

Chiara Bocchi  
Matricola n° 934579

## **Relazione di Diagenesi e Geochimica del Sedimentario**

**Coralli ermatipici e coralli di deep water: un confronto tra gli effetti vitali sugli isotopi stabili del carbonio e ossigeno, e la loro implicazione nelle ricostruzioni paleoambientali**

## 1. INTRODUZIONE

I valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  misurati nei carbonati marini biogenici sono ampiamente utilizzati per studi paleoceanografici e paleoclimatici. Gli isotopi stabili dell'ossigeno nei carbonati marini rappresentano un importante mezzo per la ricostruzione quantitativa e/o qualitativa delle temperature passate degli oceani, e per tracciare variazioni nel  $\delta^{18}\text{O}$  dell'acqua marina, le quali sono legate ai cicli glaciali/interglaciali controllati dai parametri orbitali di Milankovitch (Emiliani, 1966). Il rapporto isotopico del carbonio è invece usato per ricostruire i cambiamenti nella composizione isotopica del carbonio inorganico disciolto (dissolved inorganic carbon, DIC), il quale è in funzione della produttività biologica e quindi della produzione di materia organica che impoverisce il sistema in  $^{12}\text{C}$ .

L'utilizzo di questi strumenti si è sempre basato sull'assunzione che il  $\text{CaCO}_3$  biogenico venisse depositato all'equilibrio isotopico con l'acqua marina e che eventuali discostamenti dal valore previsto fossero il risultato di un frazionamento biologico, riconosciuto anche come "effetto vitale" (Weber & Woodhead, 1972). Molti studi paleoambientali hanno risolto tale problema assumendo che per ogni specie il valore dell'effetto vitale esercitato dagli organismi risultasse costante e invariabile nel tempo. Studi più recenti hanno però evidenziato una variabilità della composizione isotopica non solo a livello interspecifico ma anche intraspecifico (Shackleton et al., 1973; Vinot-Bertuille & Duplessy, 1973; Grazzini C. V., 1976; Spero et al., 1991).

L'identificazione degli effetti vitali e del loro impatto è un passaggio necessario al fine di interpretare i cambiamenti nei valori isotopici del carbonato come variazioni nella temperatura o nella composizione isotopica dell'acqua marina e per eseguire ricostruzioni paleoambientali affidabili.

Nel seguente lavoro si analizzano gli studi precedentemente condotti su coralli ermatipici ed aermatipici al fine di definire i meccanismi che si celano dietro gli effetti vitali di tali organismi che influenzano la composizione isotopica del carbonato biogenico.

## 2. CORALLI COME ARCHIVIO PALEOAMBIENTALE

La capacità dei coralli di registrare indirettamente le variazioni dei parametri dell'ambiente circostante a livello delle fasi minerali dello scheletro carbonatico, è stata oggetto di studio negli ultimi decenni (McConnaughey, 1989a; Cole et al., 1993; Dunbar et al., 1994; Wellington et al., 1996). La geochemica di questi organismi è influenzata non solo da fattori ambientali (temperatura, luminosità, salinità, ecc.) ma anche dagli effetti vitali (respirazione, calcificazione, alimentazione, riproduzione) (Weiner & Dove, 2003) legati all'attività biologica.

Questi ultimi includono anche la fotosintesi (Reynaud-Vaganay et al., 2001), per gli organismi fotosintetici e per quelli che vivono in simbiosi con essi.

## 2.1. BIOMINERALI

L'analisi della composizione isotopica dei minerali biogenici, svolta al fine di eseguire studi paleoambientali, è attuata a condizione che:

- I minerali biogenici non abbiano subito processi idrotermali o di diagenesi, i quali possono compromettere il segnale isotopico originario;
- I biominerali si siano formati in condizioni di equilibrio con il fluido dell'ambiente circostante, o che il meccanismo che ha portato al disequilibrio sia conosciuto.

L'effetto vitale esercitato dagli organismi stessi è un importante fattore che può condurre a condizioni di disequilibrio influenzando, tramite processi metabolici, la chimica e/o la cinetica di precipitazione del minerale.

### 2.2.1. CORALLI ERMATIPICI

I coralli ermatipici esibiscono un frazionamento specifico e individuale degli isotopi stabili, e una composizione isotopica "alleggerita" rispetto quella attesa all'equilibrio con l'acqua marina. Il relativo arricchimento in isotopi leggeri può esser spiegato con l'incorporazione di parte della CO<sub>2</sub> di origine metabolica all'interno dello scheletro carbonatico di questi organismi. A supporto di tale ipotesi vi è lo studio condotto da Erez (1978), il quale analizzò i valori di <sup>45</sup>Ca e <sup>14</sup>C derivanti dalla calcificazione di coralli provenienti dal Golfo di Eilat (Israele) e appartenenti alle specie *S. pistillata*, *M. dichotoma*, *P. danae*, *A. eurystoma*, *A. variabilis* e *A. lobifera*; idealmente il rapporto <sup>14</sup>C/<sup>18</sup>Ca dovrebbe esser pari a 1.0, ma confrontando i tassi di incorporazione degli isotopi <sup>45</sup>Ca e <sup>14</sup>C si evidenziò che il tasso di accrezione basato sul primo isotopo risultava esser 5-10 volte superiore rispetto a quello basato sul <sup>14</sup>C, ciò equivale a un rapporto <sup>14</sup>C/<sup>18</sup>Ca variabile tra 0.1 e 0.5. Tale fenomeno è legato alla diluizione del <sup>14</sup>C tramite il <sup>12</sup>C proveniente dalla CO<sub>2</sub> metabolica.

Lo scheletro carbonatico dei coralli ermatipici risulta esser quindi costituito in parte dal bicarbonato proveniente dall'acqua marina e che viene incorporato nello scheletro tramite un processo all'equilibrio isotopico e da CO<sub>2</sub> metabolica, quest'ultima arricchita negli isotopi <sup>12</sup>C e <sup>16</sup>O.

La CO<sub>2</sub> metabolica può derivare dal nutrimento, dal processo di respirazione ma anche dall'attività fotosintetica svolta dai simbionti algali, rappresentati dalle zooxanthellae. L'esperimento di Erez ha dimostrato che con l'intensificazione della fotosintesi, la composizione isotopica dello scheletro carbonatico dei coralli diviene "alleggerita"; ciò perché, come risultato della fotosintesi dei simbionti, all'interno del carbonato biogenico viene incorporato un maggior quantitativo di CO<sub>2</sub> di origine metabolica.

Inoltre, gli esperimenti condotti durante il giorno hanno mostrato un tasso di calcificazione nelle specie studiate superiore di circa 11 volte rispetto a quello ottenuto nei test eseguiti in condizioni di buio.

I dati presentati sostengono l'importanza del ruolo rivestito dai fotosimbionti algali in questo processo.

### 2.2.2. CORALLI AERMATIPICI (DI DEEP WATER)

I coralli di deep water si prestano come ottimi potenziali archivi paleoceanografici in quanto, a differenza dei coralli ermatipici, presentano una composizione isotopica libera dalle complicità dovute alla fotosintesi dei simbionti; inoltre l'ambiente in cui essi vivono è caratterizzato da parametri fisici (temperatura, salinità, luminosità) più stabili su piccola scala temporale, e da un  $\delta^{18}\text{O}$  dell'acqua costante e assunto pari a 0‰ VSMOW (Standard Mean Ocean Water).

I coralli aermatipici esibiscono valori isotopici di ossigeno e carbonio inferiori a quelli del CaCO<sub>3</sub> precipitato in equilibrio isotopico con l'acqua marina, inoltre sono caratterizzati da una variabilità isotopica superiore a quella espressa dai coralli ermatipici (Fig. 1).

Lo studio condotto da Spiro et al. (2000) sulla specie *Lophelia pertusa* ha mostrato che i centri di calcificazione dei campioni in esame presentano un range ridotto di valori di  $\delta^{18}\text{O}$  e un ampio spettro di valori di  $\delta^{13}\text{C}$ , mentre le fibre scheletriche circostanti esibiscono valori isotopici altamente variabili sia per l'ossigeno che per il carbonio. Tali dati indicano una forte correlazione con la microstruttura dei coralli a livello micrometrico.

Il ristretto range dei valori di  $\delta^{18}\text{O}$  è probabilmente dovuto sia al frazionamento cinetico che al processo di calcificazione all'equilibrio isotopico con il fluido extracellulare calcificante avente pH variabile di almeno una unità, e quindi legato a un frazionamento cinetico dipendente dal pH stesso. Il disequilibrio isotopico relativo ai valori  $\delta^{13}\text{C}$  deriva dall'incorporazione di CO<sub>2</sub> metabolica (respirazione) e di bicarbonato inorganico proveniente direttamente dall'acqua marina, il cui flusso e mescolamento è guidato dal pH del fluido calcificante.

La CO<sub>2</sub> derivante dal processo di respirazione è arricchita negli isotopi <sup>16</sup>O e <sup>12</sup>C rispetto al DIC dell'acqua marina, e dato che lo scheletro carbonatico contiene carbonio e ossigeno

provenienti da due sorgenti differenti, i  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  presentano valori inferiori rispetto a quelli del carbonato di calcio in equilibrio isotopico con l'acqua marina.

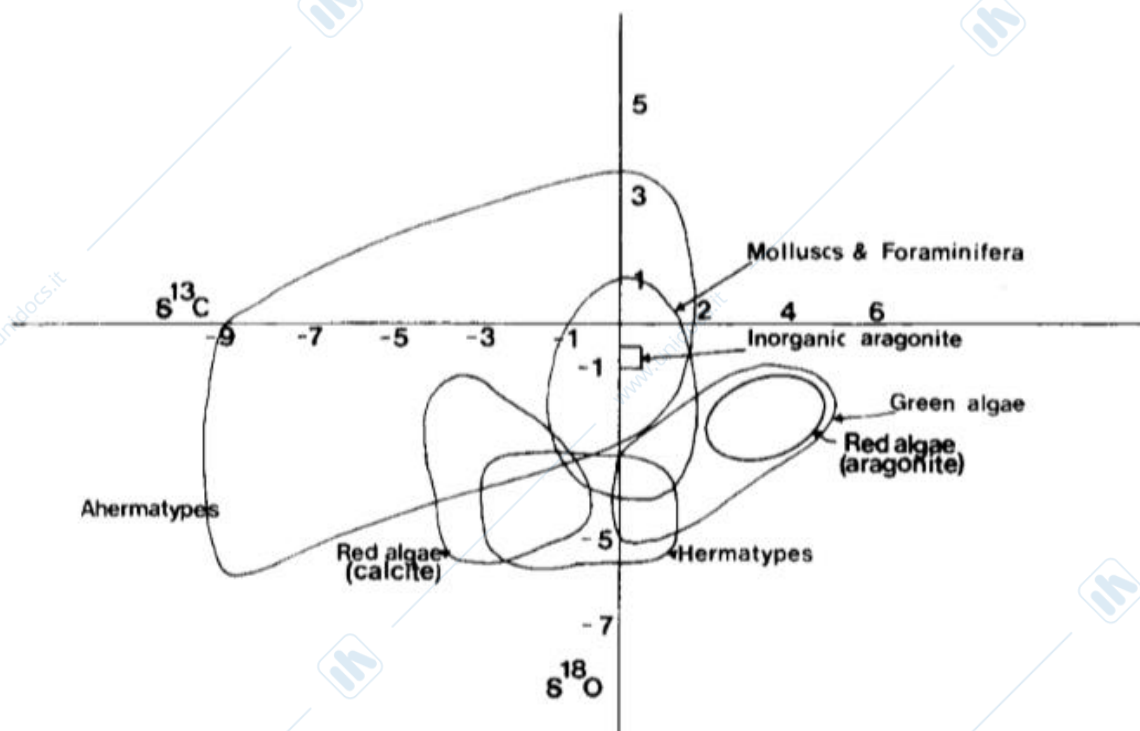


Fig. 1. Composizione isotopica di vari gruppi di organismi calcificanti. I dati provengono da Keith and Weber (1965), Weber and Woodhead (1970), Swart and Coleman (1980), Emiliani et al. (1978), Land et al. (1977) e Swart (1983).

#### 4. CONCLUSIONI

Le interpretazioni paleoambientali basate sulla composizione degli isotopi stabili dei coralli ermatipici devono essere eseguite con particolare cautela a causa dell'effetto vitale legato al processo di fotosintesi svolto dai simbionti algali che può condurre ad erronee conclusioni (ad esempio uno scheletro isotopicamente leggero può derivare da un cambiamento nella composizione dell'acqua marina o da un aumento della temperatura, ma può anche essere dovuto a un incremento nell'attività fotosintetica delle zooxanthellae).

Nei coralli aermatipici, il discostamento dei valori isotopici di carbonio e di ossigeno da quelli previsti all'equilibrio con l'acqua marina è principalmente guidato dal gradiente di pH presente tra il fluido calcificante extracellulare e la membrana cellulare.

Dai dati precedentemente esaminati si evince che, per risalire in modo efficiente alle condizioni paleoambientali, è necessario eseguire primariamente uno studio riguardante gli effetti vitali esercitati dagli organismi calcificanti d'interesse.

## 5. BIBLIOGRAFIA

### C

Cole J. E., Fairbanks R. G. & Shen G. T. (1993) – Recent variability in the Southern Oscillation: Isotopic results from Tarawa Atoll coral. *Science* **260**: 1790-1793.

### D

Dunbar R. B., Wellington G. M., Colgan M. W. & Glynn P. W. (1994) – Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 AD. The  $\delta^{18}\text{O}$  record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography* **9**: 291-315.

### E

Emiliani C. (1966) – Paleotemperature analysis of Caribbean cores P 6304-8 and P 6304-9 and a generalized temperature curve for the last 425,000 years. *Journal of Geology* **74**: 109-126.

Emiliani C., Hudson J. H., Shinn E. A. & George R. Y. (1978) – Oxygen and carbon isotopic growth record in a reef coral from the Florida Keys and a deep-sea coral from Blake Plateau. *Science* **202**: 627-629.

Erez j. (1978) – Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature* **273**: 199-202.

### G

Grazzini C. V. (1976) – Non-equilibrium isotopic compositions of shells of planktonic foraminifera in the Mediterranean sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeocol.* **20**: 263.

### K

Keith M. L. & Weber J. N. (1965) – Vital effect on the carbonate isotopic composition of reef communities. *Proc. Spoleto Conf. Palaeotemp. Isotop. Oceanogr.* pp: 267-283.

## L

Land L. S., Lang L. C. & Barnes D. J. (1977) – On the stable isotopic composition of some shallow-water, ahermatypic, scleractinian coral skeletons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**: 169-172.

## M

McConnaughey T. (1989a) –  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: I. Patterns *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**: 151-162.

## R

Reynaud-Vaganay S., Juillet-Leclerc A., Jaubert J. & Gattuso J. P. (2001) – Effect of light on skeletal  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , and interaction with photosynthesis, respiration and calcification in two zooxanthellate scleractinian corals. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **175**: 393-404.

## S

Shackleton N. J., Wiseman J. D. H. & Buckley H. A. (1973) – Non-equilibrium isotopic fractionation between seawater and planktonic foraminiferal tests. *Nature* **242**: 177.

Spero H. J., Lerche I. & Williams D. F. (1991) – Opening the carbon isotope “vital effect” black box, 2, quantitative model for interpreting foraminiferal carbon isotope data. *Paleoceanography* **6**: 639-655.

Spiro B., Roberts M., Gage J. & Chenery S (2000) -  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  in an ahermatypic deep-water coral *Lophelia pertusa* from the North Atlantic: a case of disequilibrium isotope fractionation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **14**: 1332-1336.

Swart P. K. & Coleman M. L. (1980) – Isotopic data for scleractinian corals explains their palaeotemperature uncertainties. *Nature* **283**: 557-559.

Swart P. K. (1983) – Carbon and Oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review. *Earth-Science Reviews* **19**: 51-80.

## V

Vinot-Bertuille A. C. & Duplessy J. C. (1973) – Individual isotopic fractionation of carbon and oxygen in benthic foraminifera. *Earth planet. Sci. Lett.* **18**: 247.

## W

Weber J. N. & Woodhead P. M. J. (1970) – Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef building corals. *Chem. Geol.* **6**: 93-123.

Weber J. N. & Woodhead P. M. J. (1972) – Temperature dependence of oxygen-18 concentration in reef coral carbonates. *J. Geophys. Res.* **99**: 18305-18311.

Weiner S. & Dove P. M. (2003) – An overview of biomineralization processes and the problem of vital effect. *Reviews in mineralogy and geochemistry* **54 (1)**: 1-29.

Wellington G. M., Dunbar R. B. & Merlen G. (1996) – Calibration of stable oxygen isotope signatures in Galapagos corals. *Paleoceanography* **11**: 467-480.