nell'equazione 5):



La somma delle reazioni 4) e 5) mediante le metanogenesi e le solfato riduzioni, generano la reazione 6), in modo simile alla reazione 3) per opera dei SDMO:



L'ossidazione anaerobica è mediata da un consorzio microbico che include maggiormente i microbi metanogeni Archaea e i batteri solfato riduttori.

Da molti studi recenti sui MDAC risulta che una delle aree più attive in questo momento è il Golfo di Cadice, Oceano Atlantico; lo studio approfondito di quest'area ha permesso di proporre il modello mostrato in figura 2.10, che spiega e semplifica i principali processi di migrazione di fluidi ricchi d'idrocarburi e di formazione di tre diverse tipologie di concrezioni carbonatiche.

Si può osservare che il metano, di diversa origine e altri fluidi associati tendano a migrare verso la superficie in tre modi: attraverso condotti di

alimentazione associati a morfostrutture specifiche, quali vulcani di fango e pockmarks, per galleggiamento o risalita attraverso strati porosi, o per risalita canalizzata attraverso discontinuità quali fratture e faglie. In questo modello si rende evidente come, nel primo caso, si abbia la formazione di concrezioni carbonatiche poco consolidate con sedimenti e brecce fuoriuscite da vulcani di fango. Nel secondo caso, la risalita di fluidi tende a interessare un'ampia parte del fondale, dove si formano croste o pavimenti carbonatici alla superficie, o comunque negli strati più superficiali del sedimento. Nel terzo caso, invece, la cementazione avviene lungo zone in cui il passaggio dei fluidi è localizzato, si ha quindi la tendenza alla formazione di strutture tipo condotti o camini. Anche la mineralogia è differente: le concrezioni sono formate all'80-90% da calcite, le croste prevalentemente da aragonite e calcite, invece i camini da dolomite con scarsa calcite (Magalhães et al., 2012).

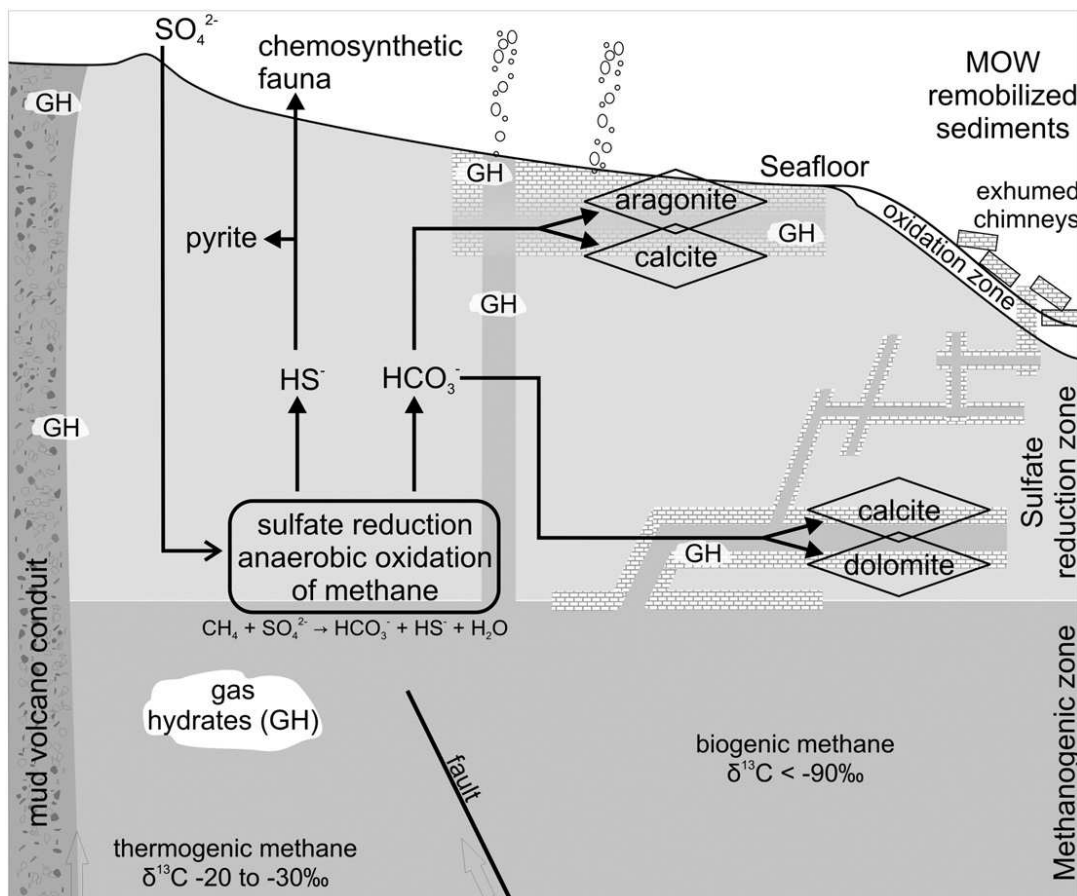


Figura 2.10: Modello dei processi di migrazione di fluidi e formazione di MDAC proposto per il Golfo di Cadice (Magalhães et al., 2012).

I campioni analizzati in questa tesi provengono da uno dei camini carbonatici prelevati lungo l'argine del fiume Enza nell'Appennino settentrionale e dai sedimenti che li contengono. Lo studio delle concrezioni presenti nell'Appennino settentrionale consente di confrontare sistemi di emissioni antichi, in ambiente marino con quelli attualmente presenti in condizioni sub-aeree.

2.4.1.1 Processi biogeochimici

Il particolare processo associato al consumo di metano all'interno dei primi metri di sedimento dei fondali marini è l'ossidazione anaerobica del metano (AOM – Anaerobic Oxidation of Methane). L'AOM è responsabile per la precipitazione di carbonati autigeni (MDAC – Methane Derived Authigenic Carbonates). L'estensione laterale e verticale di queste concrezioni è controllata dall'equilibrio tra l'intensità del flusso di metano e l'abilità di ossidazione del metano e riduzione dei solfati da parte dei consorzi microbici. Modelli numerici hanno mostrato come la bioturbazione e il tasso di sedimentazione influenzino il passaggio dei fluidi all'interno dei sedimenti, incidendo quindi anche sull'efficienza dei microbi e di conseguenza sulla precipitazione di carbonati.

I carbonati autigeni registrano l'evoluzione dell'attività delle aree di emissione spontanea. La loro mineralogia, geochimica e firma isotopica, dipendono dalla composizione dei fluidi da cui si originano, di cui perciò forniscono informazioni sull'origine ed evoluzione.

E' noto ad esempio, che la mineralogia dei carbonati è generalmente dominata da aragonite e calcite-magnesifera, anche se talvolta le fasi dominanti possono divenire dolomite e ankerite, come nel caso dei camini dolomitici della Val d'Enza analizzati in questa tesi. Inoltre, tutti i carbonati originati in presenza di cold seeps hanno un valore molto negativo di $\delta^{13}\text{C}$, che sta a indicare che sono prodotti metano derivati.

2.4.1.2 Concrezioni tubolari

Le concrezioni tubolari sono generalmente cilindriche o a forma di condotto e sono associate alla presenza di cold seeps. Tipicamente presentano un'apertura centrale che si sviluppa per la lunghezza del condotto e può avere dimensione variabile da pochi millimetri fino a diverse decine di centimetri secondo la dimensione della concrezione. Talvolta l'apertura può essere vuota, mentre altre volte è riempita da sedimenti depositati dopo la formazione del camino; in alcuni casi le aperture possono essere più di una (Nyman et al., 2010).

Le concrezioni tubolari possono avere svariate forme, non sempre presentano quella tipica a camino ma sono schiacciate o bitorzolute formando strutture dall'aspetto originale.

Nyman et al. (2010) suggeriscono una classificazione per le concrezioni tubolari: *concrezioni a tubo* (pipe), cilindriche con diametro di circa 10-40 cm, all'incirca uguale per tutta la lunghezza che varia da 50 cm a 1 m; *concrezioni sinuose* (sinuous), simili a quelle a tubo con diametro abbastanza costante (circa 5 cm) ma molto più bitorzolute. Non si sviluppano in modo lineare lungo i sedimenti ma si piegano al loro interno, per circa un metro; *concrezioni coniche* (conical), hanno forma conica con diametro alla superficie di circa 50 cm e diametro alla base di circa 1 m. Possono raggiungere lunghezze di 1,5 m; *concrezioni bulbose* (bulbous), hanno forma allungata tra i 50 cm e 1 m, ma presentano una morfologia che alterna zone schiacciate a rigonfiamenti che determinano diametri variabili tra 10 e 50 cm. In queste concrezioni le condotte sono in genere molto piccole o assenti, presentando fratture al loro interno (fig.2.12).









Morphology		Size	Morphology		Size
Pipe		L: 0.5 - 1 m D: 10 - 40 cm	Spherical		D: 0.5 - 2 m
Bulbous		L: 0.1 - 5 m D: up to 0.5 m	Blocks		D: 1 m (av)
Sinuuous		L: 1 m (av) D: 5 cm (av)	Brecciated blocks		D: 0.5 - 2 m (av)
Conical		L: 1 - 1.5 m D: 1 m (av)	Concretionary beds		L: 10s m W: 5 cm - 1 m

Figura 2.12: Classificazione morfologica di concrezioni tubolari e di altra forma, del fiume Whangaehu, Nuova Zelanda. L = length of tubular concretion, D = diameter (Nyman et al., 2010).

3 Area di studio

3.1 L'Appennino Settentrionale

Gli Appennini sono una catena a falde polifasica (*fold and thrust belt*) sviluppatasi dall'Oligocene in seguito alla collisione tra la placca Europea e la microplacca Padano-Adriatica, una propaggine della placca Africana. La collisione tra le due zolle continentali è avvenuta in seguito alla chiusura dell'area oceanica del paleo-oceano Ligure-Piemontese, che era parte della Tetide (figura 3.1).

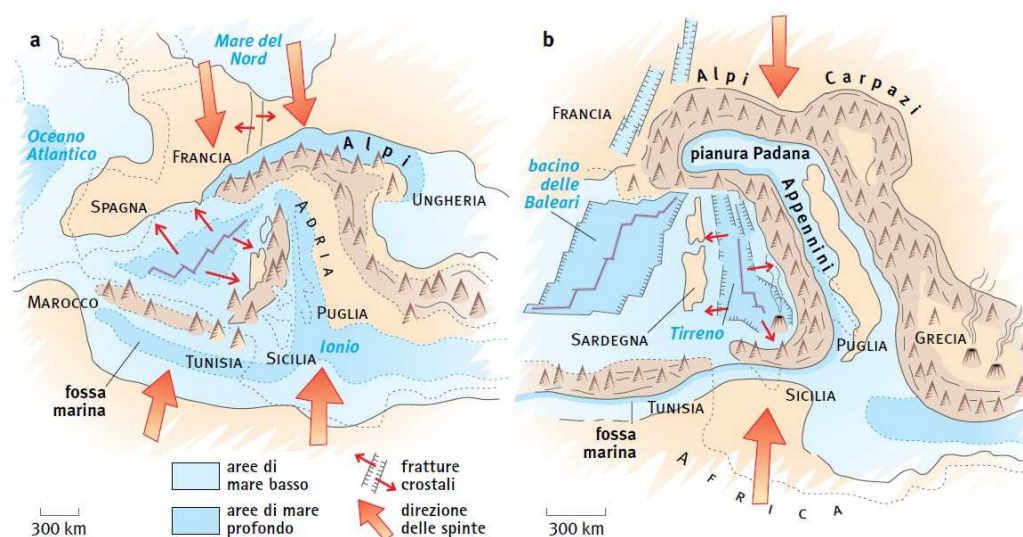


Figura 3.1: Nella prima fase della formazione della catena, tra 30 e 10 milioni di anni fa, l'apertura del mare balearico fu accompagnata dalla deriva verso est del piccolo blocco della Sardegna e della Corsica. In Toscana, le rocce calcaree depositate nell'antico mare della Tetide furono trasformate in marmi, le argille e le arenare in ardesie. La seconda fase di formazione degli Appennini, a partire da 10 milioni di anni fa, fu invece accompagnata dalla contemporanea apertura del Mar Tirreno. Lungo le fratture crostali che bordavano il bacino in via di sprofondamento, i magmi profondi del mantello risalirono (e ancora oggi risalgono) verso la superficie, formando numerosi vulcani, parte dei quali è oggi estinta (fonte dell'immagine: La Terra – Zanichelli).

L'Appennino settentrionale deriva dalla complessa deformazione dei sedimenti meso-cenozoici depositi in condizioni sottomarine (Capozzi et al., 2010) (figura 3.2).

Dal Messiniano anche le zone esterne della catena e dell'avampaese padano sono coinvolte nelle fasi deformative. La progressiva migrazione delle falde verso nord-est ha assunto il ruolo principale nell'evoluzione dell'avanfossa migrante

dell'Appennino e nella formazione contemporanea delle varie aree di retro-arco (Bacini Liguro-Provenzale e Tirrenico; rispettivamente dal tardo Oligocene al Miocene inferiore e dal tardo Miocene al Pliocene) (Oppo, 2011).

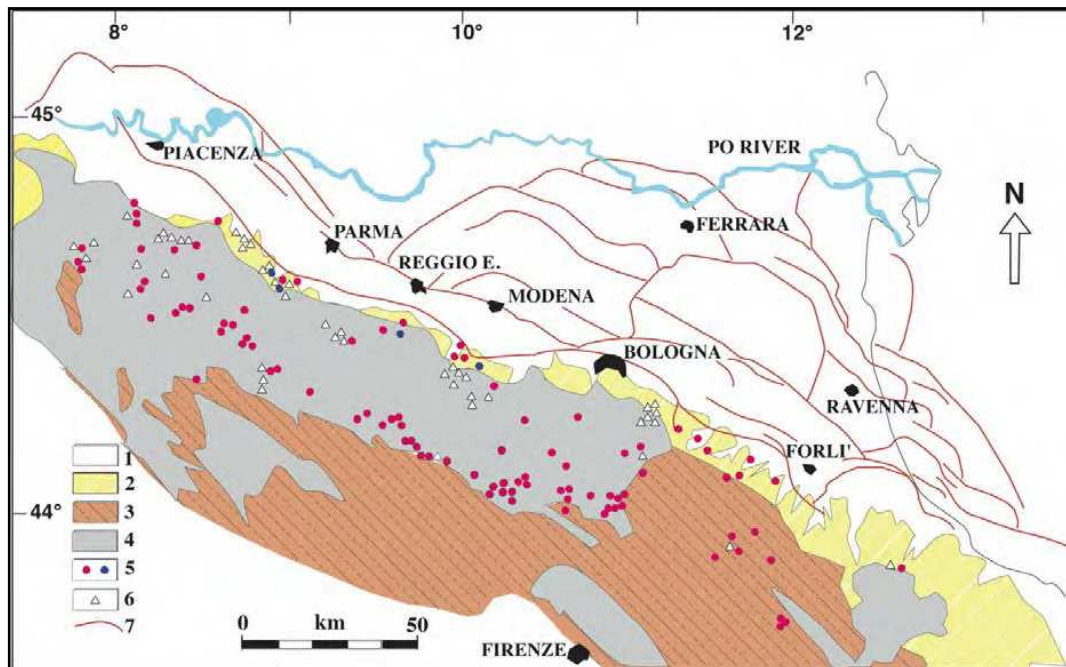


Figura 3.2: Carta geologica sintetica e localizzazione delle emissioni di fluidi dell'Appennino Settentrionale (Modificata da Capozzi and Picotti, 2010). 1: Quaternario continentale; 2: unità di avanfossa marine e continentali plio-pleistoceniche; 3: unità di avanfossa mioceniche; 4: unità Liguri ed Epiliguri; 5: emissioni spontanee di fluidi, in blu quelle considerate in questo studio; 6: manifestazioni di olio e gas da pozzi superficiali; 7: fronte dei thrusts sepolti.

Durante la migrazione del sistema di sovrascorrimenti nell'avanfossa si ebbe la sovrapposizione della falda ligure, formata dai sedimenti pelitici del cuneo di accrezione Mesozoico e la deposizione in bacini minori situati sopra di essa, oggi formanti le successioni Epiliguri eocenico-plioceniche (Capozzi et al., 2010).

La fase principale della genesi del settore centrale dell'Appennino settentrionale si è avuta tra l'Oligocene e il Miocene inferiore. In seguito, l'evoluzione della catena ha subito un rallentamento, che ha anche visto diminuire il tasso di avanzamento della coltre ligure sulle unità più recenti, sino alla completa cessazione dello spostamento nel Messiniano.

Studi recenti hanno mostrato che la maggior parte del rilievo appenninico che comprende la zona d'interesse in questo studio, è interessato da attività tettonica recente dovuta a faglie normali ad alto angolo, mentre il fronte montano è

correlabile con l'attività di un thrust profondo che deforma l'intera coltre ligure sino ai depositi continentali olocenici.

3.2 Descrizione dell'affioramento

L'affioramento dei carbonati metano derivati studiati in questa Tesi di Laurea è situato nell'area centrale dell'Appennino Settentrionale, tra Parma e Reggio Emilia, lungo il fiume Enza (fig.3.3).

Nell'area è particolarmente rilevante la presenza dell'anticlinale Quattro Castella (figura 3.3C), che ha iniziato la sua attività a partire dal tardo Pliocene. La successione affiorante nei pressi del comune di San Polo d'Enza mostra la progressiva transizione da un ambiente marino di piattaforma esterna (Argille Azzurre, Pleistocene Inferiore) ad ambiente continentale (Emilia Romagna System) (Gunderson et al., 2013).

La zona dell'affioramento dove sono presenti le concrezioni carbonatiche è composta da circa 64 m di argille siltose di colore grigio-azzurro. Al loro interno, tra 30 e 60 metri dalla base, sono presenti numerose concrezioni e camini carbonatici. La lunghezza di questi ultimi è variabile da poche decine di cm a 2 metri, mentre il diametro di norma non supera i 30 cm (figura 3.4). I condotti carbonatici sono per lo più sub-verticali rispetto al piano di campagna, mentre la stratificazione della successione sedimentaria immerge progressivamente dai 55° alla base sino ai 35° dell'ultimo livello, colonizzato in prevalenza da alghe corallinacee (Gunderson et al., 2013).

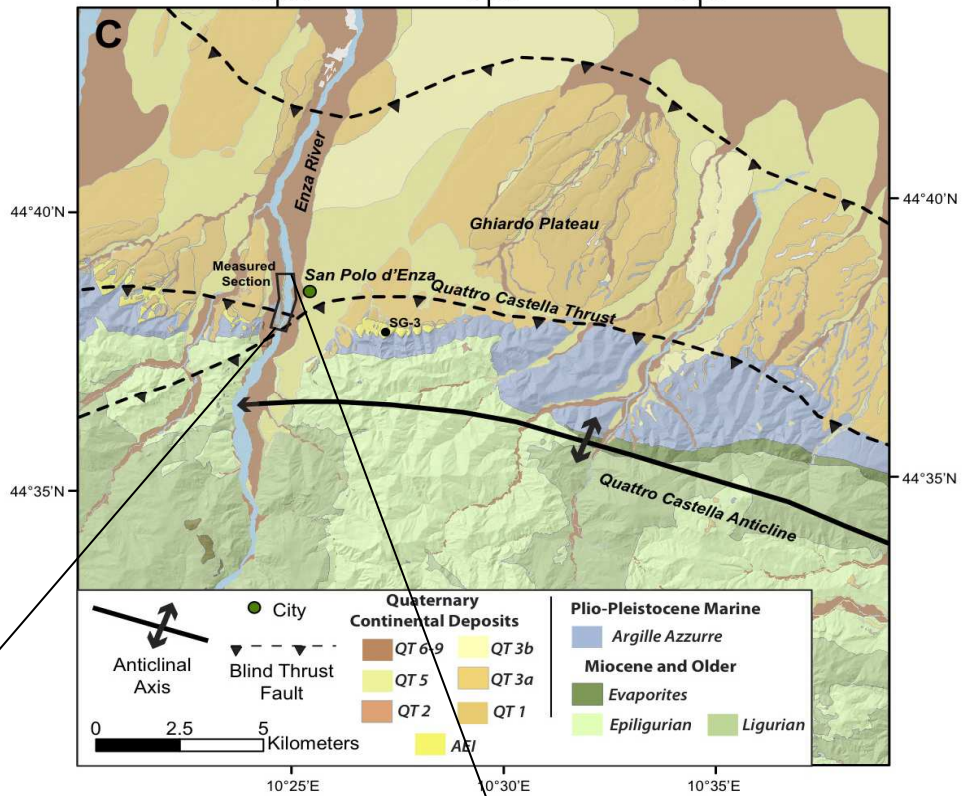
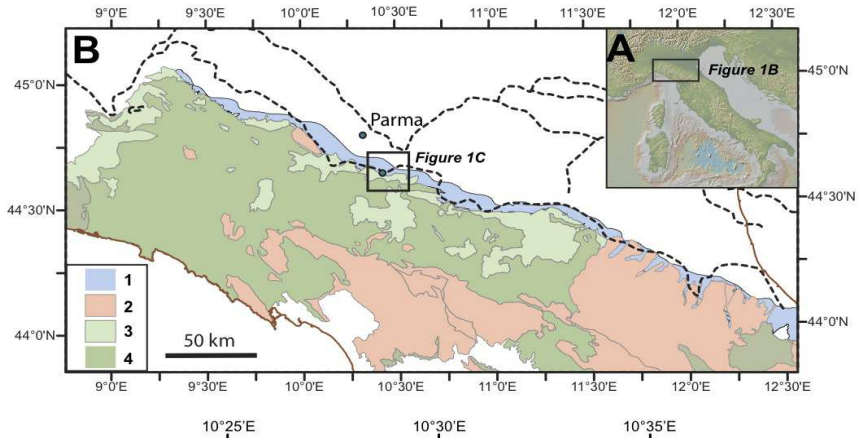


Figura 3.1: (A) Localizzazione dell'area di studio. (B) Mappa geologica dell'Appennino settentrionale; nel riquadro è evidenziata l'area di studio. 1: Argille Azzurre; 2: Depositi profondi del Miocene; 3: Unità Epiligure; 4: Unità Ligure. (C) Mappa geologica dell'area di studio e dell'anticlinale Quattro Castella (Gunderson et al., 2013). L'area di studio è inquadrata in nero sul fiume Enza. (D) Immagine dell'affioramento sulla riva del Fiume Enza.

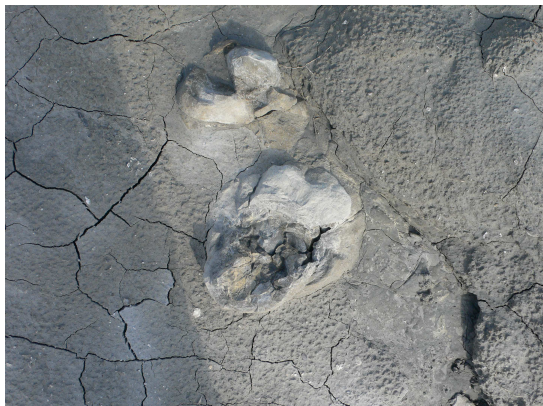


Figura 3.4: Immagini dell'affioramento sulla riva dell'Enza. Si possono notare diverse forme e dimensioni di camini affioranti dalle Argille Azzurre.

4 Campioni e metodi di analisi

4.1 Descrizione dei campioni

I campioni analizzati in questa tesi provengono dalla concrezione EN5 (Enza5) e dai sedimenti incassanti.

Una prima descrizione dei campioni è stata compiuta osservando le loro caratteristiche macroscopiche, sia morfologiche che tessiturali. Durante questa fase preliminare, alla quale sono succedute le analisi mineralogiche, chimiche e del contenuto di Total organic carbon (TOC), ha fornito un'indicazione delle loro caratteristiche morfologiche, del colore (in prima istanza indicativo di una maggiore o minore intensità di ossidazione delle parti esterne del campione), della quantità di fori e fratture, indicativi della porosità secondaria.

4.1.1 EN5

EN5 presenta la forma di un condotto o “*chimney*”, ossia una concrezione di forma tubolare (vedi paragrafo 2.4.1.2) con forma allungata piuttosto regolare e circolare. Tuttavia non presenta una zona cava centrale lungo la sua lunghezza, e non presenta fratture o fori. Ha una lunghezza totale di circa 63 cm e un diametro che varia dai pochi millimetri alle estremità sino a un massimo di 20 cm (fig.4.1).

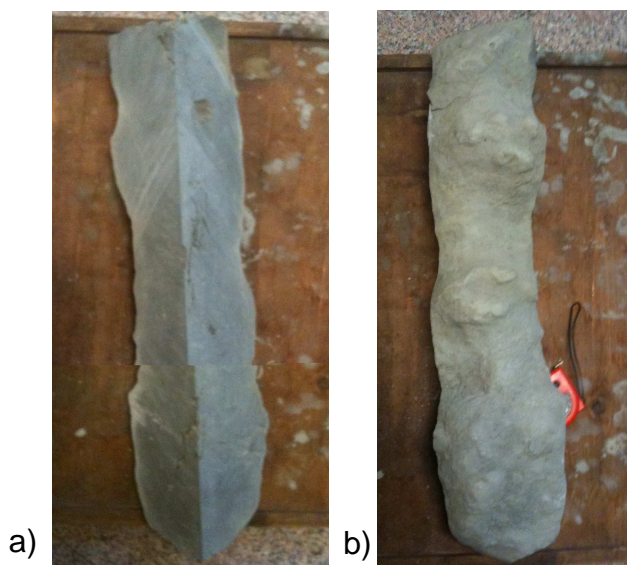


Figura 4.1: Il camino EN5 è stato tagliato in quattro parti per poterne estrarre i campioni. a) superficie interna del camino; b) superficie esterna

La superficie esterna è irregolare e meno cementata rispetto alle aree interne. E' di colore grigio chiaro, lasciando supporre una ridottissima presenza di sostanza organica.

Con l'aiuto di un flessibile per roccia il camino è stato suddiviso in otto parti, 7 lunghe circa 9 cm e una di qualche centimetro. Le sezioni sono state numerate da 1 a 8 partendo dalla base fino al tetto (figura 4.2).

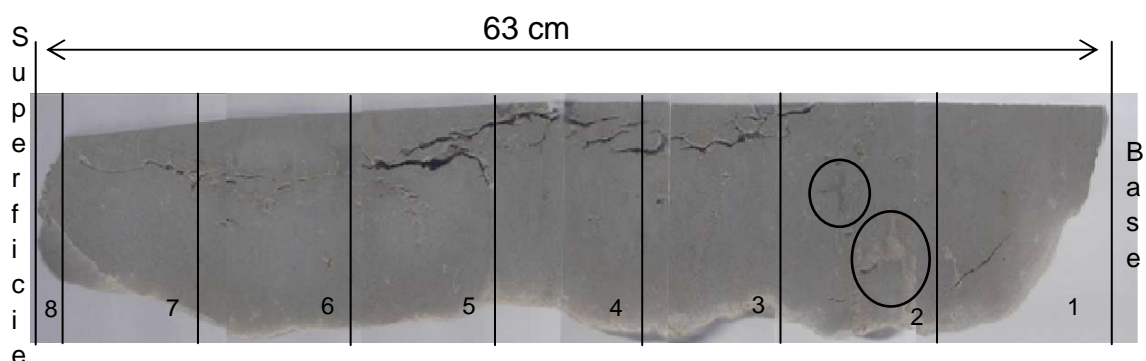
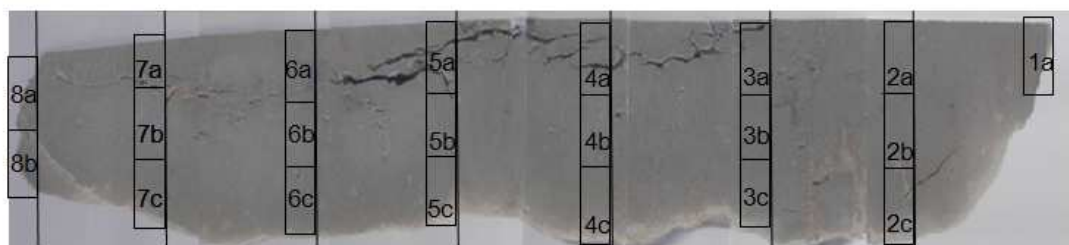


Figura 4.2: EN5 con indicate le otto sezioni in cui è stato diviso. Nei cerchietti sono messe in evidenza alcune delle zone di colore diverso.

In alcune delle sezioni sono presenti aree più chiare e zone di colore più scuro, che potrebbero avere una mineralogia differente dal resto della roccia (figura 4.2).

Alla base di ogni sezione è stata tagliata una fetta di circa 1 cm di spessore; di ognuna sono stati fatti dei sotto-campioni (nello specifico 3 per le sezioni da 2 a 7, 1 per la sezione 1 e 2 per la sezione 8) così da ottenere informazioni circa la composizione del camino sia dall'alto verso il basso che dal centro verso l'esterno. La scelta della posizione dei campioni ha considerato inoltre la presenza di zone di colore diverso. Sono stati ottenuti così 21 campioni.



I campioni sono stati polverizzati prima con la pressa poi con il mulino elettrico di agata per poter essere usati nelle analisi.

4.1.2 Campioni di sedimento

Oltre ai 21 campioni provenienti dal camino, ne sono stati analizzati anche 31 del sedimento incassante.

I campioni sono numerati in ordine crescente, dove il campione 004 proviene dalla base della successione e il numero 162 dai sedimenti più recenti (fig.4.3).

L'affioramento è di circa 60 metri; sono stati raccolti campioni circa ogni 5 cm. I campioni considerati per questo lavoro sono stati scelti in seguito all'analisi biostratigrafica sui foraminiferi bentonici, scegliendo soltanto quelli più indicativi.

Il sedimento analizzato ha una granulometria corrispondente alle argille e silt fine.

L'analisi dei sedimenti è importante per indagare le modalità di formazione dei camini stessi, poiché non è ancora del tutto chiaro in quali tempi queste concrezioni si siano formate e se nel farlo abbiano modificato il sedimento

circostante.

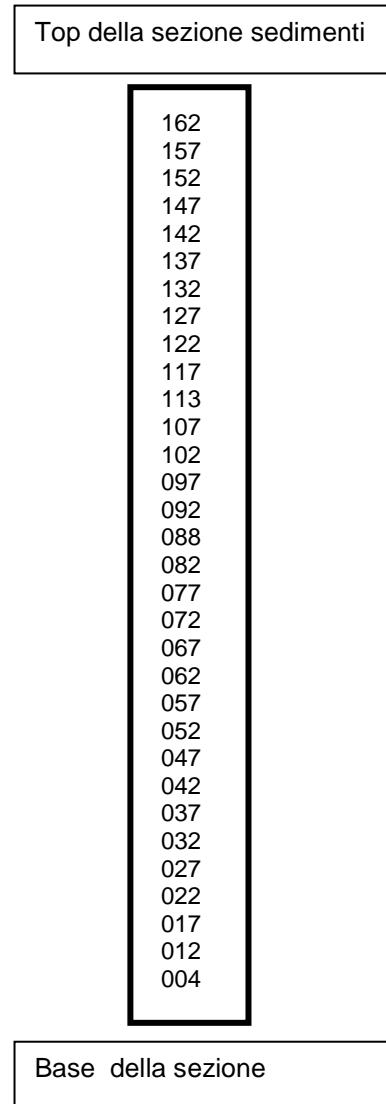


Figura 4.3: Disposizione dei campioni di sedimento lungo la colonna sedimentaria.

4.2 Metodi di analisi

4.2.1 Diffrazione a raggi X (X-Ray Diffraction; XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è probabilmente lo strumento diagnostico più potente per identificare la struttura cristallina delle sostanze. Usando un cristallo come un reticolo di diffrazione dei raggi X, è possibile stabilire la forma e le dimensioni della cella elementare del cristallo e definire come gli atomi sono sistemati al suo interno. Pur non fornendo dirette informazioni sulla composizione elementare, essa permette di definire le fasi cristalline presenti in un campione incognito e la loro struttura tridimensionale. Inoltre è applicabile a ogni tipo di materiale, organico o inorganico, monomero o polimerico, purché cristallino, il che comprende circa il 95% di tutti i materiali solidi (<http://www.stidium.unict.it>).

Dato un reticolo cristallino, costituito da vari atomi ordinatamente disposti secondo piani reticolari, aventi distanza interplanare d , i raggi incidenti (paralleli e monocromatici) con angolo θ , sono riflessi nelle direzioni Z . Per evitare che i raggi riflessi si annullino è necessario che la differenza di cammino ottico ($AB+BC$) sia uguale a un numero intero di lunghezza d'onda (fig.4.4). Essendo l'angolo $AzB = BzC = \theta$, indicando con d la distanza zB avremo che $AB + BC = n \lambda$ da cui deriva la Legge di Bragg:

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

dove d è la distanza dei piani reticolari, θ è l'angolo compreso tra il fascio di raggi X incidente e il piano reticolare e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X monocromatici.

Il metodo più usato è quello delle polveri che permette di studiare la diffrazione dei raggi X anche per materiali cristallini

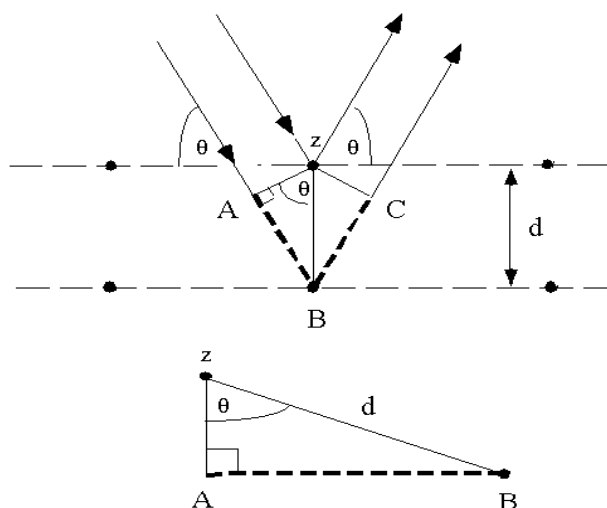


Figura 4.4: Determinazione della Legge di Bragg usando la geometria della riflessione ed applicando la trigonometria. Il raggio inferiore deve attraversare una distanza extra ($AB + BC$) per continuare a viaggiare parallelo ed adiacente al raggio superiore (fonte dell'immagine: <http://ww2.unime.it/web/ita/bragg/bragg2.htm>).

allo stato di aggregato finissimo incoerente, naturali o artificiali. Nelle polveri microcristalline, avendo i singoli piani un orientamento casuale, per ragioni statistiche, una parte di essi è sempre in grado di diffrangere i raggi X secondo l'equazione di Bragg. Questo metodo presenta notevoli vantaggi non essendo distruttivo la sostanza dopo l'analisi rimane inalterata, bastano piccolissime quantità di materiale, che non deve subire particolari trattamenti.

Vengono preparati dei vetrini con qualche milligrammo di polvere impastata con acqua distillata. Si lasciano asciugare i vetrini all'aria e ci si assicura che il sottile strato spalmato sul vetrino abbia tutto circa lo stesso spessore (figura 4.5). Ora i campioni sono pronti per essere inseriti nel diffrattometro.

I dati prodotti dal diffrattometro sono analizzati con il programma Xpert High Score che produce diffrattogrammi dei vari campioni. Analisi di fase possono essere fatte grazie ad una comparazione del diffrattogramma ottenuto da un esemplare con un gran numero di schemi presenti nel database ufficiale.



Figura 4.5: Fase di essiccamento all'aria dei vetrini dei campioni EN5. Una volta pronti verranno messi nel diffrattometro.

4.2.2 Fluorescenza di raggi X (X-Ray Fluorescence; XRF)

La spettrometria per fluorescenza dei raggi X permette di eseguire analisi qualitative e quantitative di un grande numero di elementi, purché questi abbiano un numero atomico non molto inferiore a quello dell'azoto ($_{7}\text{N}$). E' una tecnica versatile che consente di analizzare fino a 80 elementi, che si trovino nel campione con abbondanza variabile dal 100% a qualche decina di parti per milione.

E' la tecnica più usata per la determinazione di elementi maggiori e in tracce di campioni di roccia. E' un metodo relativamente rapido, sensibile e preciso.

Consiste nell'irraggiare un campione di polveri con un fascio di raggi X primari, incidente sulla superficie del campione, producendo il distacco di un elettrone dall'atomo di elemento che assorbe il fotone X. Quando un elettrone, appartenente a un orbitale più esterno, salta nella posizione occupata dall'elettrone distaccato, viene prodotta energia sotto forma di raggi X secondari.

Questa "luce" è chiamata fluorescenza ed ha una lunghezza d'onda tipica di ciascun elemento. L'intensità della radiazione misurata è invece proporzionale alla concentrazione di ciascun elemento.

La spettrometria dei raggi X di fluorescenza è un metodo di confronto per cui, per un'accurata analisi quantitativa, occorre tracciare delle curve di taratura utilizzando una serie di campioni a composizione nota (standard internazionali di riferimento) riportando l'intensità dei raggi X di fluorescenza in funzione della concentrazione dell'elemento che li genera. Infine, le intensità dei raggi X emessi dal campione a composizione incognita saranno confrontate con quelle emesse dagli standards di riferimento (http://xoomer.virgilio.it/gbook/add_box/chim_strum/xrf.pdf).

Per eseguire quest'analisi il campione dopo essere stato polverizzato, viene trasformato in una pasticca pressata composta da circa 0,5 gr di campione e circa 3 gr di acido bórico. Per produrre le pasticche si utilizza una pressa idraulica che comprime il campione e l'acido bórico a 30 bar per alcuni minuti.

Gli elementi dosati di routine sono divisi in elementi maggiori ed elementi in tracce.

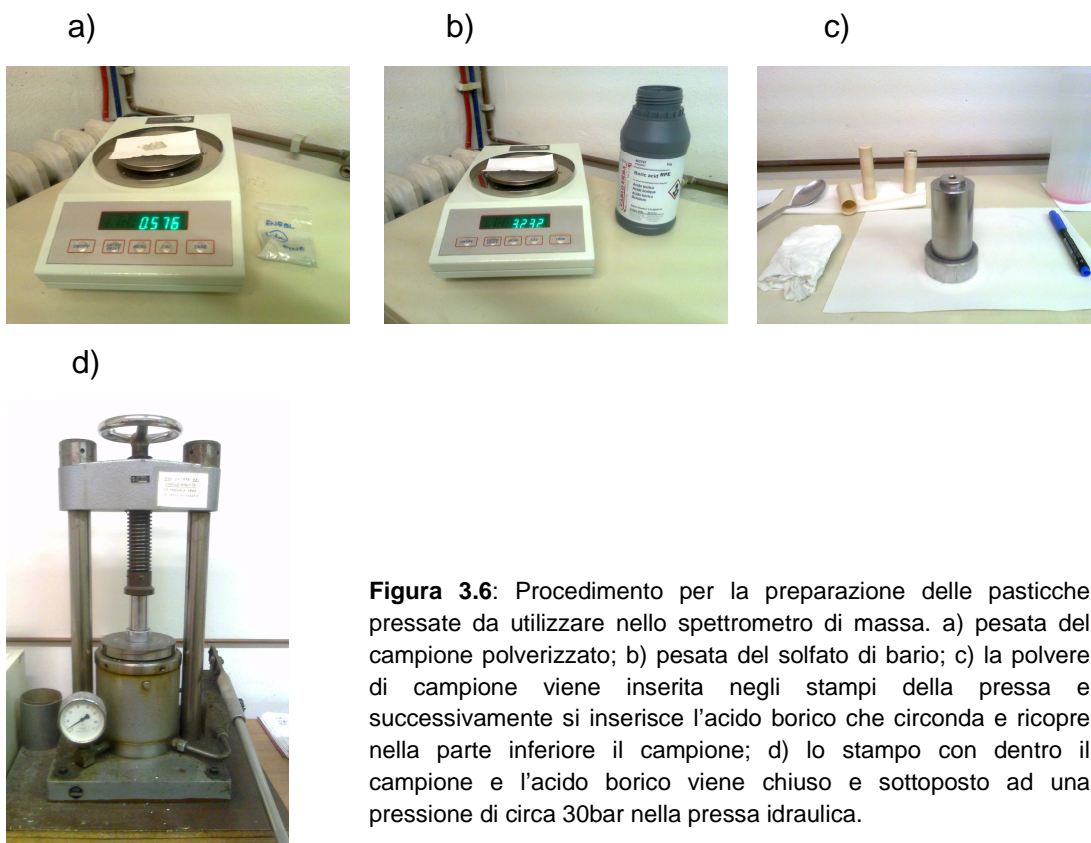


Figura 3.6: Procedimento per la preparazione delle pasticche pressate da utilizzare nello spettrometro di massa. a) pesata del campione polverizzato; b) pesata del solfato di bario; c) la polvere di campione viene inserita negli stampi della pressa e successivamente si inserisce l'acido borico che circonda e ricopre nella parte inferiore il campione; d) lo stampo con dentro il campione e l'acido borico viene chiuso e sottoposto ad una pressione di circa 30bar nella pressa idraulica.

Gli elementi maggiori sono: Silice (SiO_2), Biossido di Titanio (TiO_2), Ossido di Alluminio (Al_2O_3), Ossido Ferrico (Fe_2O_3), Ossido di Manganese (MnO), Ossido di Magnesio (MgO), Ossido di Calcio (CaO), Ossido di Sodio (Na_2O), Ossido di Potassio (K_2O), Anidride Fosforica (P_2O_5). Mentre gli elementi in tracce sono: Scandio (Sc), Vanadio (V), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Nichel (Ni), Rame (Cu), Zinco (Zn), Gallio (Ga), Arsenico (As), Rubidio (Rb), Stronzio (Sr), Ittrio (Y), Zirconio (Zr), Niobio (Nb), Bario (Ba), Lantanio (La), Cerio (Ce), Piombo (Pb), Torio (Th), Zolfo (S) e occasionalmente Bromo (Br), Cloro (Cl), Molibdeno (Mo), Stagno (Sn), Uranio (U). Per analizzare i nostri campioni compileremo una tabella che contenga i valori di tutti gli elementi maggiori e di tutti gli elementi minori citati ad eccezione di Cl, Sn e U.

A completamento dell'analisi è necessario fornire il dato del contenuto in sostanze volatili, ottenuto per via gravimetrica previo riscaldamento a 950°C o attraverso analisi termica.

4.2.2.1 Analisi del contenuto di Sostanza Organica per termogravimetria o LOI (Loss of Weight on Ignition)

Prima di effettuare l'XRF è necessario verificare il contenuto di sostanza organica contenuta nei campioni attraverso le LOI.

Questo procedimento, che permette un'osservazione quantitativa e non qualitativa del contenuto di sostanza organica, si compie utilizzando crogiuoli di platino, una fornace che raggiunga temperature attorno ai 1000°C e una bilancia elettronica arrotondata al 4° decimale.

Prima di tutto si eseguono due pesate a vuoto dei crogiuoli in precedenza stazionati in forno a 950°C per circa 2 ore. Dopo di che si mette in ogni crogiuolo una quantità di campione di circa 0,50 gr, che andranno in forno per circa 12 ore sempre a una temperatura di 950°C.

Dato che i nostri campioni sono molto ricchi di carbonato, è necessario spegnere il forno prima di inserirli all'interno, lasciando raffreddare fino a circa 450°C, poiché alla temperatura di 950°C ci potrebbe essere un'evaporazione troppo rapida della CO₂ la quale potrebbe determinare un'esplosione del campione e relativa perdita dello stesso.

Una volta tolti dalla fornace i campioni sono fatti raffreddare in camere di raffreddamento per circa 30 minuti, poi si effettua nuovamente una pesata. Questo dato inserito nella seguente relazione per ottenere la perdita di peso percentuale:

$$(p-p_{950^{\circ}})*100 / (p-p_{950^{\circ}}) = \% \text{ della perdita di peso}$$

dove p è il peso del crogiuolo più il campione prima di essere infornato e p_{950°} è il peso del crogiuolo più il campione dopo 12 ore di "cottura".

Il risultato viene inserito nel processore prima di effettuare le analisi di XRF in modo che i dati prodotti tengano già in considerazione la quantità di sostanza organica presente nel campione in analisi.

4.2.3 Carbonio Organico Totale (TOC)

Il carbonio presente nei nostri campioni è sicuramente di natura inorganica dato che la fonte principale del carbonio inorganico nei sedimenti sono i carbonati. L'analisi del TOC è fatta per determinare la quantità percentuale di carbonio organico totale presente nei nostri campioni. Il carbonio organico deriva dalla presenza nei sedimenti di materia organica di origine biogenica o antropogenica.

L'analisi del TOC viene eseguita attraverso la combustione termica delle sostanze organiche presenti nei campioni, rilevando poi la quantità di CO₂ prodotta nella combustione, è possibile avere una misura indiretta della percentuale di carbonio organico nel campione.

L'incidenza di TOC è stata determinata per via gascromatografica, mediante una CHNS-Analizer Flash 2000 Thermo Scientific. Come tutte le apparecchiature CHNS, destinate alla determinazione degli elementi carbonio, idrogeno, azoto e zolfo in composti organici, consiste in una fornace per la combustione del campione, collegata a un sistema di separazione, rilevazione e dosaggio dei gas sviluppati nel processo. In questo caso la separazione dei gas avviene per gascromatografia, per cui la camera di combustione è collegata a una colonna gascromatografica, dove i gas introdotti sono separati per l'identificazione e dosaggio mediante un rilevatore.

Sui sedimenti/suoli è fatto un pretrattamento in HCl per eliminare tutte le tracce di carbonio inorganico presenti nei campioni.

Il pretrattamento viene eseguito iniettando 40 µl di HCl (1,5 N), con una microsiringa in ognuna delle capsule di argento che contengono circa 10 mg di campione. HCl reagisce immediatamente con il campione e producendo effervescenza; non appena l'effervescenza cessa, le capsule contenenti campione più HCl vengono messe in forno a 60°C per circa due ore (tempo in genere sufficiente a far evaporare tutto il liquido).

Il pretrattamento è ripetuto finché il campione "frigge" a contatto con l'HCl; quando smette di friggere viene ripetuto un'ultima volta per sicurezza. Ora i campioni sono pronti per entrare nel CHNS.

Dentro il CHNS, i campioni (a intervalli regolari di 12 minuti uno dall'altro) sono introdotti in un tubo di quarzo verticale mantenuto a circa 1000°C, attraverso il quale fluisce una corrente costante di elio. Dopo l'introduzione del campione, la corrente di He è temporaneamente arricchita di ossigeno puro per produrre una combustione flash. La miscela dei gas ottenuti è fatta passare sopra Cr₂O₃ (ossido cromico), per rendere quantitativa la combustione, e poi sopra a rame a 650°C in una colonna di riduzione per eliminare l'eccesso di ossigeno e ridurre gli ossidi di azoto a N₂. La miscela dei gas entra infine in una colonna gascromatografica lunga 2 m, termostata a circa 100°C. I singoli componenti (N₂, CO₂, H₂O) sono separati per cromatografia e rilevati da un rilevatore a term conducibilità (TDC) il cui segnale è registrato da una stazione di lavoro che permette l'acquisizione dei risultati finali in forma digitale.

La taratura dello strumento è fatta per combustione di composti organici standard, scelti tra quelli con percentuali degli elementi il più possibile vicino a quelle dei campioni in esame. Nel nostro caso gli standard sono BBOT e Soil reference, che presentano le caratteristiche più simili in azoto carbonio e idrogeno ai campioni studiati.

5 Risultati e Discussione

5.1 Sedimenti

La successione sedimentaria dell'affioramento studiato è di età pleistocenica e appartiene alla formazione delle Argille Azzurre (Gunderson et al., 2014). I risultati delle analisi svolte, sia mineralogiche sia chimiche, indicano la presenza di discrete quantità di materiale carbonatico, principalmente calcite (vedi figura 5.1). Una stima massima delle concentrazioni di materiale carbonatico, attribuendo tutto il CaO misurato a calcite porta a un contenuto massimo compreso tra 21 e 32%. In conformità a queste considerazioni il sedimento può essere classificato come argilla marnosa.

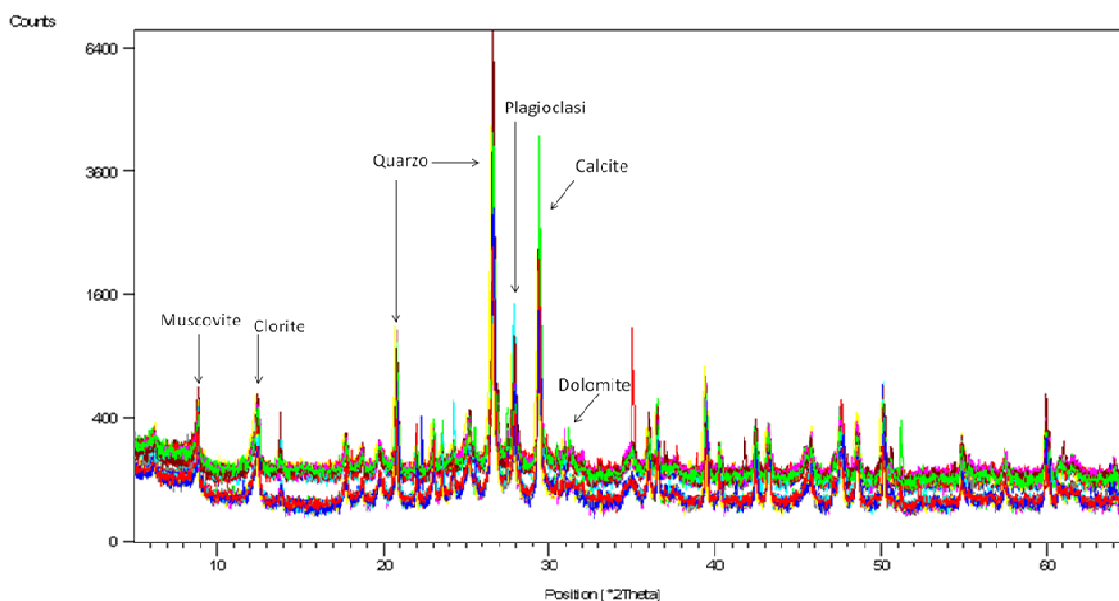


Figura 5: Difrattogrammi di alcuni campioni di sedimento. Sono messi in evidenza i picchi di Muscovite, Clorite, Quarzo, Plagioclasii, Calcite e Dolomite.

Parte di questa calcite è sicuramente di origine biogenica, per la presenza di foraminiferi e nanoplancton nei campioni. La dolomite è in quantità quasi trascurabile (vedi tabella 1 in appendice e figura 5.1).

Poiché l'intensità del pattern di diffrazione di un minerale in una miscela è proporzionale alla sua concentrazione, è possibile stimare le proporzioni relative dei minerali in un campione misurando le aree dei rispettivi picchi. Le aree dei picchi sono state misurate per quelli principali dei minerali costituenti i campioni:

Muscovite, Clorite, Quarzo, Plagioclasti, Calcite e Dolomite e sono stati riportati in tabella 1 presente in appendice. I valori riportati non sono una stima quantitativa della loro presenza bensì una stima qualitativa e danno informazioni sulla presenza o meno di un determinato minerale nel campione analizzato e ci mostrano eventuali differenze tra i campioni.

Per una migliore comprensione della mineralogia del campione, è stata eseguita un'analisi di dettaglio sulle componenti carbonatiche, tentando di discriminare le diverse fasi che possono caratterizzare tale componente: calcite (< 8 mol% di MgCO₃, d-spacing da 3,036 a 3,012 Å), calcite alto magnesifera (High-Mg Calcite) (da 8 a 30 mol% di MgCO₃, d-spacing da 3,012 a 2,946 Å), protodolomite (da 30 a 40 mol% di MgCO₃, d-spacing da 2,946 a 2,916 Å) e dolomite (> 40 mol% di MgCO₃, d-spacing da 2,916 a 2,871 Å), (Magalhães, 2007).

Il rapporto Mg/Ca dei minerali carbonatici è stato calcolato in base allo *shift* dello d-spacing del picco (104) di riflessione di calcite e dolomite dalle posizioni dei picchi stechiometrici nello spettro di diffrazione (Goldsmith e Graf, 1958; Lumsden, 1979). Perciò, lo *shift* del picco d(104) di diffrazione della dolomite è assunto come risultante dalla sostituzione Ca-Mg.

Stime del rapporto Mg/Ca sono basate sull'equazione di Goldsmith e Graf, 1958, con un errore massimo di 9 mol MgCO₃ % (Goldsmith e Graf, 1958):

$$\text{Mg(mol\%)} = (1/0.00298) \cdot (3.035 - d)$$

dove d è il valore della distanza reticolare del picco di calcite o dolomite in analisi. I risultati sono riportati nella tabella 1 in appendice e mostrano una netta prevalenza di calcite presente in tutti i campioni di sedimento. La dolomite è quasi totalmente assente fino a circa 30 metri della sezione (tabella 1). Poi appare nel sedimento (talvolta come protodolomite e più comunemente come dolomite), in accordo con valori di magnesio più alti (vedi tabella 2 e figura 5.2) e con una diminuzione nel valore del picco di Muscovite e di Clorite (tabella 1).

Per quello che riguarda la composizione chimica, in figura 5.2 sono riportati i profili di alcuni elementi rappresentativi. Come si può notare dai grafici SiO₂, Al₂O₃ e CaO non mostrano rilevanti variazioni (vedi tabella 2 in appendice), oscillando in intervalli piuttosto ristretti e con una lieve oscillazione negativa per quanto riguarda il silicio e l'alluminio, nella parte bassa della sezione campionata,

in corrispondenza di un'oscillazione positiva del Calcio, e di un conseguente arricchimento del sedimento nella componente carbonatica. Il silicio comunque mostra una tendenza verso l'incremento delle concentrazioni procedendo verso l'alto stratigrafico. Anche Al_2O_3 mostra andamento in leggero incremento, almeno fino a 50 m, per poi diminuire nella parte più alta della sezione Il Calcio ha andamento opposto a quella degli altri due elementi maggiori (vedi figura 5.2), con un massimo in due campioni nella parte bassa della sezione e poi valori prima decrescenti e poi costanti da 35 m; il suo andamento è invece del tutto associabile a quello della LOI. All'aumentare della perdita di peso aumenta anche la presenza di Calcio al diminuire del Calcio diminuisce anche la perdita di peso (figura 5.2), infatti, il profilo è identico a quello del CaO.

Anche il Magnesio ha andamento inverso come il Calcio. Come abbiamo visto dalla mineralogia la dolomite è quasi assente nei sedimenti per cui si può supporre che il Magnesio abbia origine diversa dai carbonati (figura 5.2). Il magnesio mostra andamento crescente nella parte bassa della sezione, fino a un massimo tra 30 m e 35 m per poi diminuire abbastanza regolarmente.

Il Titanio, il Ferro e il Potassio hanno andamento simile; decrescono fino a un minimo assoluto tra 20 e 30 metri. Poi tendono a crescere fino a un massimo assoluto attorno ai 50 m, mostrando diverse oscillazioni. Nella parte più alta del profilo tendono a diminuire.

Il Carbonio Organico oscilla tra 0,34% e 0,69% con un profilo disomogeneo: valori elevati nella parte bassa del profilo, minimi in quella centrale e la tendenza verso valori nuovamente elevati verso la parte alta della sezione. L'Azoto (che oscilla tra valori di 0,10 e 0,17%) ha andamento simile a quello del Carbonio, con valori più elevati nella parte bassa e una tendenza alla diminuzione nella parte centrale e alta pur mantenendo un andamento più lineare (tabella 3 in appendice, figura 5.3).

Per quanto riguarda gli elementi in traccia in figura 5.4 sono riportati i più indicativi. Nichel e Cromo presentano un andamento simile, tendono a decrescere dalla base dell'affioramento fino a un picco di minimo (nel caso di Cromo è un minimo assoluto) attorno ai 10 m, in corrispondenza del massimo in

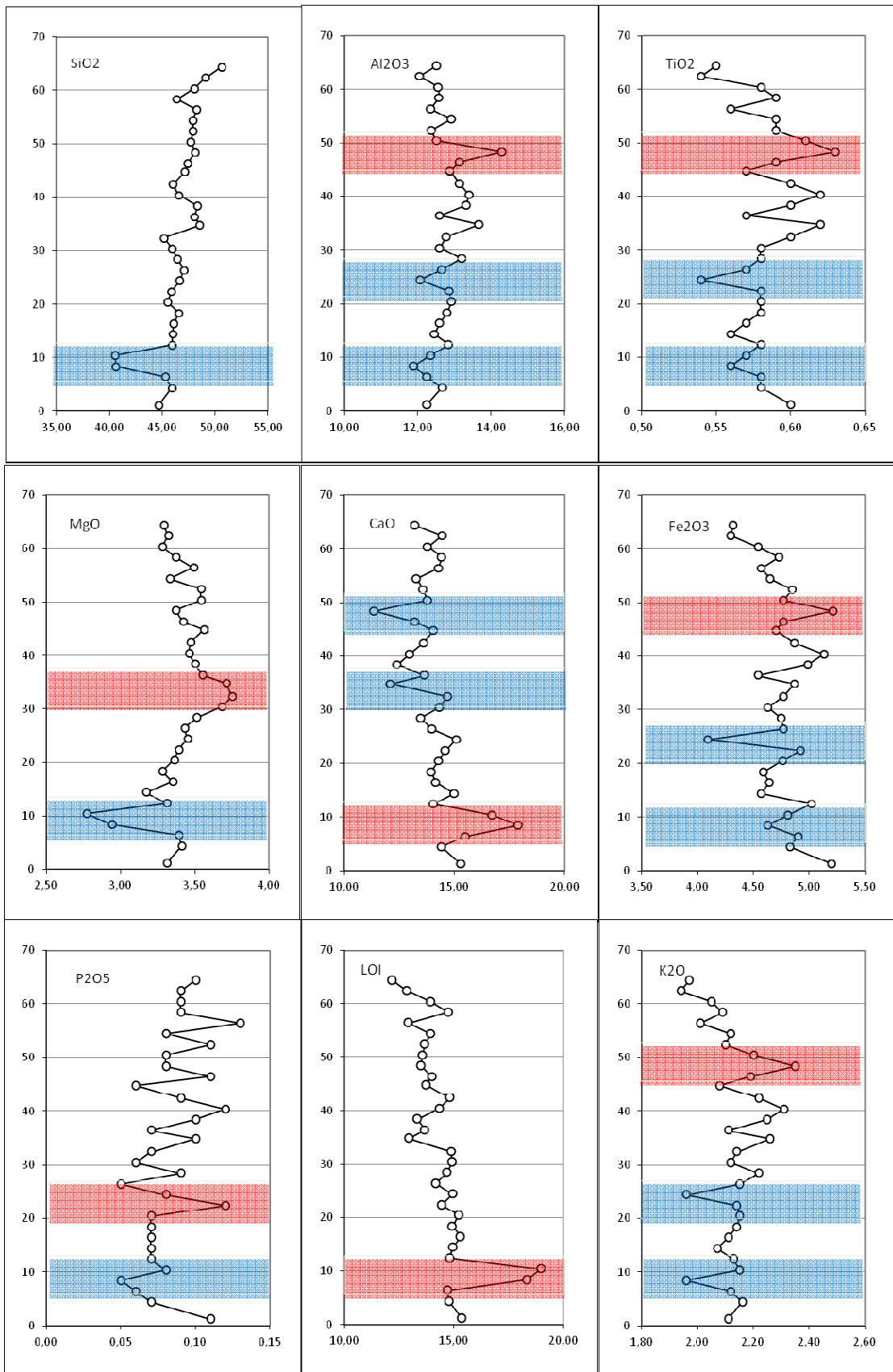


Figura 5.2: Profili degli elementi maggiori (Silicio, Alluminio, Titanio, Magnesio, Calcio, Ferro, Fosforo e Potassio) e delle LOI. In ascissa il valore dell'elemento in % di peso, in ordinata la posizione dei campioni nella colonna sedimentaria in metri. Sono messi in evidenza i picchi più significativi, in rosso i massimi e in azzurro i minimi.

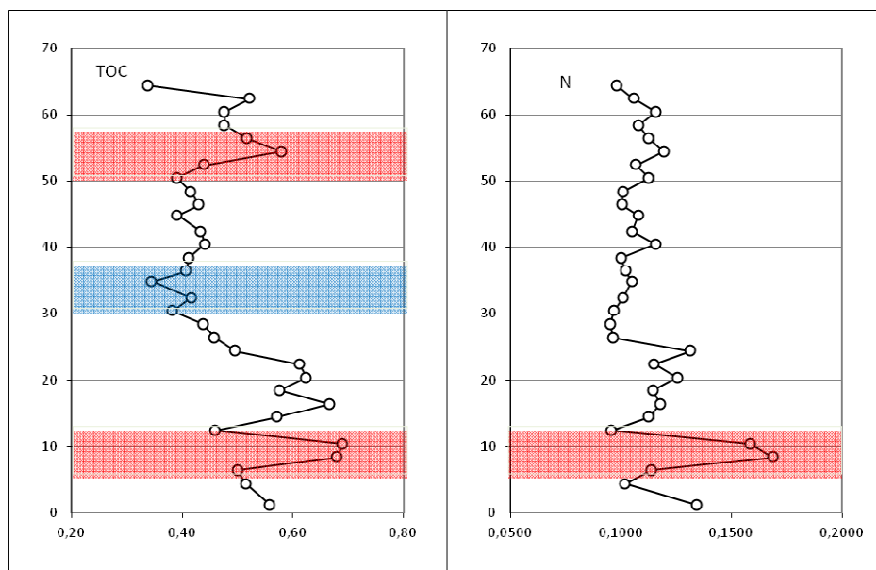


Figura 5 3: Profili di TOC e Azoto. In ordinata la posizione del campione nella colonna sedimentaria e in ascissa il valore degli elementi in % di peso. Sono messi in evidenza i picchi più significativi, in rosso i massimi e in azzurro i minimi.

materiale carbonatico, poi tendono ad aumentare gradualmente fino a massimi a cavallo di 30 m o poco superiore. In seguito, le concentrazioni diminuiscono leggermente fino a circa 47 m per poi tornare ad aumentare, in modo più continuo per il Cr e discontinuo per il Ni. Confrontabile con questi elementi per buona parte del profilo, lo Zirconio mostra un massimo in corrispondenza della metà della sezione studiata per poi avere andamento oscillante nella restante parte della sezione.

Zinco, Rubidio, Vanadio mostrano un andamento confrontabile, con un massimo attorno ai 10 m. Attorno ai 25 m presentano un picco negativo rilevante per tutti e tre gli elementi. I valori oscillano, con leggera tendenza all'aumento fino a circa 50 m e null'ultima parte del profilo calano tutti (figura 5.4).

Lo Stronzio mostra valori più elevati nella parte bassa della sezione, con valori massimi intorno a 10 m (figura 5.4), per poi mostrare valori decrescenti fino a circa 20 m e poi avere concentrazioni relativamente costanti nel resto del profilo.

Il Bario mostra un profilo senza picchi marcati, ma con numerose oscillazioni, più frequenti nella parte alta del profilo.

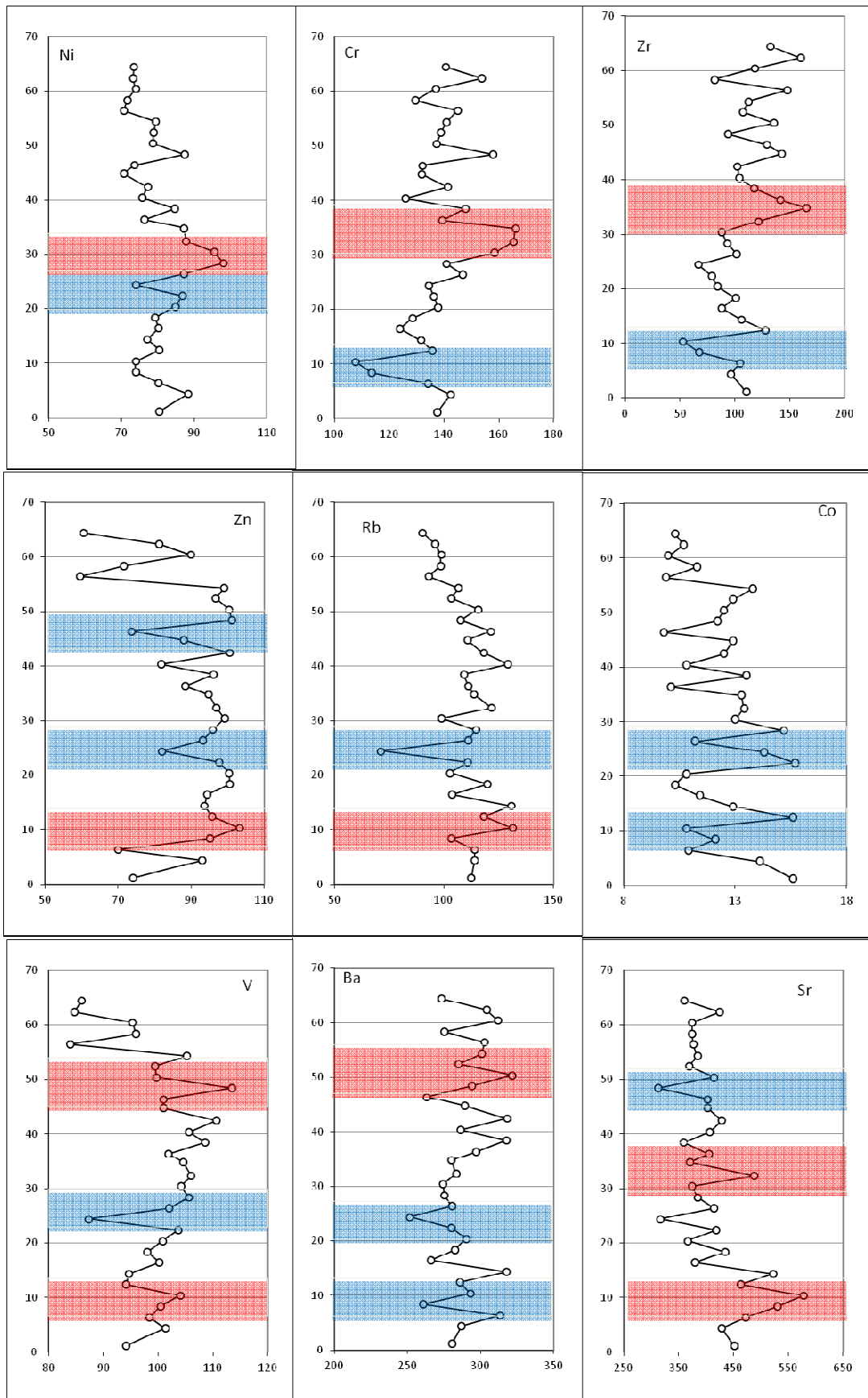


Figura 5.4: Profili di elementi in traccia. In ascissa il valore dell'elemento in [ppm], in ordinata la posizione dei campioni nella colonna sedimentaria. Sono messi in evidenza i picchi più significativi, in rosso i massimi e in azzurro i minimi.

Tutti gli elementi osservati finora (figura 5.2), il TOC e l'Azoto (figura 5.3) e tutti gli elementi minori (figura 5.4) presentano un picco (positivo o negativo) tra i 9,5 e i 10,5 m. Immediatamente sopra a questa variazione Fosforo, Potassio, Silicio, Alluminio e in parte anche il Titanio, Nichel, Cromo, Zirconio, Zinco e Vanadio presentano una zona (compresa tra i 10 e 25 m) con andamento piuttosto costante; attorno ai 25 m tutti gli elementi presentano nuovamente un cambio di pendenza (in genere congruente con il picco dei 10 m); questi segnali ricorrenti possono rappresentare un cambiamento nella composizione del sedimento.

La presenza di variazioni più significative, cioè quando sono presenti massimi o minimi assoluti, negli elementi controllati principalmente dalla presenza di minerali argillosi (come Fe, Si, Ti, K, V, Rb, Al), si possono attribuire a una variazione del rapporto tra detrito silicatico e componente carbonatica presente nei sedimenti. Si può notare, infatti, che i profili di Calcio e Magnesio hanno andamento inverso rispetto a Silicio, Alluminio e Ferro, Titanio, Vanadio, Potassio, Rubidio.

Variazioni di ordine minore invece potrebbero essere legate a leggere variazioni granulometriche dei singoli livelli campionati e probabilmente anche a leggere variazioni nella provenienza complessiva del sedimento.

Alcuni di questi aspetti possono essere meglio evidenziati attraverso le elaborazioni dei dati utilizzando dati normalizzati o rapporti. La normalizzazione, svolta con riferimento all'alluminio, intende limitare l'effetto di oscillazione nel dato assoluto per quegli elementi che sono legati alla componente argillosa del sedimento, evidenziando variazioni che potrebbero essere indipendenti dalle concentrazioni assolute e risentire ad esempio di variazioni di provenienza del sedimento; oppure di modificazioni post-deposizionali con rimobilizzazione di componenti del sedimento; oppure leggere variazioni di granulometria del sedimento.

I dati elaborati tramite normalizzazione sono riportati in tabella 4 (in appendice).

Tra gli elementi maggiori Silicio, Titanio e Ferro mantengono all'incirca lo stesso andamento, evidenziando sempre variazioni rilevanti attorno ai 10 metri,

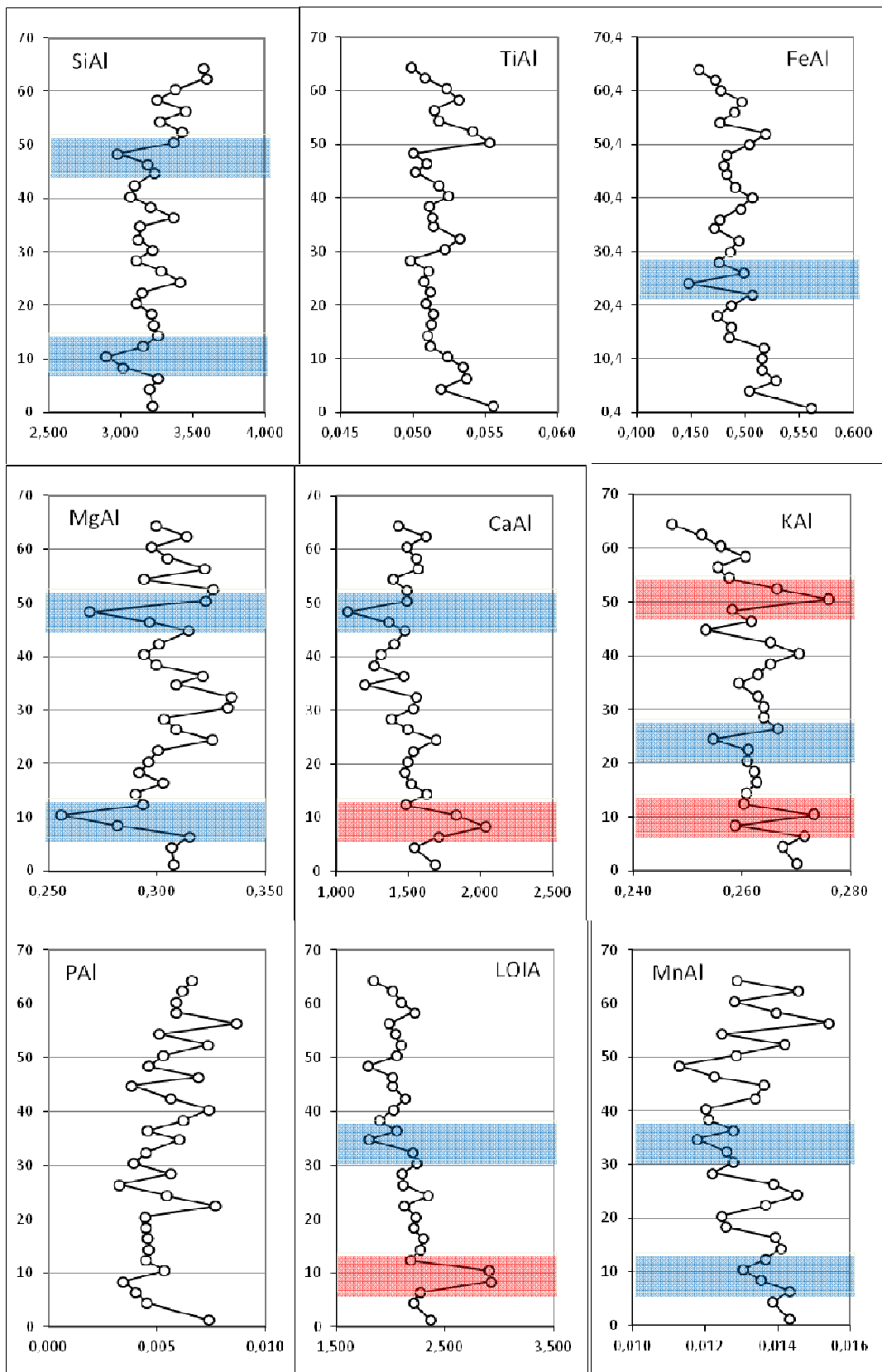


Figura 5.5: Profili degli elementi maggiori con i dati normalizzati all'alluminio. In ordinata la posizione del campione nella colonna sedimentaria, in ascissa il valore del rapporto tra l'elemento e l'alluminio che è adimensionale. Sono messi in evidenza i picchi più significativi, in rosso i massimi e in azzurro i minimi.

tra 20 e 30 m e tra 30 e 40 m. Ciò che cambia significativamente è l'andamento più lineare dei dati tra questi picchi. Il profilo si appiattisce un po' lungo la verticale come effetto della normalizzazione (figura 5.5), segno di un'evidente omogeneità nel segnale compositivo.

Il Calcio e la LOI mantengono l'andamento che avevano nei profili dei dati di concentrazione, segno che sono sostanzialmente indipendenti dalla componente silicatica, per cui anche le loro somiglianze segnalano un controllo importante legato alla presenza di calcite.

Il Magnesio mostra un massimo al centro della sezione studiata, per poi mostrare oscillazioni periodiche nella parte successiva della sezione (figura 5.5).

Il Manganese cambia totalmente perdendo le ampie zone lineari e acquistando una frastagliatura che lo rende più simile al Fosforo che mantiene il grafico esattamente come si presentava per il dato di concentrazione. Infine il Potassio, che mantiene sostanzialmente lo stesso andamento, presenta zone di dati più lineari che si alternano ai picchi (figura 5.5).

Per quanto riguarda gli elementi in traccia, i grafici dei profili normalizzati si presentano molto simili a quelli dei dati di concentrazione, continuando a evidenziare un andamento comune tra Nichel e Cromo, che mostrano un evidente massimo al centro della sezione; inoltre questi due elementi mostrano profilo simile a quello del Magnesio, almeno per quello che riguarda la parte bassa della sezione, evidenziando massimi e minimi in posizione stratigrafica simile. Ciò significa che sono correlati direttamente tra loro dato che l'impoverimento o l'arricchimento di uno manifesta arricchimento o impoverimento anche degli altri. Qualora nei profili avvenga un arricchimento di Nichel e Cromo, possiamo stabilire che il sedimento si arricchisce di minerali femici o ultrafemici. Questo manifesta un relativo maggior contributo locale di unità contenenti questi minerali, che sono presenti nelle aree di drenaggio appenniniche.

Anche lo Zirconio mostra un massimo al centro del profilo, per poi avere un andamento molto oscillante nella parte alta della sezione.

Zinco, Rubidio e Vanadio (figura 5.6), mostrano profili più anonimi, senza particolarità da segnalare.

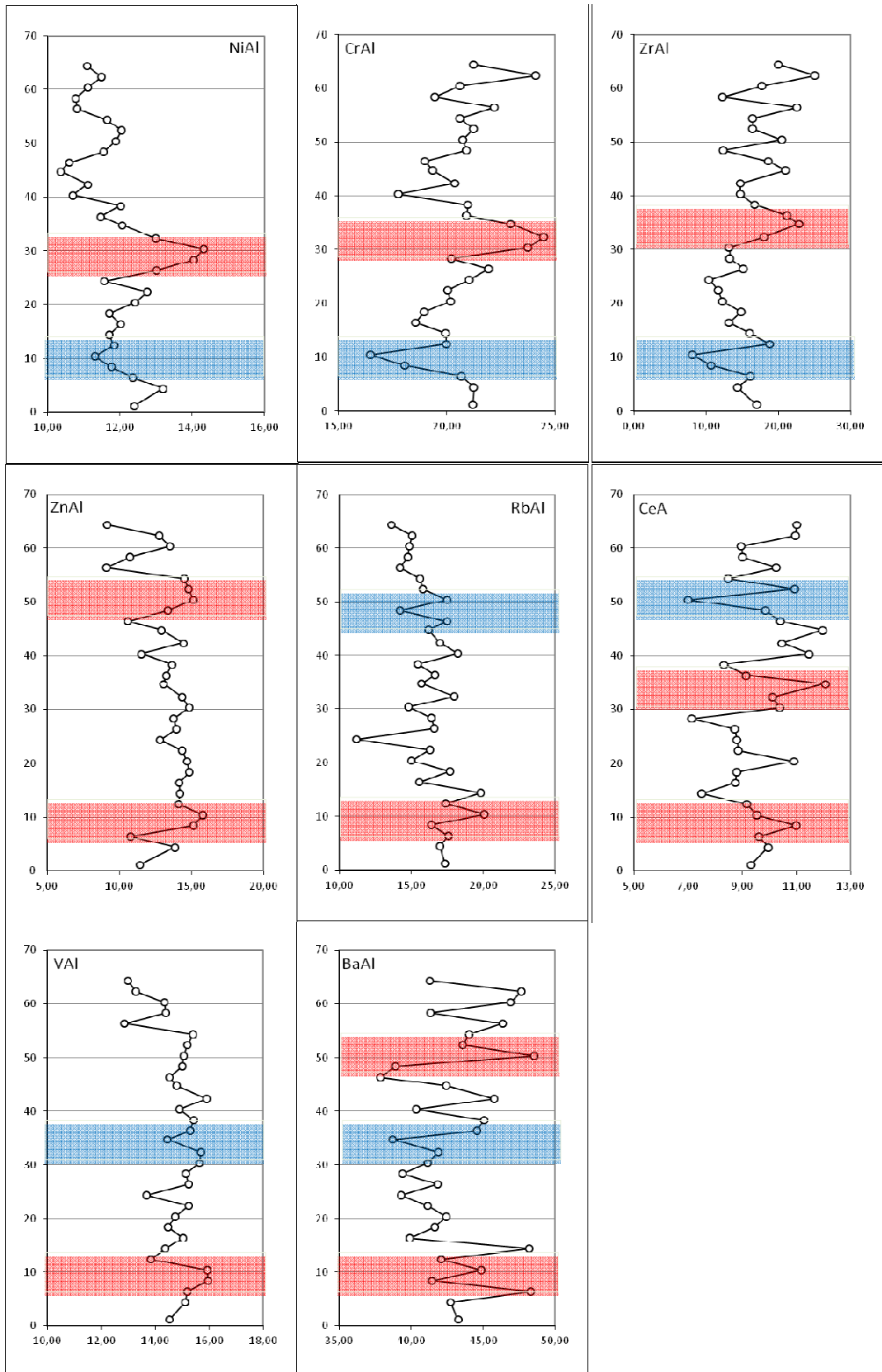


Figura 5.6: Profili degli elementi in tracce con i dati normalizzati all'alluminio. In ordinata la posizione del campione nella colonna sedimentaria, in ascissa il valore del rapporto tra l'elemento e l'alluminio. Sono messi in evidenza i picchi più significativi, in rosso i massimi e in azzurro i minimi.

5.2 EN5

Le analisi mineralogiche mostrano una composizione diversa rispetto ai sedimenti e comunque per facilitare il confronto, sono segnalate le stesse fasi mineralogiche identificate anche per i sedimenti (tabella 5 in appendice e figura 5.7). Nel caso del camino però diminuisce molto il picco di Calcite (talvolta non presente, vedi tabella 5) e aumenta quello della Dolomite, che è la fase carbonatica dominante in questi campioni.

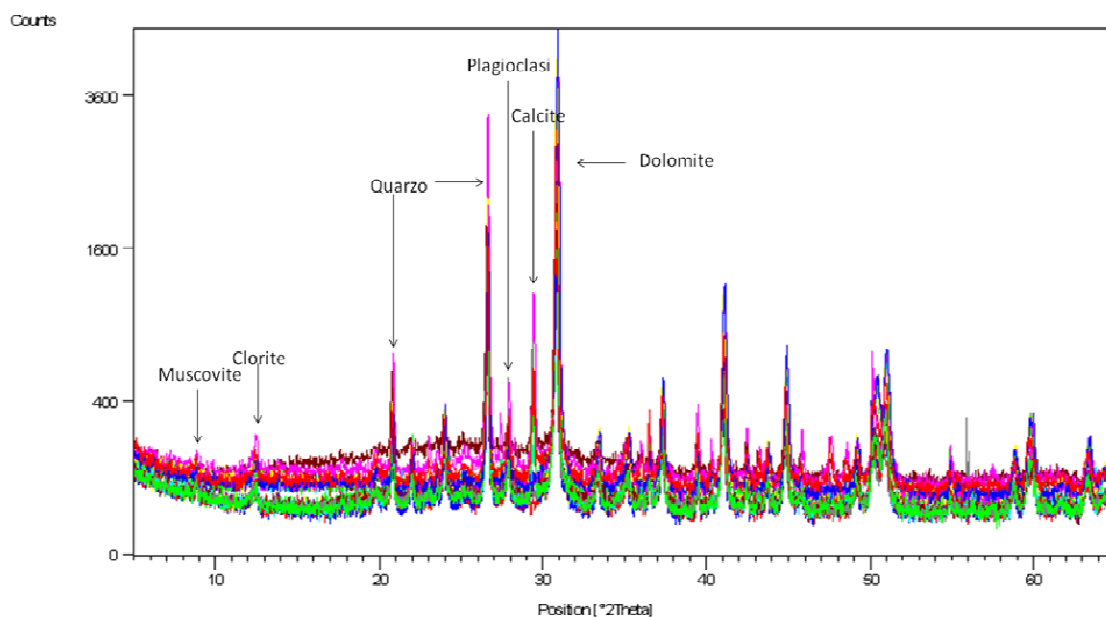


Figura 5.7: Difrattogramma di tutti i campioni provenienti da EN5 il camino in analisi. Sono messe in evidenza le principali fasi mineralogiche: Muscovite, Clorite, Quarzo, Plagioclasii, Calcite e Dolomite.

Per investigare sulla classificazione dei minerali carbonatici abbiamo applicato anche a questi campioni la formula di Goldsmith e Graf per la valutazione della componente Mg(%mol), e sono stati riportati nella tabella 5 presente in appendice. I risultati dimostrano presenza di Dolomite (valori > 40 mol% di $MgCO_3$, distanza reticolare da 2,916 a 2,871 Å) in tutti i campioni e di Calcite (valori < 8 mol% di $MgCO_3$, distanza reticolare da 3,036 a 3,012 Å) nei campioni appartenenti alla fascia esterna della concrezione (figura 5.8).

Il grafico in figura 5.8 mostra i campioni del camino divisi nelle tre fasce. Per coerenza nell'osservazione dai campioni appartenenti alla fascia A (quella più interna) sono stati tolti i valori appartenenti alle sezioni 1 e 8 che sono, di fatto, le due sezioni al margine inferiore e superiore, che sono meno chiaramente definite

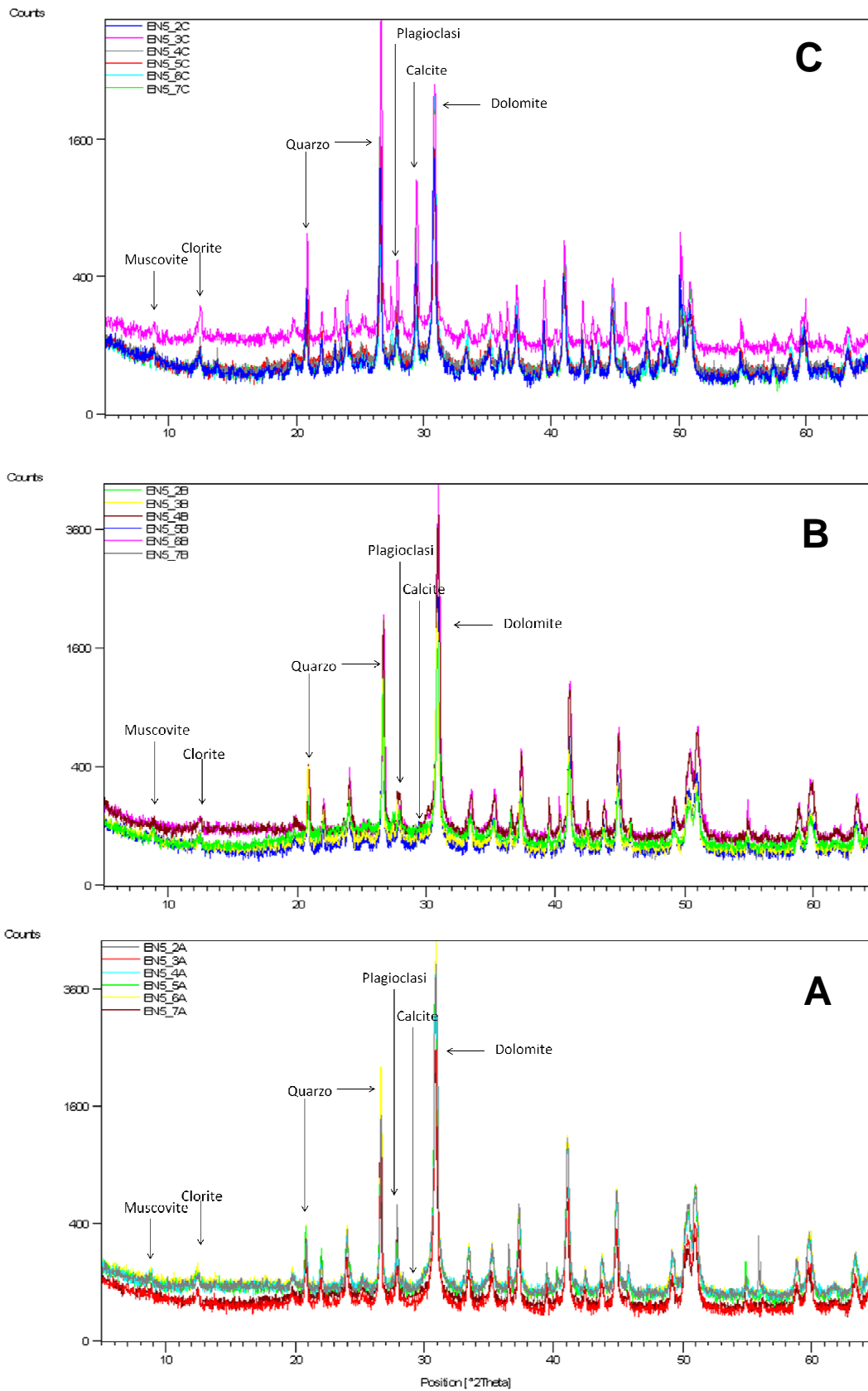


Figura 5.8: Difrattogramma dei campioni della concrezione EN5 divisi nelle tre fasce: A fascia interna; B fascia intermedia; C fascia esterna.

Nella parte interna (A) non è stata rilevata calcite, che appare invece nella fascia più esterna (C), quella a contatto con i sedimenti, portando a una diminuzione nella presenza della dolomite.

Altre fasi rilevate sono quarzo, plagioclasti, muscovite e clorite, che sembrano diventare un po' più intensi nei campioni esterni rispetto a quelli interni.

I risultati delle analisi chimiche sono mostrati in tabella sei, elementi maggiori e in tracce e in tabella 7, TOC e Azoto, in appendice.

Nelle figure 5.9 e 5.10 sono illustrati gli andamenti degli elementi maggiori più indicativi per quanto riguarda le concrezioni, Silicio, Alluminio, Titanio, Ferro, Magnesio e Calcio. Si è scelto di rappresentare i dati con grafici a barre che rappresentano le 8 sezioni nell'ordine base-tetto in cui sono state prelevate dal campione. Le barre gialle rappresentano sempre i valori della fascia esterna della concrezione (C), che è quella a contatto con i sedimenti incassanti, la barra bordeaux rappresenta sempre i valori della fascia intermedia (B), mentre la barra azzurra rappresenta i valori della fascia interna alla concrezione (A).

SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 presentano i valori più alti nella parte più esterna del camino mentre i valori più bassi si hanno nei campioni appartenenti alla fascia centrale. Per quanto riguarda l'andamento verticale nella concrezione non si registra un andamento particolarmente significativo. Le sezioni 3 e 4 sono sicuramente diverse dalle altre, infatti, i massimi dei valori sono quasi tutti (eccezione fatta per Magnesio e Calcio) all'interno di queste due sezioni e nella fascia esterna (vedi tabella 6 in appendice, figura 5.9).

Magnesio, Calcio e LOI invertono il trend rispetto agli elementi appena citati, mostrando i valori più elevati nella parte interna e i valori più bassi in quella esterna, fatta eccezione per la sezione 7 in cui il Calcio presenta il suo massimo nella fascia esterna (figura 5.10).

L'andamento verticale di Magnesio e LOI è abbastanza costante nella fascia intermedia e centrale, crescendo dalla superficie fino alla sezione centrale e in seguito diminuendo fino alla sezione di base. Nella fascia esterna invece decrescono entrambi dalla superficie fino alla base del camino.

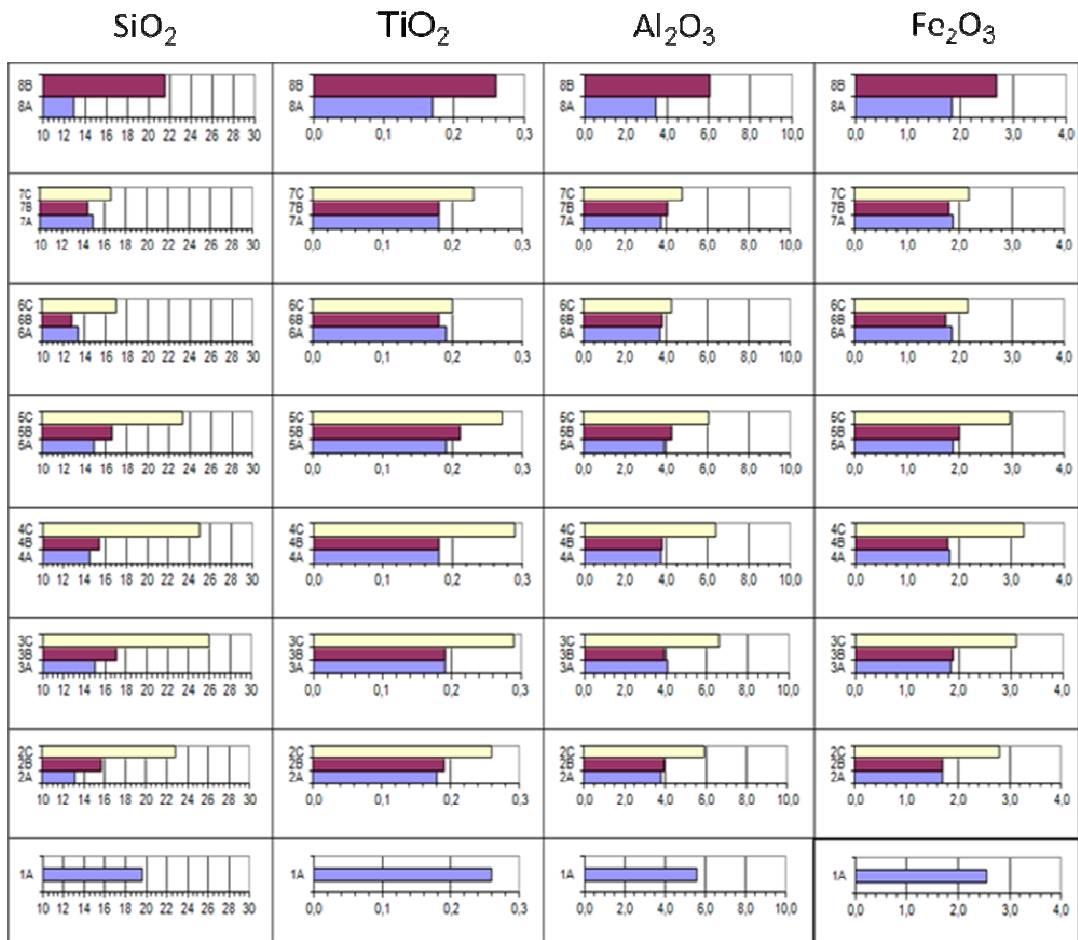


Figura 5.9: Grafico a barre dell'andamento dei valori di Silicio, Titanio, Alluminio e Ferro nella concrezione EN5. La barra in giallo rappresenta i campioni provenienti dalla fascia esterna, quelli chiamati C, quella bordeaux i campioni intermedi, serie B, mentre quella azzurra rappresenta i campioni della fascia interna (A).

Il Calcio ha un andamento non lineare. Nelle sezioni centrali 3, 4 e 5 sono presenti i valori più bassi sia esternamente sia internamente, nelle sezioni in alto e in basso invece si trovano i valori più elevati.

Il TOC e l'Azoto (tabella 7 in appendice, figura 5.11) presentano andamento variabile; il TOC ha valore massimo e minimo nella stessa sezione (la numero 3), rispettivamente nella fascia esterna e in quella intermedia. Stesso fenomeno si riscontra per l'Azoto ma nella sezione 4. In generale mostrano una correlazione inversa, infatti, a valori più elevati di uno corrispondono valori minori dell'altro.

L'andamento di Stronzio, Cromo, Zolfo, Vanadio, Nichel e Rubidio sono mostrati in figura 5.12, mentre i loro valori sono illustrati in tabella 6. Tutti gli elementi in tracce presentano valori massimi nella fascia esterna, eccezion fatta per lo Zolfo che ha il valore massimo nella fascia interna.

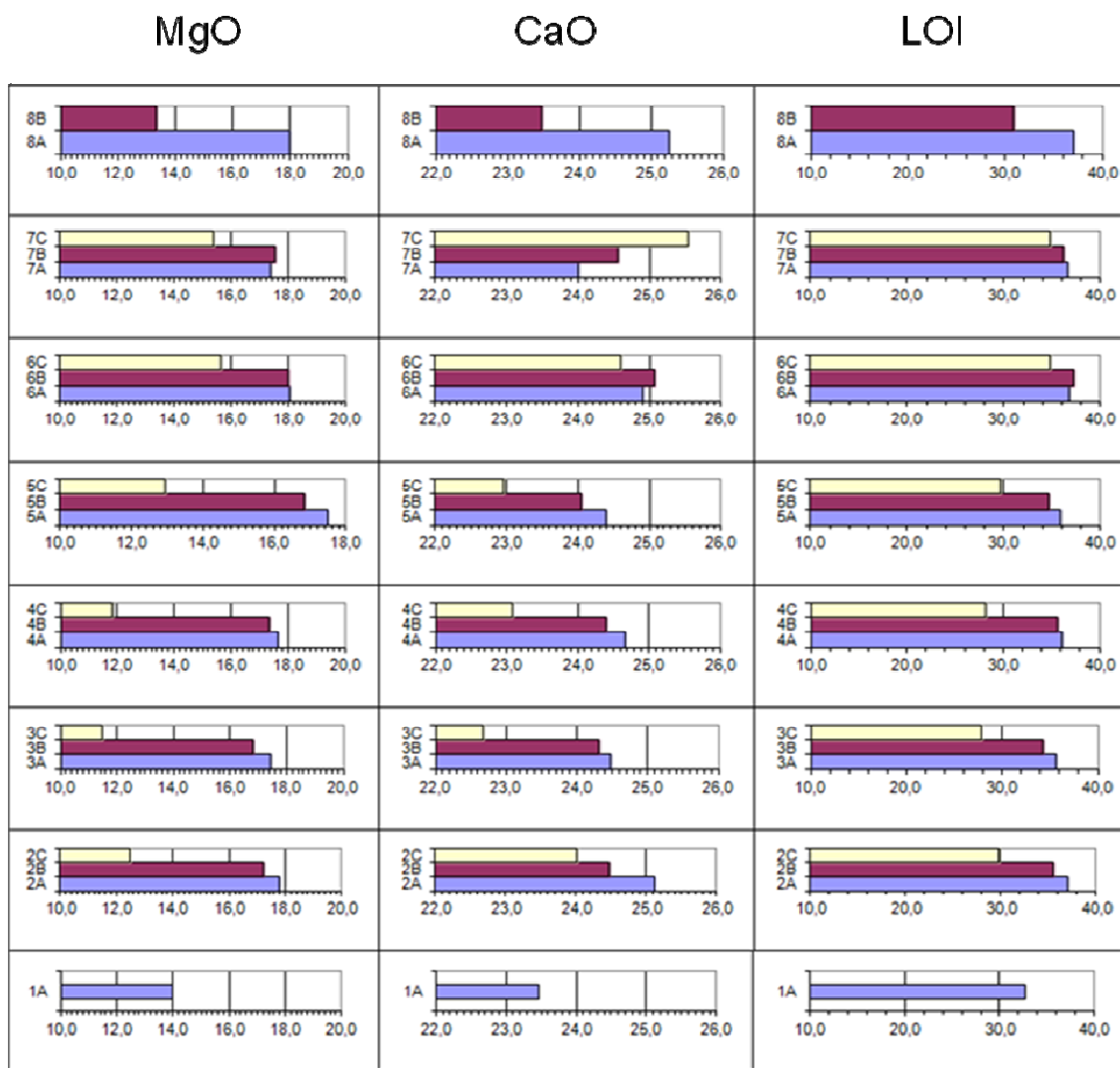


Figura 5.10: Grafico a barre dell'andamento di Magnesio, Calcio e delle LOI nella concrezione EN5.

Cromo, Vanadio, Nichel e Rubidio mostrano un forte legame tra di loro e con gli altri elementi maggiori che possono essere ricondotti alla presenza di materiale silicatico (plagioclasti e minerali argillosi) come Al_2O_3 e Fe_2O_3 , TiO_2 (figure 5,9 e 5.11). Gli stessi elementi mostrano correlazione negativa con lo Zolfo; lo Stronzio sembra avere una correlazione positiva con lo Zolfo. Le sezioni 3, 4 e 5 sono quelle più ricche di tutti gli elementi; i campioni esterni sono arricchiti di Cromo, Nichel, Vanadio e Rubidio, mentre quelli interni sono più ricchi di Stronzio e Zolfo (figura 5.12). Zolfo e Stronzio sembrano comportarsi di più come Magnesio e Calcio (figure 5.10 e 5.12).

TOC

N

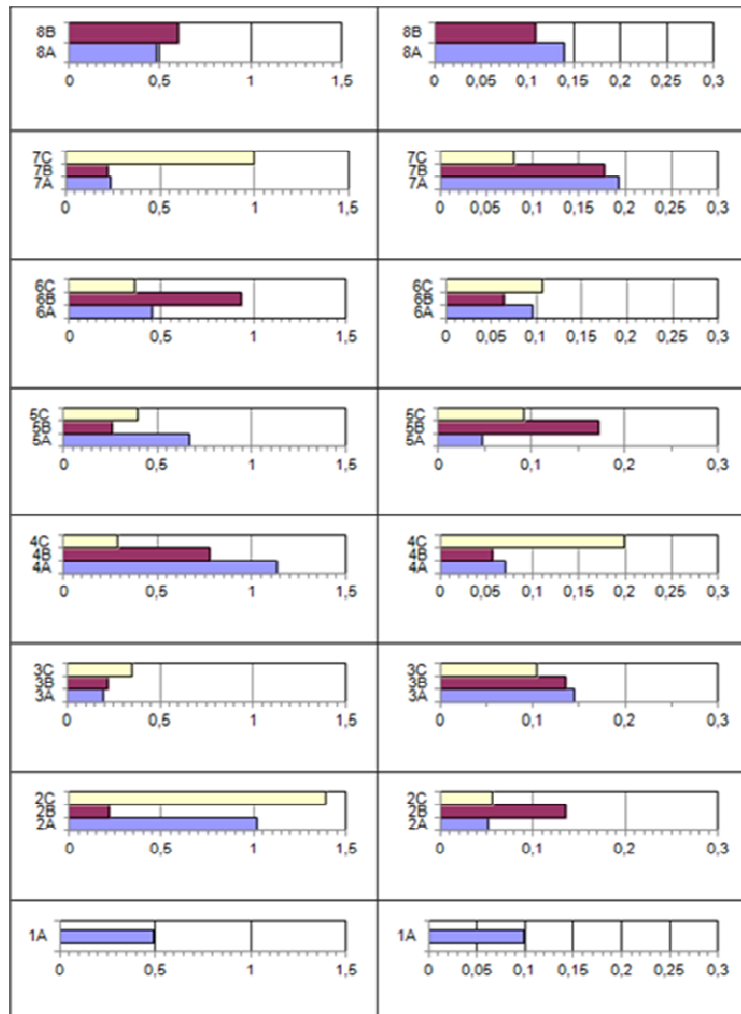


Figura 5.11: Grafici dell'andamento di TOC e N nella concrezione EN5.

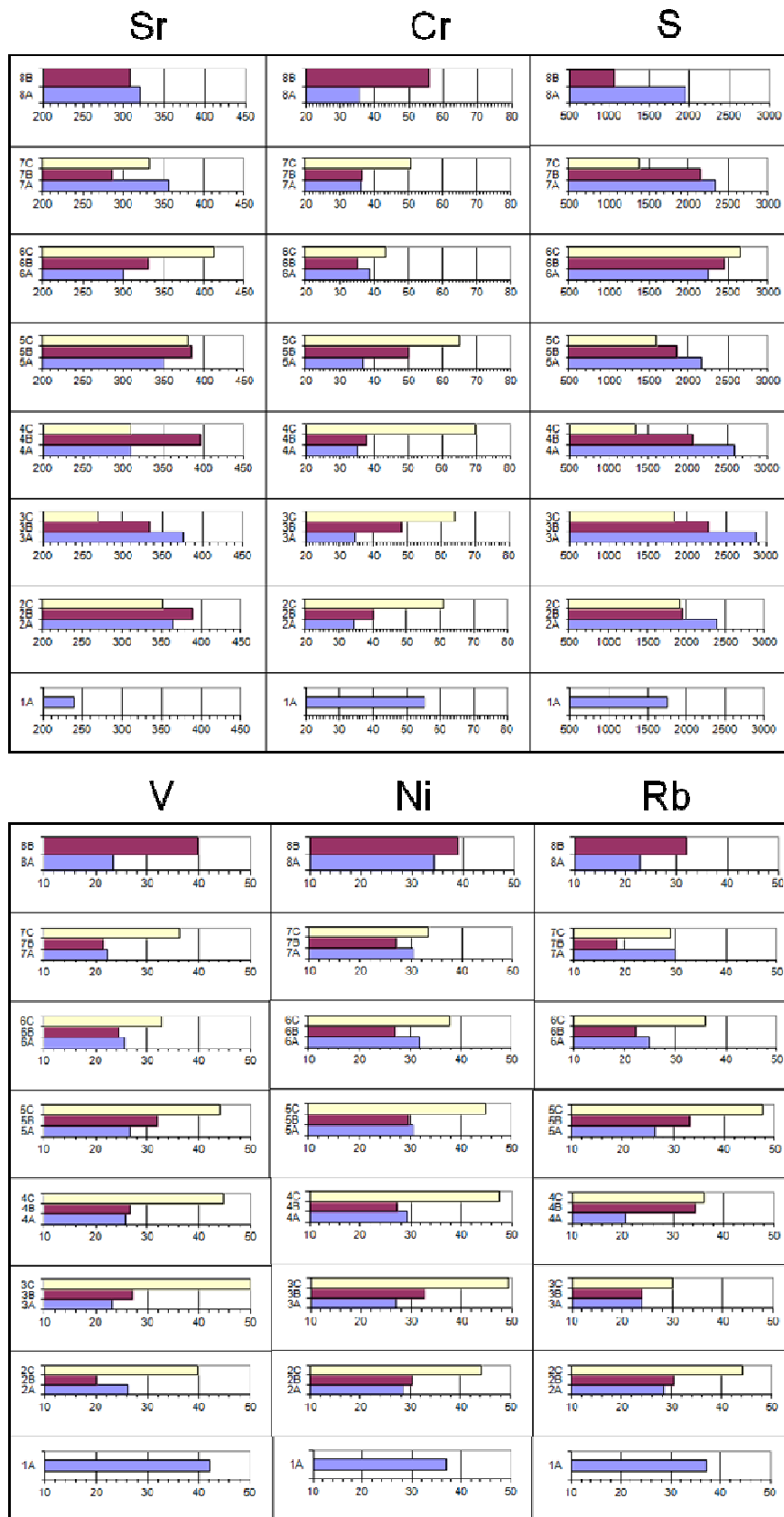


Figura 5.12: Grafici dell'andamento dei principali elementi in tracce.

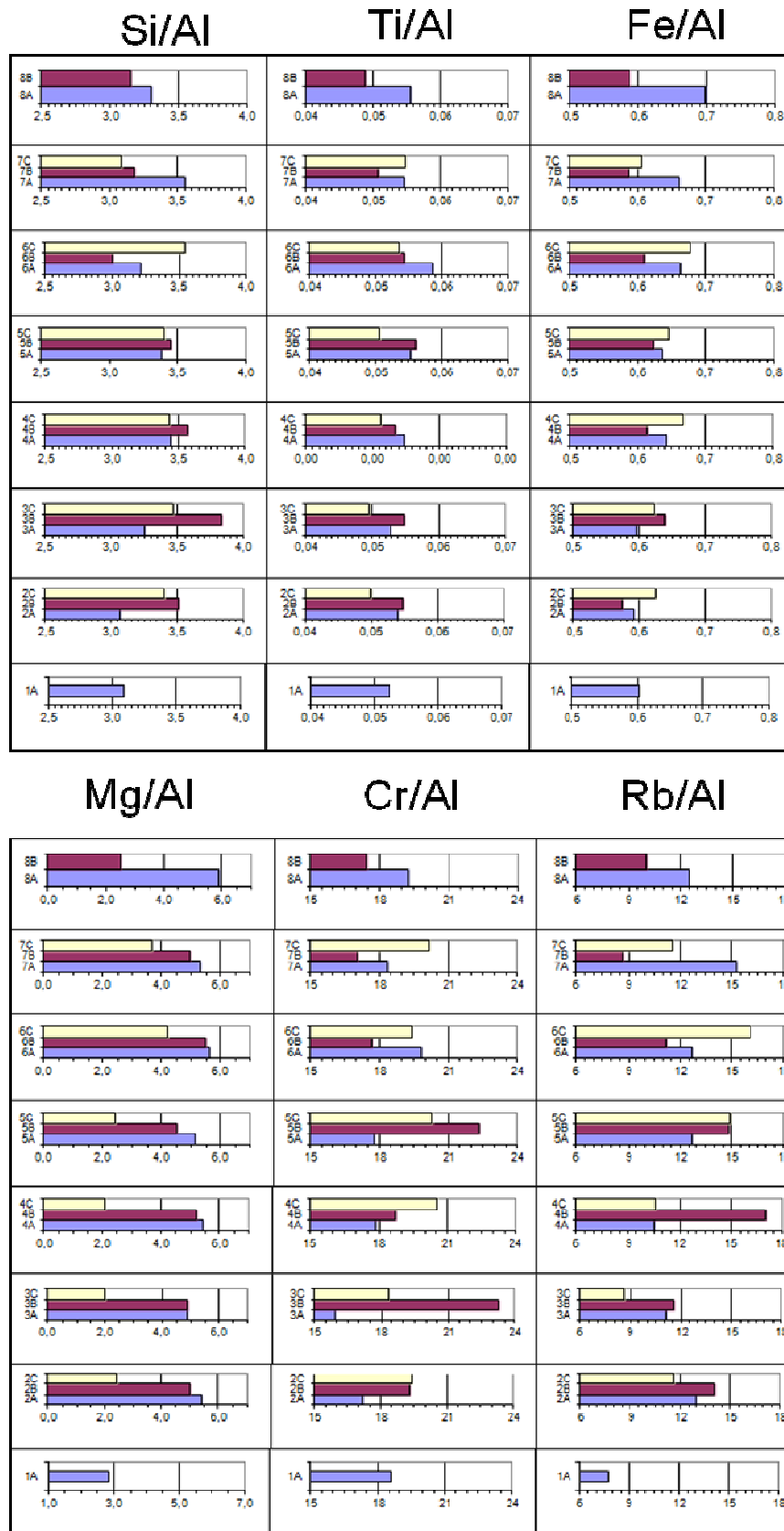


Figura 5.13: Grafici degli elementi normalizzati all'Alluminio.

5.3 EN5 – Sedimento

I campioni analizzati presentano composizione mineralogica e chimica differente. Per quello che riguarda la mineralogia (figura 5.1 e 5.7) le maggiori differenze sono evidenti nell'abbondanza di muscovite, clorite, quarzo e plagioclasti nei sedimenti rispetto alla concrezione carbonatica. Queste considerazioni trovano riscontro anche nella composizione chimica dei due set di campioni, infatti, i valori di Silice, Alluminio, Ferro, Manganese, Sodio, Potassio, Cromo, Nichel, Zirconio, Rubidio, Vanadio, sono nettamente maggiori nei sedimenti rispetto al camino (tabella 1 e 5 in appendice).

Un'altra differenza rilevante si trova nella composizione della componente carbonatica, che nei sedimenti appare dominata da calcite con scarsa presenza di dolomite, nel camino è abbondante la dolomite, mentre la calcite compare solamente nei campioni esterni della struttura. Questo naturalmente è legato al fatto che la concrezione è formata per oltre l'80% da Dolomite metano derivata mentre i carbonati presenti nei sedimenti sono composti quasi totalmente di Calcite di natura biogenica.

Tra gli elementi in tracce, si segnala lieve differenza nelle concentrazioni assolute per quello che riguarda Bario e Stronzio. Sono leggermente più abbondanti nei sedimenti ma non in modo così significativo come gli altri elementi.

Il TOC è presente in quantità simile in entrambi i campioni. La distribuzione dei valori però è molto diversa, infatti, nel camino si riscontrano sia valori più elevati sia meno elevati di quelli dei sedimenti, nonostante questo la mediana si discosta soltanto di qualche decimale (0,45 per i sedimenti e 0,47 per il camino) e così anche la media, 0,49 per i sedimenti e 0,56 per il camino (figura 5.14).

Quanto descritto finora si verifica per i valori di concentrazione degli elementi presenti nei campioni. I valori normalizzati all'alluminio mostrano una distribuzione differente. Il Silicio normalizzato presenta valori del tutto simili tra camino e sedimento, con un range di valori più ampio nel camino rispetto al sedimento. Titanio, Ferro, Manganese, Bario e Zinco risultano avere valori normalizzati superiori nel camino piuttosto che nei sedimenti incassanti (figura 5.15), a segnalare un loro possibile arricchimento nel camino.

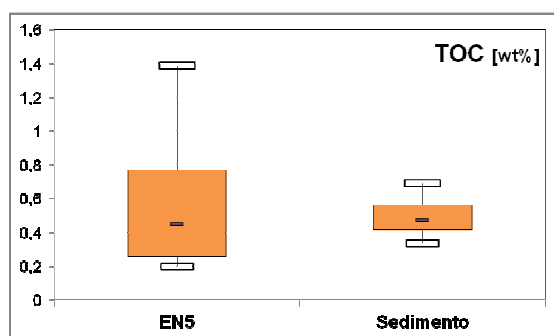


Figura 5.14: Box plot del TOC. Nel grafico sono rappresentati i valori massimi e minimi con le due barrette in alto e in basso, la mediana con la lineetta nera all'interno del rettangolo arancione che rappresenta invece la distribuzione dei dati attorno alla mediana.

Una possibile spiegazione potrebbe essere legata al chimismo dei fluidi che hanno originato il concrezionamento. Per alcuni di questi (Fe, Mn, Zn) potrebbe essere possibile una sostituzione con il magnesio della dolomite, mentre meno chiari sono i meccanismi di arricchimento del Bario, che potrebbe essere eventualmente legato a componenti organiche.

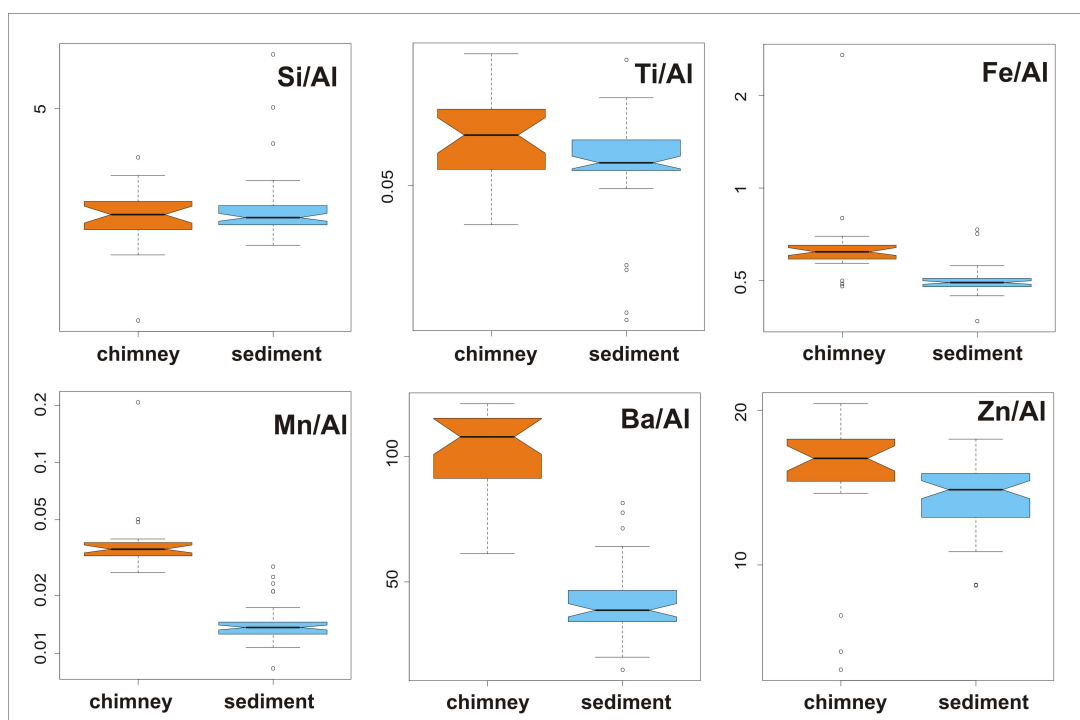


Figura 5.15: Box plot dei elementi normalizzati che mostrano un andamento significativo. Le barre che escono dal box colorato sono i massimi e i minimi dei valori mentre la zona in cui il box si restringe è il valore della mediana attorno a cui sono distribuiti i valori (fonte dell'immagine: Dinelli, 2013)

6 Conclusioni

I sedimenti analizzati in questa tesi possono essere classificati come argille marnose data la presenza di calcite (tra il 20 e il 30%) nella loro composizione. La composizione rispecchia quella delle rocce presenti nelle aree di drenaggio appenninico che alimentavano la deposizione del sistema di piattaforma marina durante il Pleistocene inferiore.

Nella colonna sedimentaria si può supporre la presenza di alcuni orizzonti (attorno ai 10 m, tra i 30 e i 40 m e in una zona più recente attorno ai 50 m) in cui l'apporto sedimentario ha subito delle variazioni sia di provenienza sia di granulometria.

La concrezione carbonatica studiata in questa tesi è un camino dolomitico. Attraverso le analisi chimiche e mineralogiche si è potuto, infatti, stabilire che è formato per l'80% da dolomite.

La precipitazione di dolomite rispetto a quella di calcite nei carbonati è tipica di ambienti estremamente impoveriti di SO_4^{2-} . Infatti, anche piccole quantità di ione solfato (concentrazioni minori del 5% nell'acqua interstiziale) possono inibire la precipitazione di dolomite (Magalhães et al., 2012). Quando ci troviamo in presenza di fuoriuscita di fluidi arricchiti di metano e impoveriti di solfati, i solfati vengono sfruttati dai batteri solfato riducenti. Questi batteri intrappolano la coppia ionica $\text{SO}_4^{2-} \text{Mg}^{2+}$ ma mentre lo ione solfato è sfruttato per il loro metabolismo lo ione magnesio, si accumula all'esterno della membrana cellulare, generando un eccesso di magnesio che sarà rilasciato nell'acqua arricchendola (Douglas, 2005). Intanto le comunità microbiche responsabili dell'ossidazione anaerobica del metano sovrassaturano le stesse acque di HCO_3^- , determinando le condizioni favorevoli alla precipitazione della dolomite. In queste condizioni la SMTZ si sposta verso l'alto favorendo la formazione dei camini dolomitici in sedimenti non troppo profondi (Magalhães et al., 2012). Possiamo, infatti, supporre che le profondità variano da alcune decine di centimetri all'ordine del metro, che sono le dimensioni che normalmente hanno i camini.

Nella concrezione la zona centrale formata dalle sezioni 3 e 4 ha una composizione leggermente diversa dal resto del camino, soprattutto nella fascia

esterna, presentando un arricchimento di tutti gli elementi di origine clastica. Questo potrebbe dipendere da una variazione nel flusso del metano.

Nel confronto tra la composizione dei sedimenti incassanti e la concrezione sembrerebbe evidenziarsi che il camino, che presenta somiglianze con i sedimenti soltanto nella fascia più esterna, a contatto con i sedimenti, si sia sviluppato all'interno della colonna sedimentaria come unità nuova. Che non sia cioè una cementazione dei sedimenti già presenti ma che sia una neoformazione all'interno di questi che intrappola solo parzialmente il sedimento inglobante durante la precipitazione.

Nei sedimenti marini, al di sotto dell'interfaccia acqua-sedimento, il metano e il solfato sono entrambi presenti ma variano la rispettiva concentrazione fino alla Zona di Transizione di Solfato-Metano (SMTZ), situata alla base dell'intervallo di riduzione dei solfati e al tetto della zona di ossidazione del metano (figura 6.1). Numerose osservazioni indicano che l'AOM (Anaerobic Oxidation of Methane) in prossimità della SMTZ, condiziona fortemente la chimica delle acque di poro laddove sia presente una fonte di metano in profondità (Paull et al., 2008).

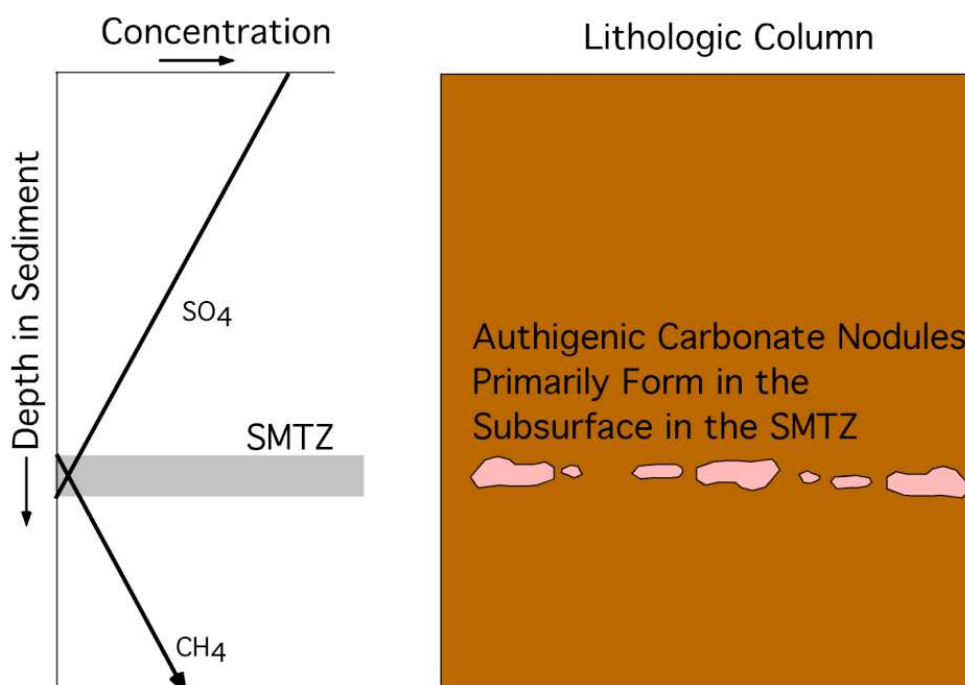


Figura 6.1: Il disegno mostra la relazione tra il gradiente di concentrazione di metano e solfato, la posizione della SMTZ e la formazione locale di carbonati autigeni metano derivati associata alla AOM (Paull et al., 2008).

La profondità della SMTZ e il tasso di ossidazione anaerobica del metano sono controllati dal flusso di metano (figura 6.2). Il flusso di metano verso la superficie varia in funzione della quantità presente, che può essere generata da formazione e dissociazione di gas idrati e dalla presenza di migrazione laterale o verticale. L'effetto dell'AOM in termini di quantità e tipologia di formazioni di carbonati cambia quindi in funzione sia dello spostamento della SMTZ sia dell'incremento del flusso di metano (Paull et al., 2008).

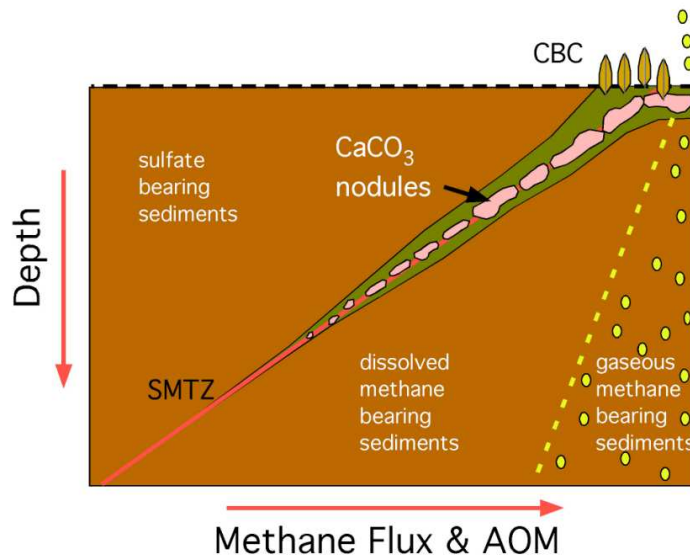


Figura 6.2: Il disegno illustra la profondità della SMTZ in funzione del flusso di metano proveniente dal fondo. Gli habitat che si formano laddove ci sia elevato flusso o flusso ridotto sono differenti. Dove il flusso è elevato, metano e acido solfidrico prodotto dalla AOM arrivano sufficientemente vicino al fondale da supportare comunità chemiosintetiche. Nelle aree in cui il flusso diminuisce non c'è espressione superficiale e l'ammontare di MDAC diminuirà con l'aumentare della profondità della SMTZ (Paull et al., 2008).

In formazioni sedimentarie che non contengono molto metano il flusso verticale, sarà minimo e la SMTZ sarà molto profonda (>50 m); inoltre l'effetto dell'AOM, laddove sia presente, sarà minimo e le condizioni biogeochimiche saranno sfavorevoli per la formazione di carbonati autigeni. Quando il flusso di metano è maggiore, la SMTZ diventa più superficiale (<20 m) e le condizioni per la precipitazione di carbonati autigeni diventano favorevoli. La quantità di carbonati che si forma dipende in parte anche da quanto tempo la SMTZ rimane posizionata in un certo orizzonte all'interno dei sedimenti preesistenti (Paull et al., 2008; Magalhães et al., 2012).

La posizione della SMTZ e la sequenza cronologica della formazione di MDAC all'interno dei sedimenti può dipendere dalle caratteristiche dell'ambiente

in cui ci troviamo, sia questo di accumulo o di erosione (figura 6.3). Quando c'è accumulo di sedimenti i noduli carbonatici formati sulla SMTZ, saranno progressivamente coperti, in questo caso, anche se il flusso di metano fosse così forte da arrivare in superficie i carbonati metano derivati, non si vedranno mai sul fondale marino. Solo l'erosione dei sedimenti potrebbe esporre i MDAC formati dall'AOM nella colonna sedimentaria, essendo questi più resistenti dei sedimenti incassanti (Paull et al., 2008).

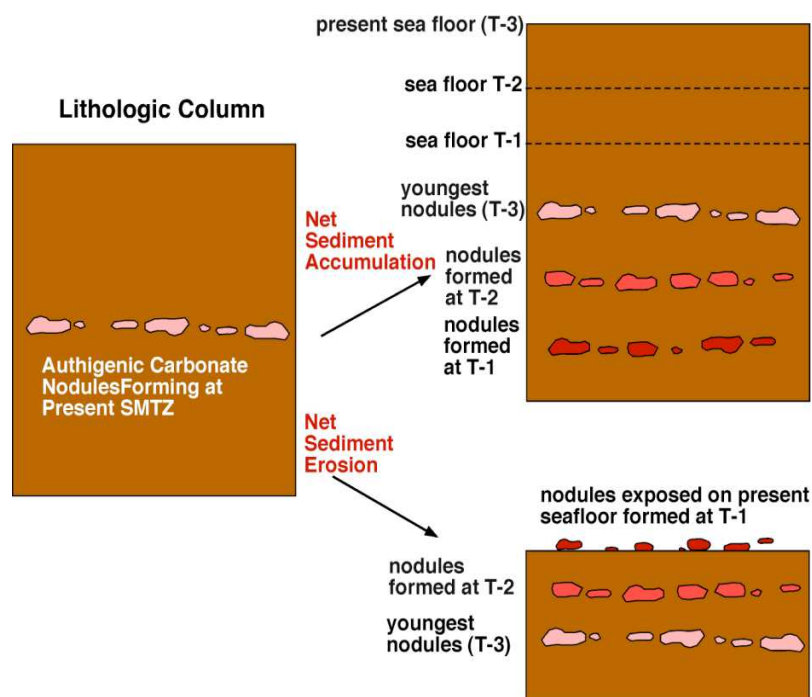


Figura 6.3: Nel disegno è illustrato come si presentano i noduli di MDAC in ambienti regolati da accumulo o erosione sedimentaria. I noduli rosa sono i più giovani (T-3), i rosso chiaro sono gli intermedi (T-2), mentre i rosso scuri sono i più vecchi (T-1). In ambienti deposizionali le concrezioni più in alto saranno le più giovani (formatesi nella SMTZ che si sposta con l'accumulo dei sedimenti). In ambienti erosivi invece i più giovani sono dentro i sedimenti (più vicino alla SMTZ) mentre i più vecchi sono più in superficie (Paull et al., 2008).

L'ambiente deposizionale da cui proviene EN5 era un ambiente di accumulo sedimentario, con sedimentazione pelitica e presenza di metano sufficiente da determinare l'accrescimento di concrezioni carbonatiche quali i camini. Queste concrezioni hanno probabilmente iniziato a formarsi all'interno degli strati sedimentari orientandosi subverticalmente rispetto a questi e accrescendosi dove trovavano spazio tra le concrezioni carbonatiche lungo strato. I sedimenti in seguito hanno subito un basculamento mentre i camini continuavano a formarsi

(figura 6.4). Inoltre, è presumibile che il flusso del metano non sia cessato dopo alla formazione dei camini ma che sia continuata, con diversa diffusione attraverso i sedimenti. La presenza di colonizzazione bentonica a rodoliti al tetto della successione al di sopra di un orizzonte erosivo, ha modificato radicalmente la permeabilità dei sedimenti favorendo una fuoriuscita e dispersione diffusa dei gas sul fondo mare.

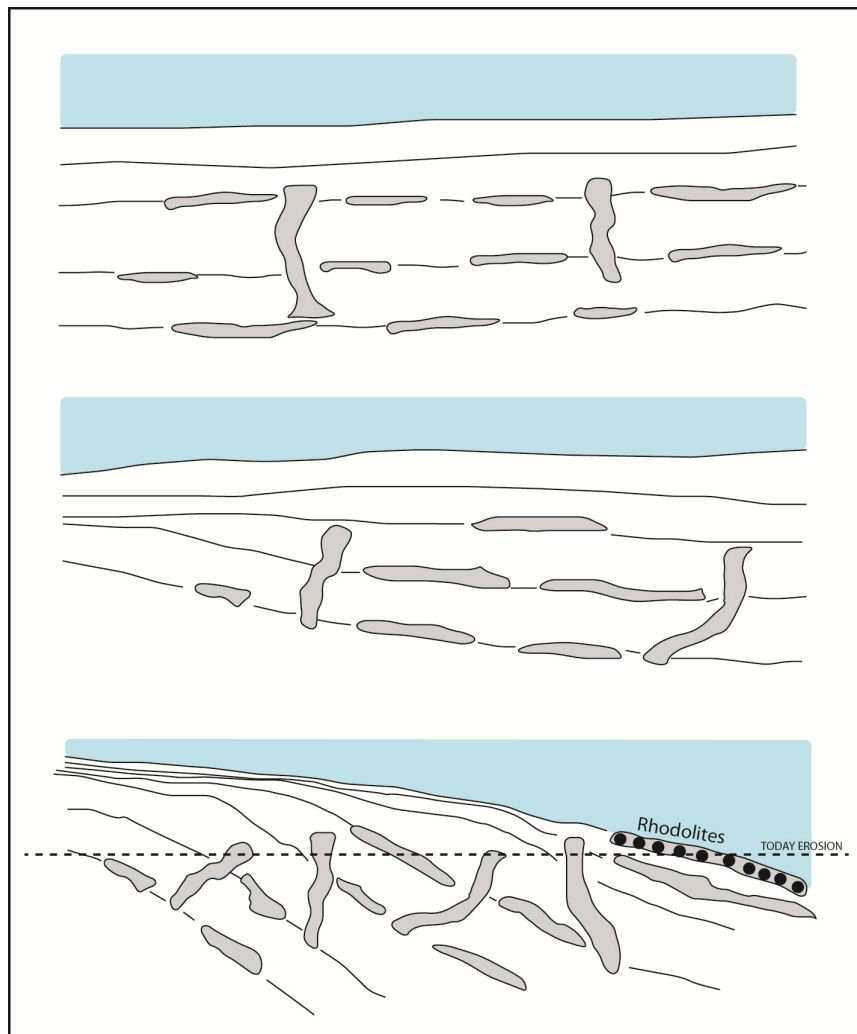


Figura 6.4: Modello di formazione delle concrezioni carbonatiche nei sedimenti. Dall'alto verso il basso il disegno mostra la rotazione degli strati sedimentari, fino ad evidenziare (ultimo disegno in basso) il fronte di erosione odierno (Oppo, 2014).

Questo studio ha permesso di stabilire le condizioni di formazione di carbonati autigeni metano-derivati in un ambiente di piattaforma, con deposizione pelitica, attraversato da un flusso di metano piuttosto intenso. La formazione dei carbonati non risente, se non in minima parte, della composizione dei sedimenti ospitanti,

ma è regolata dai processi accoppiati di solfato-riduzione e ossidazione del metano. Il processo ha potuto svilupparsi fino a quando le condizioni ambientali sono rimaste quelle descritte. Quando l'ambiente deposizionale è cambiato, a causa della diminuzione della batimetria, l'emissione di metano ha raggiunto velocemente il fondale marino inibendo definitivamente i processi anaerobici.

Bibliografia

- Barnes, R.O. and Goldhaber, L.D.**, 1976 Methane Production and Consumption in Anoxic Marine Sediments. *Geology*, 4, 1977–1984.
- Boetius, A., and Suess, E.** 2004. Hydrate Ridge: A natural laboratory for the study of microbial life fueled by methane from near-surface gas hydrates. *Chemical Geology*, 205, 291–310.
- Bosellini A.** 1996. Introduzione allo studio delle rocce carbonatiche. Italo Bovolenta editore.
- Capozzi, R., Picotti, V.** 2010. Spontaneous fluid emissions in the Northern Apennines: geochemistry, structures and implications for the petroleum system. *Geological Society*, London, Special Publications 348 (1), 115-135.
- Coleman, D.F., Ballard, R.D.**, 2001. A highly concentrated region of cold hydrocarbon seeps in the southeastern Mediterranean Sea. *Geo-Marine Letters*, 21 (3), 162-167.
- Dimitrov, L.I.** 2002. Mud Volcanoes the most important pathway for degassing deeply buried sediments. *Earth-Science Reviews*, 58, 49-76.
- Douglas, S.**, 2005. Mineralogical Footprints of Microbial Life. *American Journal of Science*, 305, 503-525.
- Goldsmith, J.R. and Graf, D.L.** 1958. Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg Carbonates. *The American Mineralogist*, 43, 84-101.
- Guido F.**, 2008. Formazione e struttura di carbonati metano-derivati in relazione ai processi di migrazione dei fluidi in diversi contesti tettonici: Mare Adriatico e Golfo di Cadice. *Bologna, Università di Bologna, Tesi di laurea magistrale in Scienze per l'ambiente e il territorio.*
- Gunderson, K.L., Pazzaglia, F.J., Picotti, V., Anastasio, D.A., Kodama, K.P., Rittenour, T., Frankel, K.F., Ponza, A., Berti, C., Negri, A., Sabbatini, A.**, 2014. Unraveling tectonic and climatic controls on synorogenic growth strata (Northern Apennines, Italy). *Geological Society of America Bulletin*, published online on 24 January 2014 as doi:10.1130/B30902.1.
- Judd, A.G. & Hovland, M.** 2007: Seabed Fluid Flow: The Impact on Geology, Biology and the Marine Environment. Cambridge University Press, Cambridge.
- Judd, A., Long, D., Sankey, M.**, 1994. Pockmark formation and activity, U.K. block 15/25, North Sea. *Bulletin of Geological Society of Denmark*, 14, 34-49.
- Lein, A. Yu.** 2004. Authigenic Carbonate Formation in the Ocean, Lithology and Mineral Resources. *Translated from Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, No. 1, 2004, 3–35.
- Lumsden, D.N.**, 1979. Discrepancy between thin-section and X-ray estimates of dolomite in limestone. *J. Sediment, Petrol.*, 49, 429-435.
- Magalhaes, V.H.** Authigenic carbonates and fluid escape structures in the Gulf of Cadiz. *Aveiro: University of Aveiro. Tesi di dottorato a.a. 2006-2007.*
- Magalhães, V.H., Pinheiro, L.M., Ivanov, M.K., Kozlova, E., Blinova, V., Kolganova, J., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S.M., Kopf, A.J., Díaz-del-Río, V., González, F.J., Somoza, L.** 2012. Formation processes of methane-derived authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. *Sedimentary Geology*, 243-244, 155-168.

- Morse, J. W. and Mackenzie, F. T.** 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology.
- Niemann H., T. Lösekann, D. de Beer, M. Elvert, T., Nissenbaum, A.,** 1984 Methane Derived Organic Matter and Carbonates. *Organic Geochemistry*, 5, 187–192.
- Nyman, S.L., Campbell, S.N., Campbell, K.A.,** 2010. Miocene tubular concretions in East Coast Basin, New Zealand: Analogue for the subsurface plumbing of cold seeps. *Marine Geology*, v. 272, pp. 319-335.
- Oppo D.,** Studio dei Vulcani di fango per la definizione della migrazione dei fluidi profondi. *Bologna: Università di Bologna, Tesi di dottorato a.a. 2009-2011.*
- Ottonello, G.** 1996. *Principi di Geochimica*. Zanichelli.
- Ponza A.,** 2010. Tectonic geomorphology and active strain of the Northern Apennines mountain front. *Bologna: Università di Bologna, Tesi di dottorato.*
- Press, F., Siever, F., Grotzinger, J., Jordan, T.H.,** 1997. *Capire la Terra*. Zanichelli editore.
- Reading, H. G.** 1996. *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*. Blackwell Science.
- Reeburgh, W.S. and Heggie, D.T.,** 1977 Microbial Methane Consumption Reactions and Their Effect on Methane Distributions in Freshwater and Marine Environments. *Limnologic Oceanography*, 22, 1–9.
- Rogers, J. N., Kelley, J. T., Belknap, A. G., Barnhardt, W. A.** 2006 Shallow water pockmark formation in temperate estuaries: A consideration in the western gulf of Maine with special focus on Belfast Bay. *Marine Geology*, 225, 45-62.
- Sassen, R., Roberts, H.H., Aharon, P., Larkin, J., Chinn, E.W., Carney, R.,** 1993. Chemosynthetic bacterial mats at cold hydrocarbon seeps Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry*, 20 (1), 77-89.
- Schlager, W.** 1992. *Sedimentology and sequence stratigraphy of reefs and carbonate platforms a short course*. Tulsa, *Oklahoma American Association of Petroleum Geologists*.
- Schlager, W.** 2002. *Sedimentology and sequence stratigraphy of carbonate rocks*, Vrije Universiteit/Earth and Life Sciences De Boelelaan 1085, 1081 HV Amsterdam, Netherlands IS
- Sibuet, M., Olu, K.,** 1998. Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45 (1-3), 571-567.
- Suess, E., Carson, B., Ritger, S., Moore, J.C., Jones, M., Kulm, L.D., Cochrane, G.,** 1985. Biological communities at vent sites along the subduction zones off Oregon. In *The Hydrothermal Vents of the Eastern Pacific. An Overview Bulletin of the Biological Society of Washington*, Washington DC, 475-484.
- Tuker, M.E., Wright, V.P., Dickson, A.D.** 1990. *Carbonate Sedimentology*. Oxford: Blackwell Science.
- Turova, T.P., Kolganova, T.V., Kuznetsov, B.B., Pimenov, N.V.,** 2002. Phylogenetic diversity of the archaeal component in microbial mats on coral-like structures associated with methane seeps in the Black Sea. *Microbiology*, 71 (2), 230-236.
- Valentine, D.L. and Reeburgh, W.S.** 2000. New Perspectives on Anaerobic Methane Oxidation. *Environmental Microbiology*, 2, 477–484.

- Viola I.**, 2012. Mineralogy and geochemistry of authigenic carbonates from the Gulf of Cadiz. Aveiro: Universidade de Aveiro, Departamento Ambiente e Ordenamento Departamento de Geociencias. *Tesi specialistica in Scienze Ambientali Marine e Oceanografiche*.
- Zehnder, A.I.B. and Brock, T.D.**1979. Methane Formation and Methane Oxidation by Methanogenic Bacteria. *Journal of Bacteriology*,137, 420–432.
- Zehnder, A.J.B. and Brock, T.D.**,1980, Anaerobic Methane Oxidation: Occurrence and Ecology. *Applicate Environmental Microbiology*, 39, 194–204.

Sitografia:

<http://aem.asm.org/content/72/9/6257.figures-only>

http://it.wikipedia.org/wiki/Ciclo_del_carbonio

<http://ww2.unime.it/weblab/ita/bragg/bragg2.htm>

<http://www.alexstrekeisen.it>

<http://www.azer.com>

<http://www.geologycafe.com>

<http://www.swisseduc.ch/stromboli/glossary/mudvolcano-it.html>

<http://xmx.forumcommunity.net>

http://xoomer.virgilio.it/gbook/add_box/chim_strum/xrf.pdf

APPENDICE

Campione	Posizione del campione nella colonna sedimentaria [m]	Muscovite Area	Clorite Area	Quarzo Area	Plagioclassi Area	Calcite Area	Dolomite Area	d _{calcite}	d _{dolomite}	Mg (mol%)	Mg (mol%)	
004	1,2	23,74	16,18	43,46	52,37	192,89	10,89	3,03856	2,89550	-1,19	Calcite	46,81
012	4,4	15,71	16,00	57,94	29,85	164,36		3,03910		-1,38	Calcite	
017	6,4	38,62	47,38	117,05	56,20	231,41		3,03652		-0,51	Calcite	
022	8,4	18,20	22,83	46,78	22,46	255,56	11,94	3,03365	2,88752	0,45	Calcite	49,49
027	10,4	52,31	27,87	40,39	28,58	352,74		3,03291		0,70	Calcite	
032	12,4	33,87	24,59	69,93	24,04	186,70		3,03537		-0,12	Calcite	
037	14,4	40,84	35,72	58,93	37,67	270,46		3,03632		-0,44	Calcite	
042	16,4	24,03	24,99	46,51	27,36	179,99		3,03321		0,60	Calcite	
047	18,4	41,37	41,22	105,29	92,86	275,96	16,03	3,03462	2,88482	0,13	Calcite	50,40
052	20,4	28,06	26,71	85,23	43,78	315,04	17,67	3,03469	2,88948	0,10	Calcite	48,83
057	22,4	20,36	24,19	59,97	59,37	169,53		3,03930		-1,44	Calcite	
062	24,4	40,95	22,16	87,23	43,85	333,28		3,03794		-0,99	Calcite	
067	26,4	24,45	16,73	77,92	36,33	182,51		3,03929		-1,44	Calcite	
072	28,4	27,64	41,23	92,09	56,76	309,79	12,09	3,03556	2,93295	-0,19	Calcite	34,24
077	30,4	12,92	17,47	59,47	37,26	187,69	16,60	3,03434	2,88617	0,22	Calcite	49,94
082	32,4	23,65	31,67	88,52	63,32	234,48	23,28	3,03616	2,89446	-0,39	Calcite	47,16
088	34,8	21,83	20,89	55,56	64,05	149,17		3,03346		0,52	Calcite	
092	36,4	21,87	26,07	44,19	14,87	147,23	16,15	3,03813	2,89094	-1,05	Calcite	48,34
097	38,4	42,72	26,73	106,45	159,04	199,65	11,31	3,03488	2,93219	0,04	Calcite	34,50
102	40,4	38,84	70,29	59,52	57,96	285,74	18,20	3,03503	2,88964	-0,01	Calcite	49,11
107	42,4	21,05	28,95	50,06	24,76	169,40	12,88	3,03641	2,89157	-0,47	Calcite	48,13
113	44,8	28,99	33,89	89,89	59,87	408,05	17,52	3,03605	2,89121	-0,35	Calcite	48,25
117	46,4	25,28	17,23	85,25	40,85	167,96	11,05	3,03620	2,88815	-0,40	Calcite	49,28
122	48,4	35,55	40,87	62,58	61,15	291,64	11,52	3,03630	2,93056	-0,44	Calcite	35,05
127	50,4	11,66	19,97	60,45	31,12	178,75	11,17	3,04353	2,89786	-2,86	Calcite	46,02
132	52,4	33,62	73,96	62,90	65,03	287,53	14,65	3,03327	2,88773	0,58	Calcite	49,42
137	54,4	27,12	24,57	53,05	41,16	196,70		3,03169		1,11	Calcite	
142	56,4	32,92	22,58	124,42	96,91	207,98	16,83	3,03180	2,88622	1,07	Calcite	49,26
147	58,4	12,39	20,48	61,42	27,99	132,21		3,03537		-0,12	Calcite	
152	60,4	18,42	22,26	88,39	57,89	359,36	12,70	3,03352	2,93195	0,50	Calcite	34,78
157	62,4	17,55	23,37	75,68	71,37	186,56	12,23	3,03029	2,88699	1,58	Calcite	49,67
162	64,4	41,96	27,57	89,41	58,11	224,70	11,48	3,03377	2,93148	0,41	Calcite	34,74

Tabella 1: Valori dell'area dei picchi delle principali fasi mineralogiche nei sedimenti, ottenuti attraverso l'analisi XRD; in rosso sono evidenziati i valori massimi e in giallo quelli minimi. Sono riportati anche i valori della distanza reticolare di calcite e dolomite e la classificazione di questi secondo Goldsmith e Graf (1958).

Campione	Peso [mg]	Azoto [%]	Carbonio [%]
004	10,63	0,1342	0,5584
012	9,90	0,1017	0,5150
017	10,19	0,1137	0,4999
022	10,67	0,1688	0,6792
027	10,52	0,1585	0,6905
032	10,71	0,0958	0,4598
037	10,25	0,1125	0,5714
042	10,44	0,1177	0,6666
047	10,74	0,1145	0,5760
052	10,61	0,1256	0,6241
057	10,24	0,1151	0,6123
062	10,59	0,1314	0,4965
067	10,83	0,0964	0,4585
072	9,80	0,0951	0,4380
077	9,15	0,0969	0,3825
082	10,74	0,1009	0,4166
088	10,33	0,1049	0,3453
092	9,10	0,1023	0,4076
097	9,84	0,1002	0,4117
102	9,54	0,1156	0,4408
107	10,71	0,1049	0,4337
113	9,69	0,1080	0,3910
117	10,33	0,1007	0,4307
122	10,69	0,1008	0,4157
127	9,25	0,1126	0,3899
132	9,25	0,1067	0,4394
137	9,50	0,1192	0,5789
142	10,36	0,1124	0,5165
147	10,86	0,1079	0,4763
152	9,29	0,1158	0,4762
157	10,45	0,1058	0,5224
162	9,91	0,0980	0,3377

Tabella 3: Valori di TOC e Azoto contenuti nei sedimenti, ottenuti attraverso l'analisi con il CHNS.

Campione	Profondità nel sedimento (m)	Mg/Ca	Si/Ca	Ti/Al	Fe/Al	Mn/Al	Mg/Al	Ca/Al	Na/Al	K/Al	P/Al	LOH/Al	V/Al	Cr/Al	Ni/Al	Cu/Al	Zn/Al	Rb/Al	Sr/Al	Y/Al	Zr/Al	Nb/Al	Ba/Al	Ce/Al	Cr/Al	Y/Al	Zr/Al	Y/Al	Zr/Al
004	1,2	0,18	0,0041	3,223	0,055	0,561	0,308	1,684	0,113	0,270	0,007	2,363	14,51	21,21	12,40	2,98	11,43	17,35	69,61	2,85	17,00	1,59	43,26	9,33	1,46	0,23	0,98	0,33	0,98
012	4,4	0,20	0,0042	3,202	0,052	0,504	0,307	1,537	0,163	0,287	0,005	2,204	15,11	21,25	13,16	5,17	13,87	17,07	63,98	2,88	14,35	1,42	42,76	9,96	1,41	0,20	0,84	0,23	0,84
017	6,4	0,18	0,0043	3,265	0,054	0,529	0,315	1,709	0,123	0,271	0,003	2,267	15,18	20,68	12,35	2,75	10,80	17,57	72,88	3,13	16,16	1,67	48,29	9,61	1,36	0,25	0,92	0,33	0,92
022	8,4	0,14	0,0041	3,021	0,053	0,515	0,282	2,035	0,117	0,259	0,004	2,917	15,97	18,07	11,75	3,72	15,13	16,41	84,42	2,53	10,72	1,65	41,45	10,99	1,13	0,22	0,65	0,22	0,65
027	10,4	0,14	0,0048	2,902	0,052	0,515	0,256	1,830	0,107	0,273	0,005	2,905	15,92	16,49	11,32	4,43	15,80	20,09	88,44	3,38	8,08	1,99	44,88	9,54	1,04	0,30	0,40	0,30	0,40
032	12,4	0,20	0,0046	3,160	0,051	0,517	0,294	1,479	0,123	0,260	0,004	2,179	13,85	19,37	11,83	3,28	14,08	17,39	68,21	3,18	18,85	1,96	42,07	9,17	1,44	0,27	1,08	0,27	1,08
037	14,4	0,18	0,0049	3,263	0,051	0,485	0,230	1,627	0,119	0,261	0,005	2,269	14,37	19,96	11,70	4,95	14,21	19,85	79,24	3,61	16,07	1,99	48,22	7,51	1,39	0,31	0,81	0,31	0,81
042	16,4	0,20	0,0037	3,233	0,051	0,487	0,303	1,518	0,107	0,263	0,005	2,294	15,03	18,56	12,03	3,36	14,16	15,55	56,88	2,53	13,17	1,24	39,92	8,74	1,24	0,21	0,85	0,21	0,85
047	18,4	0,20	0,0044	3,213	0,051	0,474	0,232	1,472	0,107	0,262	0,005	2,204	14,47	18,95	11,71	3,38	14,85	17,67	63,20	3,10	14,85	1,39	41,66	8,80	1,31	0,26	0,84	0,26	0,84
052	20,4	0,20	0,0036	3,113	0,051	0,487	0,236	1,494	0,109	0,261	0,005	2,226	14,74	20,17	12,42	3,64	14,68	15,02	53,58	2,03	12,27	1,51	42,44	10,91	1,37	0,16	0,82	0,16	0,82
057	22,4	0,20	0,0040	3,153	0,051	0,506	0,301	1,534	0,108	0,261	0,008	2,122	15,23	20,04	12,75	4,96	14,35	16,28	61,57	2,90	11,63	1,34	41,16	8,85	1,32	0,23	0,71	0,23	0,71
062	24,4	0,19	0,0029	3,413	0,051	0,448	0,326	1,687	0,118	0,255	0,005	2,340	13,67	21,04	11,57	3,57	12,84	11,16	49,56	2,14	10,41	1,36	39,34	8,81	1,54	0,19	0,93	0,19	0,93
067	26,4	0,21	0,0041	3,286	0,051	0,498	0,309	1,493	0,118	0,267	0,003	2,115	15,24	21,93	13,01	2,88	13,94	16,61	61,97	2,75	15,16	1,54	41,87	8,72	1,44	0,21	0,91	0,21	0,91
072	28,4	0,22	0,0040	3,110	0,050	0,476	0,303	1,378	0,103	0,264	0,006	2,104	15,13	20,20	14,04	3,23	13,74	16,40	55,17	2,74	13,31	1,55	39,41	7,15	1,34	0,19	0,81	0,19	0,81
077	30,4	0,22	0,0037	3,222	0,053	0,486	0,333	1,535	0,112	0,264	0,004	2,237	15,63	23,75	14,32	3,25	14,86	14,83	56,14	2,68	13,18	1,72	41,13	10,39	1,52	0,19	0,89	0,19	0,89
082	32,4	0,22	0,0046	3,126	0,053	0,494	0,335	1,553	0,112	0,263	0,005	2,202	15,68	24,46	12,99	2,34	14,34	17,99	72,21	3,36	17,98	1,83	41,90	10,12	1,56	0,26	1,00	0,26	1,00
088	34,8	0,26	0,0043	3,136	0,051	0,471	0,309	1,196	0,109	0,259	0,006	1,791	14,46	22,34	12,05	2,56	13,09	15,73	51,31	3,19	22,86	1,56	36,72	12,07	1,59	0,26	1,45	0,26	1,45
092	36,4	0,22	0,0042	3,371	0,051	0,477	0,321	1,464	0,121	0,263	0,005	2,053	15,29	20,92	11,47	2,54	13,27	16,66	60,78	3,42	21,19	1,23	44,57	9,14	1,37	0,30	1,27	0,30	1,27
097	38,4	0,24	0,0041	3,209	0,051	0,495	0,300	1,259	0,108	0,265	0,006	1,894	15,42	20,97	12,02	4,50	13,66	15,47	51,06	3,18	16,72	1,45	45,10	8,32	1,36	0,26	1,08	0,26	1,08
102	40,4	0,23	0,0044	3,068	0,052	0,506	0,234	1,307	0,105	0,270	0,007	2,021	14,89	17,71	10,69	2,45	11,53	18,22	57,42	2,96	14,71	1,76	40,36	11,48	1,19	0,28	0,81	0,28	0,81
107	42,4	0,21	0,0044	3,098	0,052	0,490	0,301	1,401	0,109	0,265	0,006	2,133	15,92	20,36	11,11	3,42	14,46	16,98	61,88	2,92	14,72	1,50	45,76	10,46	1,28	0,26	0,87	0,26	0,87
113	44,8	0,21	0,0040	3,235	0,050	0,482	0,315	1,473	0,121	0,253	0,004	2,013	14,80	19,35	10,36	2,82	12,89	16,22	59,09	3,11	20,98	1,54	42,42	11,96	1,31	0,30	1,29	0,30	1,29
117	46,4	0,22	0,0043	3,191	0,051	0,480	0,237	1,358	0,111	0,262	0,007	2,015	14,53	19,00	10,59	2,43	10,61	17,48	57,99	2,89	18,56	1,68	37,89	10,42	1,31	0,27	1,06	0,27	1,06
122	48,4	0,25	0,0039	2,976	0,050	0,482	0,269	1,075	0,099	0,258	0,005	1,785	15,00	20,89	11,55	2,54	13,38	14,24	41,43	2,42	12,37	1,38	36,90	9,86	1,39	0,21	0,87	0,21	0,87
127	50,4	0,22	0,0042	3,370	0,055	0,504	0,322	1,486	0,124	0,276	0,005	2,050	15,06	20,74	11,89	2,13	15,16	17,47	62,56	3,68	20,48	1,99	48,54	6,99	1,38	0,33	1,17	0,33	1,17
132	52,4	0,22	0,0038	3,425	0,054	0,519	0,326	1,485	0,130	0,267	0,007	2,091	15,20	21,23	12,05	2,89	14,78	15,79	56,53	3,04	16,39	1,83	43,57	10,93	1,40	0,25	1,04	0,25	1,04
137	54,4	0,21	0,0040	3,279	0,052	0,476	0,312	1,390	0,116	0,258	0,005	2,039	15,40	20,61	11,64	3,28	14,49	15,62	56,24	3,21	16,48	1,39	44,05	8,47	1,34	0,28	1,06	0,28	1,06
142	56,4	0,21	0,0037	3,456	0,051	0,489	0,322	1,563	0,145	0,255	0,009	1,980	12,85	22,19	10,81	2,50	9,13	14,72	57,68	2,91	22,60	1,55	46,38	10,26	1,73	0,27	1,59	0,27	1,59
147	58,4	0,20	0,0036	3,256	0,053	0,497	0,305	1,549	0,110	0,261	0,006	2,214	14,40	19,45	10,77	2,63	10,74	14,28	56,22	2,46	12,26	1,85	41,35	9,01	1,35	0,23	0,83	0,23	0,83
152	60,4	0,20	0,0038	3,360	0,052	0,478	0,238	1,483	0,113	0,256	0,006	2,096	14,34	20,59	11,12	4,24	13,52	14,85	56,43	2,92	17,75	1,34	46,94	8,97	1,44	0,26	1,20	0,26	1,20
157	62,4	0,19	0,0041	3,598	0,051	0,472	0,314	1,620	0,145	0,253	0,006	2,015	13,28	24,12	11,49	4,17	12,75	15,07	66,69	3,62	25,06	1,30	47,67	10,96	1,82	0,32	1,66	0,32	1,66
162	64,4	0,21	0,0038	3,577	0,050	0,457	0,300	1,425	0,132	0,247	0,007	1,840	13,00	21,24	11,09	1,80	9,15	13,62	54,52	2,85	20,00	1,45	41,31	11,02	1,63	0,24	1,47	0,24	1,47

Tabella 4: Elementi maggiori e in traccia presenti nei sedimenti, normalizzati all'alluminio.

Campione	Muscovite Area	Clorite Area	Quarzo Area	Plagioclasti Area	Calcite Area	Dolomite Area	d _{Calcite}	d _{Dolomite}	Mg (mol%)	Mg (mol%)
8A		13,58	24,15	35,05		910,24		2,89078		48,39597315
8B		15,43	32,57	18,51	69,93	334,99	3,03827	2,90203	-1,097315436	44,62080537
7A		6,45	19,59	19,61		394,23		2,89636		46,52348993
7B		13,15	20,81	16,41		399,10		2,89694		46,32885906
7C		17,36	16,18	13,05	15,27	423,71	3,04034	2,89849	-1,791946309	45,80872483
6A		11,69	27,37	14,54		954,32		2,89134		48,20805369
6B		9,90	30,92	16,57		861,21		2,88978		48,73154362
6C		7,19	20,86	15,89	24,61	392,06	3,02959	2,89805	1,815436242	45,95637584
5A		12,13	29,83	18,51		736,80		2,89441		47,17785235
5B		6,86	27,73	11,23	9,11	412,10	3,03221	2,89608	0,936241611	46,61744966
5C	7,14	10,00	37,36	19,73	48,10	298,27	3,03511	2,89799	-0,036912752	45,97651007
4A	10,30	9,70	23,64	17,59		857,00		2,89308		47,62416107
4B		8,63	35,45	50,83		897,79		2,89200		47,98657718
4C	11,79	9,50	26,14	30,48	66,27	265,02	3,04281	2,90175	-2,620805369	44,7147651
3A		6,86	25,23	20,29		464,11		2,89595		46,66107383
3B		6,66	30,50	16,92		367,89		2,89730		46,20805369
3C	10,62	13,73	45,34	46,31	206,84	385,23	3,03241	2,89757	0,869127517	46,11744966
2A		8,84	19,34	42,67		776,55		2,89088		48,36241611
2B	7,56	10,21	12,75	17,71		314,07		2,89394		47,33557047
2C	11,32	8,50	29,43	23,96	70,71	301,79	3,03996	2,90257	-1,66442953	44,43959732
1A	15,09	11,79	36,82	31,78	78,70	628,51	3,03439	2,89697	0,204697987	46,31879195

Tabella 5: Valori dell'area dei picchi delle principali fasi mineralogiche nelle concrezioni carbonatiche, ottenuti attraverso l'analisi XRD; in rosso sono evidenziati i valori massimi e in giallo quelli minimi. Sono riportati anche i valori della distanza reticolare di calcite e dolomite e la classificazione di questi secondo Goldsmith e Graf (1958).

Campione	Altezza nel cammino (cm)	SiO ₂ [%]	TiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MnO [%]	MgO [%]	CaO [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	P ₂ O ₅ [%]	LOI [%]	Sc (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	As (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pb (ppm)	Th (ppm)	S (ppm)	Br (ppm)	Mo (ppm)
8A	63	12,94	0,17	3,46	1,83	0,09	17,98	25,26	0,55	0,58	0,09	37,06	<3	24	35	<3	34	6	34	5	23	320	2	2	2	2,23	12	23	<3	<3	1950	<20	<3
8B	63	21,53	0,26	6,04	2,68	0,13	13,32	23,47	0,66	0,94	0,09	30,87	<3	40	56	<3	39	4	26	10	32	308	3	17	7	300	12	40	<3	<3	1060	<20	<3
7A	54	14,95	0,18	3,72	1,86	0,09	17,34	24,01	0,60	0,63	0,09	36,53	<3	22	36	<3	30	4	32	<3	30	356	3	2	6	264	<3	22	<3	6	2390	<20	3
7B	54	14,47	0,18	4,02	1,78	0,10	17,52	24,56	0,60	0,62	0,08	36,08	<3	21	36	<3	27	12	29	<3	18	286	3	2	5	235	11	47	<3	7	2150	<20	3
7C	54	16,60	0,23	4,75	2,18	0,11	15,36	25,54	0,57	0,77	0,11	34,77	<3	36	51	<3	33	12	40	10	29	332	2	2	6	269	4	39	<3	5	1380	<20	4
6A	45	13,34	0,19	3,67	1,84	0,09	18,02	24,91	0,52	0,63	0,06	36,73	<3	26	39	<3	32	7	34	<3	25	301	2	2	8	250	<3	25	<3	<3	2250	<20	4
6B	45	12,74	0,18	3,75	1,73	0,09	17,97	25,07	0,53	0,60	0,07	37,27	<3	24	35	<3	27	14	33	<3	22	331	2	2	5	258	11	31	<3	<3	2450	<20	4
6C	45	16,94	0,20	4,22	2,16	0,11	15,63	24,59	0,60	0,72	0,10	34,73	<3	33	43	<3	38	10	39	5	36	413	2	2	6	250	10	53	<3	7	2660	<20	<3
5A	36	14,91	0,19	3,89	1,87	0,10	17,47	24,40	0,58	0,66	0,10	35,83	<3	27	37	<3	31	9	38	<3	26	349	5	2	5	245	9	44	<3	3	2160	<20	3
5B	36	16,54	0,21	4,24	2,00	0,10	16,82	24,05	0,59	0,74	0,12	34,58	<3	32	50	<3	30	14	37	<3	33	384	4	2	6	273	9	37	<3	4	1850	<20	4
5C	36	23,32	0,27	6,05	2,95	0,13	12,92	22,96	0,66	0,98	0,08	29,68	<3	44	65	4	45	10	51	13	48	380	7	19	9	278	18	37	<3	7	1590	<20	3
4A	27	14,52	0,18	3,72	1,81	0,10	17,65	24,67	0,54	0,63	0,11	36,07	<3	26	35	<3	29	10	35	<3	21	310	4	2	6	243	<3	28	<3	4	2590	<20	<3
4B	27	15,40	0,18	3,81	1,77	0,10	17,37	24,41	0,58	0,66	0,10	35,61	<3	27	38	<3	27	6	35	7	34	397	3	2	6	259	4	25	<3	5	2061	<20	4
4C	27	24,95	0,29	6,41	3,23	0,15	11,84	23,08	0,72	1,03	0,14	28,15	<3	45	70	<3	47	17	50	<3	36	310	3	6	5	296	13	33	<3	7	1340	<20	<3
3A	18	15,00	0,19	4,08	1,84	0,10	17,41	24,47	0,61	0,63	0,10	35,58	<3	23	35	<3	27	8	31	<3	24	376	5	2	4	272	9	25	<3	<3	2680	<20	<3
3B	18	17,01	0,19	3,92	1,89	0,10	16,80	24,32	0,66	0,68	0,11	34,33	<3	27	48	<3	33	6	36	4	24	334	5	2	3	258	<3	33	<3	5	2280	<20	<3
3C	18	25,96	0,29	6,62	3,12	0,14	11,50	22,68	0,74	1,07	0,10	27,78	<3	50	64	4	49	19	51	7	30	269	6	16	5	259	6	54	<3	8	1830	<20	<3
2A	9	13,08	0,18	3,77	1,69	0,09	17,80	25,11	0,54	0,62	0,08	37,03	<3	26	34	<3	29	10	35	<3	26	365	2	2	6	223	<3	31	<3	<3	2390	<20	<3
2B	9	15,62	0,19	3,93	1,70	0,09	17,20	24,46	0,66	0,65	0,11	35,40	<3	20	40	<3	30	6	33	<3	29	388	2	4	4	251	3	32	<3	10	1940	<20	<3
2C	9	22,81	0,26	5,92	2,80	0,14	12,48	24,01	0,74	0,94	0,09	29,84	<3	40	61	4	44	21	47	8	36	352	10	13	6	284	26	43	<3	4	1910	<20	<3
1A	1	19,66	0,26	5,62	2,56	0,12	14,00	23,46	0,62	0,90	0,10	32,70	<3	42	55	<3	37	17	44	<3	23	239	5	2	4	255	12	37	<3	<3	1750	<20	<3

Tabella 6: Elementi maggiori e in traccia nelle concrezioni carbonatiche ottenuti con l'analisi XRF. In rosso sono evidenziati i valori massimi e in giallo i minimi.

Campione	Peso [mg]	Azoto [%]	Carbonio [%]
8A	9,99	0,1391	0,4784
8B	10,94	0,1080	0,5966
7A	8,83	0,1921	0,2391
7B	9,4	0,1773	0,2240
7C	10,24	0,0796	0,9987
6A	10,33	0,0958	0,4476
6B	9,66	0,0646	0,9297
6C	10,61	0,1070	0,3567
5A	10,33	0,0477	0,6699
5B	10,24	0,1725	0,2583
5C	9,91	0,0913	0,3974
4A	9,43	0,0702	1,1337
4B	9,46	0,0564	0,7722
4C	10,97	0,1983	0,2905
3A	10,52	0,1450	0,1973
3B	10,46	0,1359	0,2175
3C	10,17	0,1046	0,3498
2A	9,87	0,0521	1,0156
2B	10,65	0,1361	0,2161
2C	9,2	0,0558	1,3872
1A	10,14	0,0988	0,4906

Tabella 7: Valori di TOC e Azoto contenuti nelle concrezioni carbonatiche, ottenuti attraverso l'analisi con il CHNS.

Campione	Altezza nel camino (cm)	Mg/Ca	Sr/Ca	Si/Al	Ti/Al	Fe/Al	Mn/Al	Mg/Al	Ca/Al	Nb/Al	K/Al	P/Al	LO/Al	V/Al	Cr/Al	Ni/Al	Cu/Al	Zn/Al	Rb/Al	Sr/Al	Y/Al	Zr/Al	Nb/Al	Ba/Al	Ce/Al	Cr/V	Y/Ni	Zr/Rb	Rb/Ba	Cr/Sr
8A	63	0,50	0,0018	3,303	0,056	0,699	0,038	5,922	9,859	0,225	0,283	0,021	20,238	12,883	19,28	18,73	3,49	18,73	12,5	174,6	0,82	0,82	0,82	121,8	12,29	1,50	0,04	0,07	0,10	0,11
8B	63	0,48	0,0018	3,148	0,049	0,586	0,031	2,513	5,247	0,154	0,244	0,012	9,657	12,45	17,42	12,23	1,35	7,98	10,0	96,2	0,94	0,94	0,94	99,8	12,45	1,40	0,08	0,52	0,11	0,18
7A	54	0,61	0,0021	3,549	0,055	0,661	0,035	5,312	8,716	0,228	0,266	0,020	18,554	11,28	18,34	15,44	2,03	16,30	15,2	181,0	1,52	0,76	0,76	134,2	11,33	1,63	0,10	0,05	0,11	0,10
7B	54	0,60	0,0016	3,179	0,051	0,585	0,036	4,966	8,250	0,211	0,242	0,016	16,958	10,06	17,06	12,64	5,83	13,77	8,6	134,5	1,41	0,71	0,71	110,5	21,90	1,70	0,11	0,08	0,08	0,13
7C	54	0,51	0,0018	3,087	0,055	0,607	0,034	3,685	7,261	0,170	0,254	0,019	13,831	14,40	20,17	13,29	4,89	15,95	11,5	132,1	0,60	0,60	0,60	107,0	15,47	1,40	0,04	0,05	0,11	0,15
6A	45	0,61	0,0017	3,210	0,059	0,663	0,036	5,595	9,166	0,200	0,269	0,013	18,910	13,18	19,82	16,42	3,71	17,61	12,7	154,8	0,77	0,77	0,77	128,6	13,03	1,50	0,05	0,06	0,10	0,13
6B	45	0,60	0,0018	3,001	0,054	0,610	0,035	5,461	9,028	0,200	0,251	0,015	18,779	12,29	17,64	13,60	7,15	16,73	11,2	166,8	0,76	0,76	0,76	130,1	15,62	1,43	0,06	0,07	0,09	0,11
6C	45	0,54	0,0023	3,545	0,054	0,676	0,038	4,221	7,869	0,201	0,288	0,020	15,550	14,64	19,43	16,97	4,34	17,24	16,1	184,7	0,67	0,67	0,67	111,9	23,55	1,33	0,04	0,04	0,14	0,11
5A	36	0,60	0,0020	3,385	0,055	0,635	0,038	5,118	8,470	0,211	0,266	0,021	17,403	12,92	17,78	14,91	4,32	18,36	12,8	169,7	2,23	0,73	0,73	119,1	21,23	1,38	0,15	0,06	0,10	0,10
5B	36	0,59	0,0022	3,445	0,056	0,623	0,035	4,521	7,660	0,197	0,274	0,023	15,410	14,22	22,33	13,15	6,33	16,58	14,8	171,2	1,69	0,67	0,67	121,7	16,31	1,57	0,13	0,05	0,12	0,13
5C	36	0,47	0,0023	3,404	0,051	0,644	0,031	2,434	5,125	0,154	0,254	0,011	9,269	13,80	20,30	14,02	3,19	15,77	14,9	118,8	2,15	6,06	2,81	86,9	11,52	1,47	0,15	0,41	0,17	0,17
4A	27	0,60	0,0018	3,447	0,055	0,643	0,039	5,407	8,955	0,205	0,266	0,024	18,321	13,10	17,83	14,83	5,23	17,88	10,5	157,6	2,03	0,76	0,76	123,2	14,27	1,36	0,14	0,07	0,09	0,11
4B	27	0,60	0,0023	3,570	0,054	0,614	0,038	5,195	8,652	0,215	0,272	0,022	17,660	13,19	18,75	13,49	2,93	17,56	17,0	196,9	1,49	0,74	0,74	128,6	12,55	1,42	0,11	0,04	0,13	0,10
4C	27	0,43	0,0019	3,438	0,051	0,666	0,034	2,105	4,862	0,159	0,252	0,018	8,298	13,21	20,55	13,97	4,95	14,71	10,6	91,4	0,88	1,89	1,33	87,2	9,64	1,56	0,06	0,18	0,12	0,22
3A	18	0,60	0,0022	3,247	0,053	0,596	0,036	4,863	8,099	0,211	0,242	0,020	16,477	10,70	15,98	12,50	3,80	14,31	11,1	174,2	2,22	0,69	0,69	176	125,8	11,72	0,18	0,06	0,09	0,09
3B	18	0,58	0,0019	3,833	0,055	0,637	0,037	4,884	8,378	0,238	0,272	0,023	16,547	13,06	23,23	15,76	2,84	17,45	11,5	160,9	2,41	0,72	0,72	159	124,1	15,67	0,15	0,06	0,09	0,14
3C	18	0,43	0,0017	3,463	0,050	0,623	0,031	1,980	4,626	0,158	0,254	0,012	7,929	14,24	18,30	14,04	5,28	14,41	8,6	76,6	1,74	4,62	1,43	74,0	15,53	1,28	0,12	0,54	0,12	0,24
2A	9	0,60	0,0020	3,064	0,054	0,592	0,035	5,380	8,994	0,202	0,258	0,017	18,559	13,13	17,19	14,28	4,91	17,39	12,9	182,7	0,75	0,75	0,75	111,6	15,54	1,31	0,05	0,06	0,12	0,09
2B	9	0,59	0,0022	3,510	0,055	0,572	0,034	4,987	8,405	0,237	0,259	0,023	17,020	9,57	19,33	14,62	3,08	15,87	14,0	186,7	0,72	1,88	1,68	120,9	15,58	2,02	0,05	0,13	0,12	0,10
2C	9	0,44	0,0020	3,403	0,050	0,625	0,035	2,402	5,477	0,177	0,249	0,013	9,524	12,73	19,41	14,08	6,57	14,84	11,6	112,2	3,16	4,18	1,85	90,5	13,76	1,52	0,22	0,36	0,13	0,17
1A	1	0,50	0,0014	3,090	0,052	0,602	0,031	2,839	5,637	0,156	0,251	0,015	10,994	14,22	18,63	12,47	5,82	14,66	7,7	80,4	1,68	0,50	1,24	85,8	12,34	1,31	0,13	0,07	0,09	0,23

Tabella 8: Elementi maggiori e in traccia presenti nelle concrezioni carbonatiche, normalizzati all'alluminio.