

GIANNI CORTECCI e MAURO BARTELLONI (*)

STUDIO GEOCHIMICO ED ISOTOPICO DI UNA CAROTA A GRAVITÀ DEL PACIFICO MERIDIONALE (OCEANO ANTARTICO)

RIASSUNTO. — È stata eseguita l'analisi isotopica dell'ossigeno del solfato disciolto nell'acqua interstiziale di una carota lunga 1,30 m, costituita da materiale argilloso (red clay) e prelevata nel Pacifico Meridionale a 53°13,05' S e 178°09,4' W.

Oltre all'analisi isotopica sono stati determinati i contenuti in sostanza organica (0,0÷0,6%), in solfato (0,14÷0,20%), e in acqua interstiziale (55÷65%).

Il profilo del contenuto in ^{18}O del solfato mostra valori uguali o minori dello stesso contenuto isotopico del solfato disciolto nell'acqua marina sovrastante il sedimento (+9,5 per mille rispetto a SMOW). L'impoverimento massimo in ^{18}O riscontrato nel solfato interstiziale è dello 0,5 per mille. Ciò è stato spiegato sulla base di un frazionamento isotopico nell'adsorbimento del solfato marino durante la sedimentazione. Il sedimento verrebbe arricchito in $\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}$ (e $^{32}\text{SO}_4^{2-}$).

La mancanza di valori di contenuto in ^{18}O maggiori di +9,5 per mille, prova l'assenza nel sedimento di un'attività batterica solfato riducente, la quale tende ad arricchire il solfato residuo nelle specie isotopicamente più pesanti ($^{34}\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{S}^{18}\text{O}_4^{2-}$). Lo sviluppo di una flora batterica solfato riducente nel sedimento in questione è molto probabilmente impedita dalla carenza di sostanza organica, dalla mancanza di condizioni anaerobiche dato l'alto contenuto in ossigeno dell'acqua di fondo a quella latitudine (circa 210 micromoli/kg) e, probabilmente, anche dalla bassa temperatura dell'acqua di imbibizione del sedimento (< 1° C).

ABSTRACT. — This paper presents the oxygen isotopic profile of sulfate ions dissolved in the pore water from a red clay sediment core collected in the Pacific Ocean at 53°13.05' S and 178°09.4' W. The sulfate and organic matter and the pore water content profiles were also carried out.

The $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ values are equal or lower than that of the sulfate dissolved in the overlying water (+9.5 per mil relative to SMOW), the maximum impoverishment in ^{18}O being 0.5 per mil. The small concentration of the $\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}$ ion observed in the sediment has been ascribed to an isotopic fractionation in the adsorption of sulfate.

The lack of $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ values higher than +9.5 per mil proves the absence of a bacterial anaerobic reduction of sulfate in the sediments. This is due to a negligible content of organic matter in the sediment (from 0.0 to 0.6 per cent), the high molecular oxygen concentration in the bottom water (about 210 micromoles/kg) and, probably, the too low temperature of the bottom and pore waters (< 1° C).

Introduzione

La ricostruzione della storia deposizionale e diagenetica di un deposito evaporitico può attualmente avvalersi della applicazione di tecniche di misura del conte-

(*) Laboratorio di Geologia Nucleare, Università di Pisa.

nuto isotopico dell'ossigeno, solfo e carbonio, a seconda del materiale evaporitico in esame.

L'ambiente di precipitazione e i possibili processi diagenetici di formazioni anidritiche e gessose possono essere chiariti misurando i rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ di campioni di evaporite variamente prelevati nelle formazioni stesse.

La composizione isotopica di una anidrite e di un gesso evaporitico è legata, oltre al valore iniziale del contenuto in ^{18}O degli ioni solfato disciolti nella soluzione evaporante, ad un certo numero di processi bio-chimico-fisici: scambi isotopici con acqua diagenetica e postdiagenetica, velocità di sedimentazione, attività di flore solfato-riducenti, entità della riossidazione a solfato dei prodotti solfurei così ottenuti, processi di ricristallizzazione postdeposizionali.

Uno, fra i processi citati, capace di influenzare fortemente la composizione isotopica di una evaporite, prevede l'intervento di flore batteriche solfato-riducenti. I batteri solfato-riducenti appartengono a due generi: il genere *Desulfovibrio* non sporigeno ed il genere *Desulfotomaculum* sporigeno. Numerose sono le specie comprese in questi due generi (DOMMERGUES e MANGENOT, 1970). Tutti questi batteri sono anaerobi e neutrofilo, sopportano alte concentrazioni saline, alte pressioni e temperature, per alcune specie, fino a 140°C (WALLHAUSSER, 1966). Necessaria per la loro attività è la presenza di un substrato organico, di certi ioni essenziali per la biosintesi e, ovviamente, di ioni solfato. La presenza di batteri solfato-riducenti è stata provata nei più svariati ecosistemi: acque e sedimenti di fiumi, laghi, paludi, lagune, mare, sorgenti, sedimenti marini recenti e non, etc..

Da un punto di vista isotopico, questi batteri riducono preferenzialmente gli ioni solfato più leggeri, cioè gli ioni $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ e $^{16}\text{O}_4^{2-}$, di modo che il solfato residuo si arricchirà, con il procedere della riduzione, negli isotopi pesanti ^{34}S e ^{18}O (MIZUTANI e RAFTER, 1969; LLOYD, 1967 e 1968).

Molto poco si conosce della distribuzione della composizione isotopica dell'ossigeno del solfato disciolto nell'acqua interstiziale di sedimenti marini (CORTECCI e LONGINELLI, 1971; LLOYD, 1973). Arricchimenti in ^{18}O del solfato interstiziale che vanno dal 7 al 15 per mille rispetto al solfato disciolto nell'acqua marina sono stati osservati in sedimenti prelevati nel Tirreno e nel Mare dei Caraibi. Così arricchimenti in ^{34}S dal 3 al 7 per mille sono stati misurati per il solfato presente in carote raccolte al largo della California (KAPLAN et al., 1963).

L'arricchimento isotopico osservato è stato in ogni caso imputato all'attività metabolica di batteri solfato-riducenti.

Durante la LEG VII della spedizione oceanografica nel Pacifico Meridionale nel quadro del programma GEOSECS (Geochemical Ocean Section Study) nel febbraio-marzo 1974 è stata prelevata a $53^{\circ}13,05'\text{S}$ e $178^{\circ}09,4'\text{W}$ una carota a gravità della lunghezza di 1,30 mt in sedimenti del tipo delle argille rosse. Essa è stata analizzata per il contenuto in ^{18}O del solfato disciolto nell'acqua interstiziale e per il contenuto in sostanza organica, allo scopo di verificare la presenza o meno di una attività batterica solfato-riducente in questo particolare tipo di sedimenti. Questo

anche nel quadro delle ricerche in atto presso questo Laboratorio e tendenti alla verifica di una possibile applicazione di un modello di stato stazionario capace di spiegare, attraverso processi biologici redox solfato-solfuro, la riscontrata omogeneità del contenuto in ^{18}O del solfato oceanico.

Procedura sperimentale

L'analisi geochimica ha riguardato 46 sezioni di 2,5 cm ciascuna, l'analisi isotopica ha riguardato la determinazione del contenuto in ^{18}O del solfato di 30 sezioni. Va precisato che l'analisi isotopica ha riguardato il solfato solubile presente nel sedimento, cioè la frazione estraibile con acqua.

L'estrazione del solfato e la determinazione del contenuto in sostanza organica sono state effettuate su due porzioni della stessa sezione: una essiccata in stufa a 90°C per ca. 62 ore, l'altra seccata all'aria.

L'estrazione del solfato è stata eseguita sospendendo il sedimento in acqua bidistillata. Dopo prolungata agitazione, la sospensione è stata filtrata su Millipore di 0,45 micron, il filtrato passato su resina a scambio ionico costituita da ossido idrato di Zirconio acidificato con HNO_3 a pH 2 (CORTECCI e LONGINELLI, 1968). Dall'eluato con NaOH , dopo acidificazione con HCl ed ossidazione della sostanza organica con KMnO_4 , il solfato è stato precipitato con BaCl_2 . Il BaSO_4 così ottenuto è stato centrifugato, lavato e seccato a 95°C in stufa e a 120°C sotto vuoto. L'errore analitico nel recupero quantitativo del solfato è $\pm 5\%$.

L'analisi isotopica ha comportato la riduzione del BaSO_4 a CO_2 con grafite spettroscopica a ca. 1000°C , in una opportuna linea a vuoto (LONGINELLI e CORTECCI, 1970) e la misura dei rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ della CO_2 così ottenuta utilizzando uno spettrometro di massa VG MICROMASS, modello 602 C. Il contenuto in ^{18}O è espresso in unità δ , in per mille, essendo:

$$\delta = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{campione}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{std}} - 1] \times 10^3.$$

Lo standard di riferimento è SMOW (Standard Mean Ocean Water), come è stato definito da CRAIG (1961). L'accuratezza delle misure isotopiche è di $\pm 0,1$ per mille.

La determinazione della sostanza organica ha comportato l'ossidazione della stessa con una soluzione solforica di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a titolo noto e la titolazione di ritorno del bicromato in eccesso con una soluzione di sale di Mohr $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. La metodologia ricalca, con qualche modifica, quella messa a punto da LORRI (1956) per la determinazione della sostanza organica nel terreno agrario. Una modifica riguarda l'utilizzazione di H_3PO_4 all'85 % come complessante del Fe(III) nella titolazione di ritorno, l'altra l'effetto interferente dei cloruri presenti nel sedimento (mediamente l'1 % come Cl^-). Tale effetto è stato minimizzato precipitando i cloruri con una soluzione solforica di AgNO_3 prima dell'ossidazione della sostanza organica con il bicromato. La resa di ossidazione, valutata utilizzando come composto riducente del saccarosio, è risultata del 95 %. L'errore nella titolazione è del $\pm 0,04\%$.

La determinazione del contenuto in acqua interstiziale del sedimento è stata eseguita soltanto su alcune sezioni della carota, valutando la perdita in peso dopo essiccamento in stufa a 90° C per 62 ore.

Risultati e discussione

I risultati geochimici ed isotopici con i relativi profili sono riportati nelle figg. 1, 2 e 3.

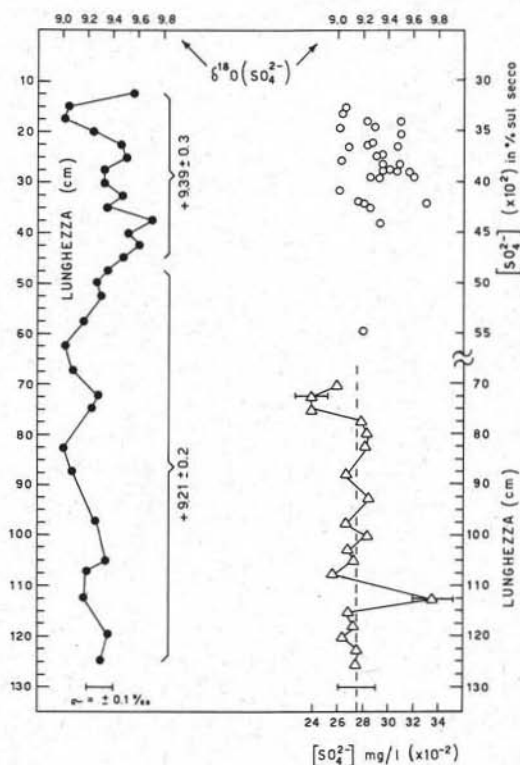


Fig. 1. — Profilo isotopico dell'ossigeno del solfato (●). Correlazione fra i valori di contenuto in ^{18}O del solfato e le concentrazioni (○). Profilo delle concentrazioni degli ioni solfato nell'acqua interstiziale (△): sono riportati le concentrazioni solfatica media marina per una salinità di 34,7‰ (linea tratteggiata) e gli scarti di concentrazione dovuti all'errore analitico del $\pm 5\%$.

PROFILO ISOTOPICO DELL'OSSIGENO DEL SOLFATO

I contenuti in ^{18}O variano da +9,7 a +9,0 per mille rispetto a SMOW (Fig. 1). Il solfato presente nella prima parte della carota fino a 45 cm dalla sommità risulta

mediamente e leggermente più ricco in ^{18}O ($+9,4 \pm 0,3$ per mille) del solfato presente nella restante parte ($+9,2 \pm 0,2$ per mille).

Misure di contenuto in ^{18}O del solfato disciolto in alcuni campioni d'acqua del Pacifico Meridionale (Stazione 290 a $58^{\circ}1,0' \text{ S}$ e $174^{\circ}0,0' \text{ W}$) hanno dato un valor medio di $+9,5$ per mille, con un contenuto di $+9,5$ del solfato nell'acqua di fondo. Questo valore è uguale al valore medio del solfato marino (LONGINELLI e CRAIG, 1967; CORTECCI et al., 1974).

I valori di composizione isotopica del solfato interstiziale della carota risultano, considerando l'errore di misura di $\pm 0,1$ per mille, uguali o minori di $+9,5$ per mille. Ciò esclude una qualche attività batterica solfato riducente, la quale avrebbe positivizzato i contenuti in ^{18}O del solfato residuo rispetto al valore di $+9,5$ del solfato adsorbito nel sedimento. L'impoverimento massimo, rispetto al solfato disciolto nell'acqua sovrastante il sedimento, è dello $0,5$ per mille.

La negativizzazione isotopica del solfato interstiziale, nella assunzione che la composizione isotopica dell'ossigeno del solfato marino sia rimasta praticamente uguale a quella attuale e ciò sembra vero almeno fino al Terziario compreso (SAKAI, 1972; SOLOMON et al., 1971; CORTECCI e DOWGIALLO, 1975), può essere dovuta essenzialmente a due processi: *a*) mescolamento del solfato interstiziale con un solfato diverso, isotopicamente più leggero; *b*) frazionamento isotopico del solfato adsorbito nel sedimento rispetto al solfato nell'acqua marina sovrastante.

Riguardo al processo *a*), un solfato arricchito in ^{16}O potrebbe derivare dall'ossidazione chimica o biochimica di composti solfurei (LLOYD, 1967; MIZUTANI e RAFTER, 1969; SCHWARCZ e CORTECCI, 1974). Utilizzando i dati di LLOYD (1967) sull'ossidazione di Na_2S a solfato ed assumendo per l'acqua interstiziale nel sedimento un $\delta^{18}\text{O} = 0,0$ (valore medio oceanico), un frazionamento negativo dello $0,5$ per mille potrebbe essere ottenuto con un contributo di solfato da ossidazione pari al 10% di tutto il solfato interstiziale, la cui concentrazione media è risultata di ca. 2700 mg/l (Fig. 1). Quindi ben 270 mg SO_4^{2-} l dovrebbero derivare dall'ossidazione di solfuri. Ciò comporterebbe la presenza nel sedimento di un'elevata quantità di materiale solfifero, ma l'assenza di una se pur piccola attività batterica capace di produrre acido solfidrico e quindi solfuri metallici, esclude per il sedimento studiato la presenza di una sufficiente quantità di materiale solfureo ossidabile.

Il processo *b*) può rendere conto del frazionamento isotopico osservato. Recentemente NRIAGU (1974) ha verificato sperimentalmente che nell'adsorbimento del solfato da parte di materiale sedimentario si hanno frazionamenti isotopici variabili con la concentrazione del solfato stesso nella soluzione di partenza. Il frazionamento arricchisce il sedimento in $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ (e probabilmente anche in $\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-}$), cioè nelle molecole più leggere. Il frazionamento è maggiore per basse concentrazioni di solfato (fino al 6 per mille per concentrazioni di $20\text{-}30 \text{ ppm}$). Per concentrazioni dell'ordine di quella marina (ca. 2700 ppm), i frazionamenti sono verosimilmente minori dell'unità.

Nessuna correlazione esiste fra i valori di $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ e i parametri geochimici qui determinati (contenuto in solfato e in sostanza organica). Un esempio di ciò è dato in Fig. 1 e riguarda la mancata correlazione $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) - [\text{SO}_4^{2-}]$.

CONCENTRAZIONE DEL SOLFATO INTERSTIZIALE

I profili di contenuto percentuale in solfato, relativi sia alla carota essiccata che bagnata, sono riportati in Fig. 2, unitamente al contenuto in acqua interstiziale.

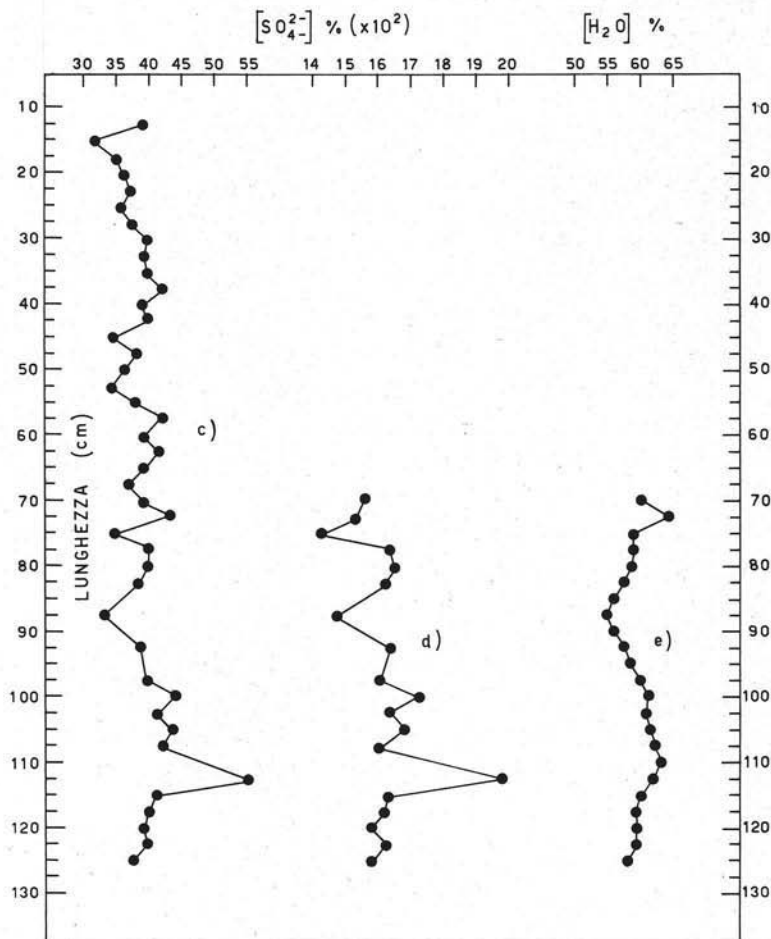


Fig. 2. — Profili del contenuto in solfato: c) percentuali nel sedimento essiccato; d) percentuali nel sedimento bagnato; e) profilo del contenuto in acqua interstiziale.

I contenuti in solfato variano caoticamente dalla sommità alla base della carota, con valori compresi fra 0,3 e 0,55 % del sedimento secco e fra 0,14 e 0,20 % del sedimento bagnato. Il contenuto in acqua interstiziale varia dal 55 al 65 %. I profili

di concentrazione in solfato e di contenuto in acqua interstiziale mostrano andamenti alquanto paralleli, indicando che il solfato analizzato era nel sedimento sotto forma anionica, in soluzione nell'acqua interstiziale.

Le concentrazioni del solfato nell'acqua interstiziale sono mostrate in Fig. 1. La salinità dell'acqua di fondo nell'area pacifica interessata dalla carota è uguale a 34,7‰ (EDMOND e LONGINELLI, 1974). Per questa salinità, estrapolando i valori riportati da HARVEY (1955), si ottiene una $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.736 \text{ mg/l}$. I valori di $[\text{SO}_4^{2-}]$ nell'acqua interstiziale sono uguali, entro l'errore sperimentale, a quello marino dell'acqua sovrastante, con l'eccezione di alcuni campioni. Per questi ultimi è difficile dare una spiegazione: le basse concentrazioni da ca. 2.500 ppm possono essere collegate ad eventi paleoclimatici postglaciali, mentre l'alto valore di concentrazione di 3.300 ppm può essere dovuto ad una crisi di salinità legata al culmine di una glaciazione.

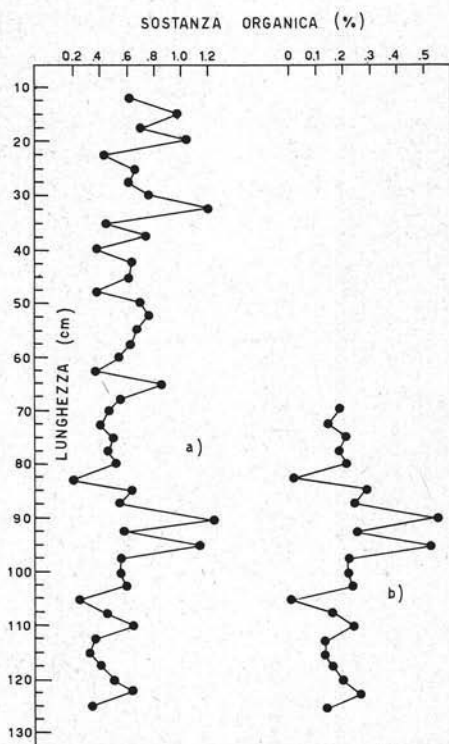


Fig. 3. — Profili del contenuto in sostanza organica: a) nel sedimento seccato; b) nel sedimento bagnato.

CONTENUTI IN SOSTANZA ORGANICA

I profili di contenuto in sostanza organica sono riportati in Fig. 3. I valori di concentrazione sono molto bassi, varianti da 0,0 a 0,5 % e da 0,2 a 1,2 % del sedimento bagnato e no, rispettivamente.

I bassi contenuti in sostanza organica sono probabilmente legati alla presenza di uno strato di acqua di fondo ricco in ossigeno (mediamente 210 micromoli/kg) e di notevole spessore (ca. 2.000 metri) (EDMOND e LONGINELLI, 1974), dove la sostanza organica verrebbe ossidata, impedendone la precipitazione e deposizione nei sedimenti. L'alta concentrazione di CO_2 e l'alto valore dell'alcalinità totale misurata nell'acqua di fondo sembra comprovare quanto sopra detto.

Conclusioni

I contenuti in ^{18}O del solfato interstiziale della carota in questione provano l'assenza di un'attività batterica solfato-riducente. I valori isotopici sono uguali o minori del contenuto in ^{18}O del solfato disciolto nell'acqua marina sovrastante.

L'impovertimento in ^{18}O del solfato interstiziale è molto piccolo (da zero a 0,5 per mille) ed è probabilmente legato a un frazionamento che si verifica nell'adsorbimento del solfato durante la sedimentazione.

A seconda della cinetica di adsorbimento si potranno avere frazionamenti variabili, ma sempre piccoli data l'elevata concentrazione del solfato nell'acqua marina.

L'assenza di un'attività batterica solfato-riducente è certamente dovuta al bassissimo contenuto in sostanza organica del sedimento, all'alto contenuto in ossigeno dell'acqua di fondo e, probabilmente, alla sua bassa temperatura ($< 1^\circ \text{C}$) (BREED et al., 1957).

Lavoro eseguito con il contratto CNR-Università di Pisa n. 72.1142.66.

BIBLIOGRAFIA

- BREED R.S., MURRAY E.G.D. e SMITH N.R. (1957), *Bergey's manual of determinative bacteriology*, Williams and Wilkins Company, Baltimore (U.S.A.).
- CORTECCI G. e LONGINELLI A. (1968), *Oxygen-isotope measurements of sulfate ions separated from diluted solution*, Earth Planet. Sci. Letters, 4, 325-327.
- CORTECCI G. e LONGINELLI A. (1971), *Oxygen-isotope variations in a barite slab from the sea bottom off Southern California*, Chem. Geol., 9, 113-117.
- CORTECCI G., MOLCARD R. e NOTO P. (1974), *Isotopic analysis of the deep structure in the Tyrrhenian Sea*, Nature, 250, 134-136.
- CORTECCI G. e DOWGIALLO J. (1975), *Oxygen and sulfur isotope composition of the sulfate ions from mineral and thermal groundwaters of Poland*, J. of Hydrology, 24, 271-282.
- CRAIG H. (1961), *Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters*, Science, 133, 1833-1834.
- DOMMERGUES Y. e MANGENOT F. (1970), *Écologie microbienne du sol*, Masson et C. ie Editeurs, Paris, pp. 250-256.
- EDMOND J.M. e LONGINELLI A. (1974), *GEOSECS-Pacific Expedition (Leg 7)*, Preliminary data report.
- HARVEY H.W. (1955), *The chemistry and fertility of sea waters*, Cambridge University Press, p. 4.

- KAPLAN I.R., EMERY K.O. e RITTENBERG S.C. (1963), *The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off Southern California*, Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 297-331.
- LLOYD R.M. (1967), *Oxygen-18 composition of oceanic sulfate*, Science, 156, 1228-1231.
- LLOYD R.M. (1968), *Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system*, J. Geophys. Res., 73, 6099-6110.
- LLOYD R.M. (1973), *Interstitial water studies, Leg 15-8O¹⁸ in sulfate ion*, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Washington (U.S. Government Printing Office), 20, 137-138.
- LONGINELLI A. e CRAIG H. (1967), *Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea water and in saline lakes*, Science, 156, 56-59.
- LONGINELLI A. e CORTECCI G. (1970), *Composizione isotopica dell'ossigeno nei solfati - Tecniche di misura*, Rend. Soc. Miner. Petrol. Ital., 26, 733-743.
- LOTTI G. (1956), *La determinazione della sostanza organica nel terreno agrario*, Annali della Facoltà di Agraria, XVII, 113-128.
- MIZUTANI Y. e RAFTER T.A. (1969), *Oxygen isotopic composition of sulphate - Part IV, Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur*, New Zeland J. Sci., 12, 60-68.
- NRIAGU J.O. (1974), *Fractionation of sulfur isotopes by sediment adsorption of sulfate*, Earth Planet. Sci. Letters, 22, 366-370.
- SAKAI H. (1972), *Oxygen isotopic ratios of some evaporites from Precambrian to Recent ages*, Earth Planet. Sci. Letters, 15, 201-205.
- SCHWARCZ H.P. e CORTECCI G. (1974), *Isotopic analyses of spring and stream water sulfates from the Italian Alps and Apennines*, Chem. Geol., 13, 285-294.
- SOLOMON M., RAFTER T.A. e DUNHAM K.C. (1971), *Sulphur and oxygen isotope studies in the northern Pennines in relation to ore genesis*, Appl. Earth Sci., 80, 259-275.
- WALLHAUSSER K.H. e PUCHELT H. (1966), *Sulfate-reducing bacteria in sulfur springs and underground waters of Germany and Austria*, Contr. Miner. Petrol., 13, 12-30.