



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**Stratigrafia isotopica dell'ossigeno e del carbonio nella sezione
Pleistocenica di Valle di Manche (Calabria ionica, Sud Italia)**

**The planktic stable isotope record of oxygen and carbon in the
lower to Middle Pleistocene Valle di Manche section
(Ionian Calabria, Southern Italy)**

Relatore: Dr. Luca Capraro

Correlatori: Dr.ssa Patrizia Ferretti, CNR di Venezia

Dr. Nereo Preto

Laureanda: ELISA SPATARO

Matricola: 1104411

ANNO ACCADEMICO 2015/2016

INDICE

ABSTRACT	III
1. INTRODUZIONE.....	1
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO	3
2.1. IL BACINO DI CROTONE	3
2.2. LA SUCCESSIONE DI SAN MAURO	5
2.3. LA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE	7
3. I FORAMINIFERI: BIOLOGIA E IMPORTANZA PALEOCLIMATICA	10
3.1. LA CLASSE	10
3.2. FORAMINIFERI PLANCTONICI	11
3.2.1. Le specie	12
3.3. LE INFORMAZIONI PALEOCLIMATICHE E PALEOAMBIENTALI	14
4. ISOTOPI STABILI NEI FORAMINIFERI: L'OSSIGENO E IL CARBONIO	18
4.1. INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI	18
4.2. ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO E CICLO IDROGEOLOGICO ..	19
4.3. ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO E CICLO BIOGEOCHIMICO DEL	23
CARBONIO	23
4.4. LE ANALISI STRUMENTALI	27
5. MATERIALI E METODI.....	29
5.1. IL PICKING	29
5.2. LA PULIZIA	30
5.3. LO SPETTROMETRO DI MASSA.....	31
6. RICOSTRUZIONE PALEOAMBIENTALE E PALEOCLIMATICA	34
6.1. INTERPRETAZIONE DEI VALORI DEL $\delta^{18}\text{O}$	34
6.1.1. Il $\delta^{18}\text{O}$ di Globigerina bulloides	34
6.1.2. Il $\delta^{18}\text{O}$ di Globigerinoides ruber	36
6.1.3. Il $\delta^{18}\text{O}$ di Globorotalia inflata	38
6.2. INTERPRETAZIONE DEI DATI DEL $\delta^{13}\text{C}$	44
6.2.1. Il $\delta^{13}\text{C}$ di Globigerina bulloides	44
6.2.2. Il $\delta^{13}\text{C}$ di Globigerinoides ruber	45

6.2.3. Il II $\delta^{13}\text{C}$ di Globorotalia inflata	45
CONCLUSIONI.....	47
TABELLE	48
INDICE DELLE FIGURE	58
INDICE DELLE TABELLE	59
BIBLIOGRAFIA.....	60

ABSTRACT

A ca. 20 m-thick interval straddling the Lower-Middle Pleistocene boundary at Valle di Manche (Ionian Calabria, Southern Italy), was investigated by means of stable oxygen and carbon isotope analysis measured on three species of planktonic foraminifera, namely *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides* and *Globorotalia inflata*. Independent biomagnetostratigraphic constraints indicate that the studied interval spans from MIS 20 to MIS 18 (ca. 870 to 730 ka). The reconstructed records obtained are in keeping with the benthic curve of *Uvigerina peregrina*, and show a good match with the Mediterranean Isotope Stack of Lourens (2004). Albeit the lack of previous data prevents a straightforward validation of our results, the coherency between the curve of *G. bulloides* and the others suggests that the former represents a primary proxy of the isotopic composition of the intermediate water masses.

Un intervallo spesso circa 20 m, a cavallo del limite Pleistocene inferiore-Pleistocene medio nella sezione di Valle di Manche (Calabria ionica, Sud Italia), è stato investigato tramite stratigrafia isotopica di ossigeno e carbonio ottenuta per tre specie di foraminiferi planctonici, ossia *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides* e *Globorotalia inflata*. Grazie a strumenti bio-magnetostratigrafici indipendenti sappiamo che l'intervallo di studio è compreso tra il MIS 20 (ca. 870 ka) e il MIS 18 (ca. 730 ka). La stratigrafia isotopica ottenuta è in linea con la curva del foraminifero bentonico *Uvigerina peregrina* e mostra un buon grado di correlazione con lo Stack marino isotopico per il Mediterraneo (Lourens, 2004). Malgrado l'assenza di dati precedenti impedisca una verifica diretta dei nostri risultati, la coerenza tra curva riferita alla specie *G. bulloides* e le altre suggerisce che essa rappresenti un proxy primario della composizione isotopica delle acque intermedie.

1. INTRODUZIONE

L'intervallo temporale compreso tra ~1.2 e ~0.7 milioni di anni fa è caratterizzato da profondi cambiamenti nei modi e nei ritmi della naturale variabilità dei climi terrestri. Questa fase, studiata in modo intensivo a partire dalla metà del secolo scorso, è nota come “Transizione climatica del Pleistocene medio”, o MPT (Middle Pleistocene Transition). I cicli climatici del Pleistocene inferiore, aventi periodo di 41.000 anni e guidati dall'obliquità, furono sostituiti da cicli di 100.000 anni, con una drammatica intensificazione degli eventi glaciali. Si instaurò inoltre un forte contrasto fra gli intervalli cataglaciali, caratterizzati da una lenta crescita delle calotte, e le fasi di deglaciazione, durante le quali le calotte subiscono un rapido scioglimento. L'inizio della MPT è associato ad un raffreddamento registrato nelle temperature delle acque superficiali (SST) del nord Atlantico e delle aree tropicali di upwelling, e all'intensificazione dei monsoni (Clark et al., 2006). Tali stravolgimenti climatici determinarono un aumento dell'intensità e della durata delle fasi glaciali, influenzando profondamente il biota soprattutto dell'emisfero boreale (Head, 2005). Durante questo intervallo di tempo si osserva un aumento significativo nell'ampiezza della variazione del rapporto isotopico dell'ossigeno nei foraminiferi, record tradizionalmente utilizzato nella lettura della storia climatica terrestre (Edelfield et al., 2012).

La sezione di Valle di Manche (VdM), nella Calabria ionica, rappresenta uno dei record marini su terra che meglio documenta la transizione da Pleistocene inferiore a Pleistocene medio. Non a caso, la sezione è uno dei candidati ad ospitare il GSSP del Piano Ioniano, corrispondente alla base del Pleistocene medio (Capraro et al., 2015). È condivisa la scelta di definire il GSSP dello Ioniano in corrispondenza dell'ultima inversione di polarità del campo magnetico terrestre, ossia il limite Brunhes-Matuyama, verificatosi nel corso dello stage isotopico marino (MIS) 19 (Richmond, 1996; Head et al., 2008; Pillans and Gibbard, 2012). Tale inversione del campo magnetico terrestre, scarsamente documentata nella maggior parte delle successioni marine su terra, trova nella sezione di VdM il

miglior record disponibile per la regione mediterranea (Capraro et al., 2016, submitted).

Lo scopo di questo elaborato di tesi è quello di aumentare le conoscenze relative alla sezione di VdM, fornendo in particolare un nuovo record isotopico planctonico per l'intervallo stratigrafico correlativo al MIS 19. Tale obiettivo è stato perseguito per mezzo di uno studio ad alta risoluzione dell'intervallo considerato, che ha avuto come base di partenza i lavori, riferiti alla stessa area, condotti nel corso degli ultimi decenni.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO

2.1. IL BACINO DI CROTONE

Il Bacino di Crotona è un bacino sedimentario formatosi nel Miocene medio, generalmente considerato un bacino di retroarco all'interno del "Calabrian accretionary wedge". Situato nella Calabria ionica settentrionale, è limitato da due sistemi di faglie oblique sinistrorse orientate NW-SE: Rossano - S. Nicola shear zone a nord, e Petilia - S. Sosti shear zone a sud (Fig. 2.1.a,b).

È costituito da serie di semigraben che ospitano una successione sedimentaria marina molto spessa (oltre 3000 m) e continua, che registra, con facies molto diversificate (da argille marnose di offshore a ghiaie di ambiente fluviale), l'intervallo temporale che va dal Miocene superiore al Pleistocene (Roda, 1964; Rio et al., 1996). La formazione del bacino, in accordo con l'ipotesi più accreditata (Van Dijk, 1992, 1993; Van Dijk e Okkes, 1991; Scheepers, 1994; Van Dijk e Scheepers, 1995), sarebbe il risultato dell'alternanza di fasi distensive e compressive alle quali fu sottoposta l'area nel corso del Pliocene medio-superiore e del Pleistocene inferiore, rispettivamente. Durante il Pleistocene medio, una fase di rilascio tensionale e la rottura dello slab avrebbero, poi, portato ad un sollevamento generalizzato per assestamento isostatico.

Per la stratigrafia a grande scala del bacino si fa riferimento a Roda (1964), che per primo ha riconosciuto come la successione sia costituita da tre sequenze (o cicli sedimentari) separate da discontinuità maggiori, ciascuna delle quali rappresenterebbe un evento di deformazione e riorganizzazione del bacino. Il primo ciclo registra l'intervallo che va dal Serravaliano al Messiniano inferiore, il secondo dal Messiniano medio al Pliocene inferiore, ed il terzo ed ultimo intervallo dal Pliocene medio al Pleistocene medio. Le unità affioranti nel sub-bacino di San Mauro che sono di interesse in questo lavoro, l'Argilla Marnosa di Cutro (AC) e la

Molassa di San Mauro (MSM), appartengono a questa ultima sequenza sedimentaria.

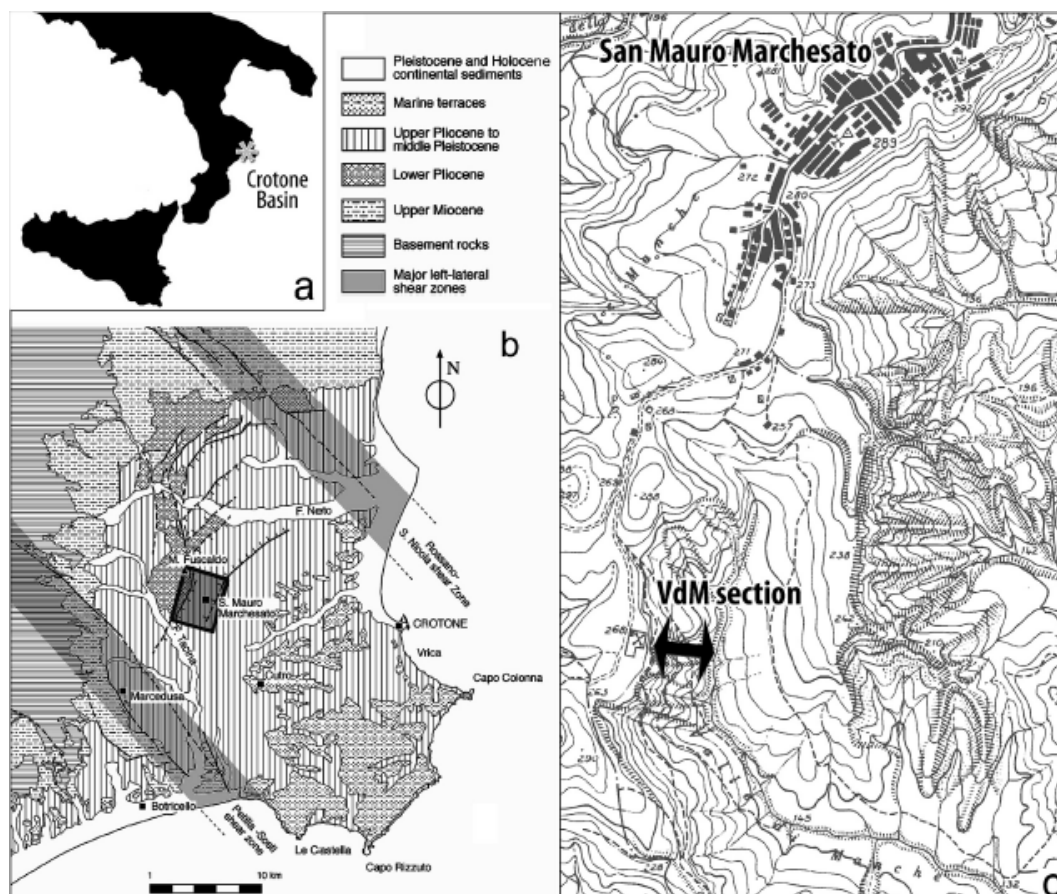


Figura 2.1. Inquadramento geografico della sezione studiata (da Capraro et al., 2015). a) posizione del Bacino di Crotona nel contesto dell'Italia meridionale; b) quadro geologico-strutturale semplificato del Bacino e posizione del sub-bacino di San Mauro; c) sviluppo della sezione di Valle di Manche a sud del paese di San Mauro Marchesato (Crotona).

2.2. LA SUCCESSIONE DI SAN MAURO

La successione pleistocenica del sub-bacino di San Mauro rappresenta la porzione più giovane del riempimento del Bacino di Crotona. Essa affiora nei dintorni del paese di San Mauro Marchesato, che ne è eponimo, e si colloca all'interno di un piccolo bacino confinato da due faglie oblique destre orientate N-NNE (Fig. 2.1.b). Spessori degli strati e associazioni di facies variano rapidamente su distanze molto brevi, a causa dell'effetto di pieghe e faglie sinsedimentarie (Massari et al., 2002).

La successione mostra un trend generale di tipo regressivo, con argille di piattaforma esterna e scarpata (le "Argille marnose di Cutro" di Roda, 1964) che evolvono a una successione ciclotemica di mare via via sempre più basso (la "Molassa di San Mauro" di Roda, 1964), che registra il graduale passaggio ad ambiente continentale con la definitiva emersione dell'area. Il substrato locale, costituito dalle Argille marnose di Cutro, è ulteriormente diviso da una discordanza angolare che permette di distinguere un'unità inferiore, rappresentata da argille massive e monotone deposte in ambiente di scarpata (Cutro 1 di Rio et al., 1996) da una superiore, ciclotemica e molto fossilifera, che in base alle associazioni a foraminiferi viene interpretata come deposito di piattaforma esterna (Cutro 2 di Rio et al., 1996). Per il suo contenuto in nannofossili calcarei, l'unità Cutro 1 si colloca all'interno delle Biozone a *Helicosphaera selli* e "large" *Gephyrocapsa* (Pleistocene inferiore), mentre il Cutro 2 appartiene alle Biozone a "small" *Gephyrocapsa* e *Pseudoemiliana lacunosa* (Pleistocene inferiore terminale-Pleistocene medio) (Rio et al., 1996).

Il passaggio dal Cutro 2 alla Molassa di San Mauro (MSM) è marcato da una chiara unconformity, che segna anche un netto cambiamento di facies. La MSM presenta un'organizzazione ciclotemica, e può essere suddivisa a scala bacinale in 3 sub-unità (SM1, SM2 e SM3). A causa della bassa profondità dell'ambiente deposizionale, la MSM registra in modo netto la risposta sedimentaria ai cambiamenti del livello del mare e alle variazioni dell'apporto di sedimenti.

L'unità basale SM1 è rappresentata da un corpo silicoclastico progradante costituito da arenarie grossolane e orizzonti microconglomeratici (Massari et al., 2002), depositatesi in un contesto di piattaforma interna ad una paleoprofondità di circa 30-40 m (Scarponi et al., 2014). È interpretabile come un'unità regressiva, formatasi in seguito alla caduta eustatica associata alla glaciazione del MIS 24/22 che segna l'inizio del cosiddetto "Pleistocene glaciale" (ca. 0,95 Ma), che portò alla glaciazione dell'emisfero Nord a seguito della formazione di una calotta stabile in Groenlandia. La SM1 è caratterizzata, infatti, dalla presenza – localmente abbondante – del mollusco di acque fredde *Arctica islandica*, tipico esempio di "ospite freddo" o "boreale" del Mediterraneo.

La sovrastante unità SM2, che si deposita invece in un contesto trasgressivo, contiene gli eventi interglaciali MIS 21 e 19 ed è costituita prevalentemente da argille marnose deposte in un contesto di piattaforma esterna, ad una paleoprofondità stimata di 150-200 m (Scarponi et al., 2014). All'interno dell'intervallo corrispondente al MIS 19 si colloca uno strato vulcanoclastico noto con il nome di "Pitagora", spesso da 10 a 40 cm, che rappresenta un orizzonte di fondamentale importanza per la stratigrafia regionale. Tracciabile e riconoscibile in tutta l'area di San Mauro, lo strato "Pitagora" si è presumibilmente formato per risedimentazione torbidity di vulcanoclastiti finì unicamente entro il sub-bacino di San Mauro (Capraro et al., 2015). Il limite Brunhes-Matuyama, che registra l'ultima inversione paleomagnetica (ca. 0,8 Ma), è quasi coincidente con la cinerite Pitagora.

L'intervallo siltoso al top della SM2 segna l'inizio del trend regressivo che ha portato alla deposizione dell'unità SM3, costituita da sedimenti sabbiosi grossolani che fanno passaggio, verso l'alto, a depositi di ambiente marino marginale e fluviale per i quali non è possibile lo studio bio- e magnetostratigrafico.

2.3. LA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE

La sezione è ben esposta nell'omonima valle, lungo la verticale che si sviluppa al di sotto del cimitero del paese di San Mauro Marchesato (Fig. 2.1.c). Fu descritta per primo da Roda (1964), e rappresenta l'affioramento più continuo di tutta l'area: nella sezione di Valle di Manche (VdM) affiorano infatti la parte superiore dell'unità Cutro 2 e gran parte delle MSM.

Il campionamento del 2014 (Fig. 2.3.), fatto con una risoluzione media di 25 cm, ha interessato la sommità dell'unità SM1, tutta la SM2 e la SM3 affiorante. L'orizzonte Pitagora è stato utilizzato come quota zero: al di sopra e al di sotto di esso sono stati raccolti 146 campioni. 74 di essi, riferiti all'unità SM2, sono stati utilizzati per questo lavoro di tesi. I campioni sono stati così contrassegnati: gli SMA da 1 a 30 rappresentano la porzione sovrastante la cinerite; i 14 SMA negativi (da -1 a -14) e i 30 campioni SMB l'intervallo sottostante (Fig. 2.3.).

Le facies riconosciute nella sezione variano da argille debolmente siltose, che caratterizzano il pieno degli interglaciali MIS 21 e 19, a sabbie siltose riferibili ai massimi eventi glaciali. Le facies transizionali sono rappresentate da siltiti più o meno grossolane, con contenuto paleontologico variabile. Quest'ultimo è localmente rappresentato da accumuli di gusci di ostreidi (*Neopychnodonte cochlear*), indicativi di bassi tassi di sedimentazione correlabili ai massimi di ingressione marina nel corso dei MIS 21 e 19, e abbondanti briozoi misti a materiale bioclastico grossolano, che sono invece correlabili alla caduta eustatica che prelude ai massimi glaciali dei MIS 20 e 18. Al tetto della sezione affiora l'unità di sabbie progradanti SM3, troncate da una discontinuità e in contatto con sedimenti fluviali più recenti in corrispondenza al piano campagna su cui è stato edificato il cimitero di San Mauro Marchesato (Rio et al., 1996).



Figura 2.2. *Panoramica di Valle di Manche, che evidenzia la geometria cuneiforme della successione mediopleistocenica. È riportata la traccia della sezione studiata (VdM). SMS: Molassa di San Mauro. I numeri individuano i ciclotemi in accordo con Rio et al. (1996).*

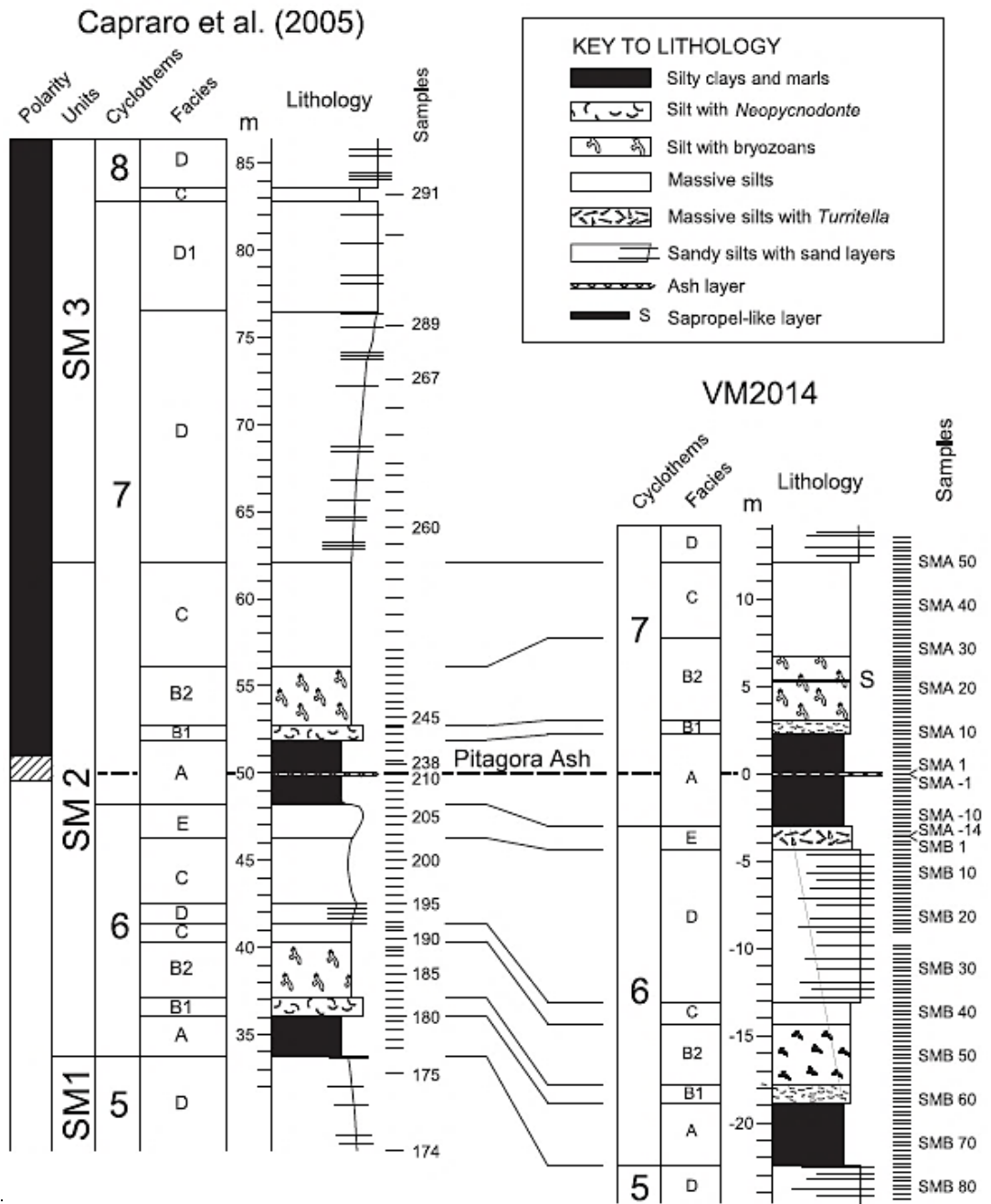
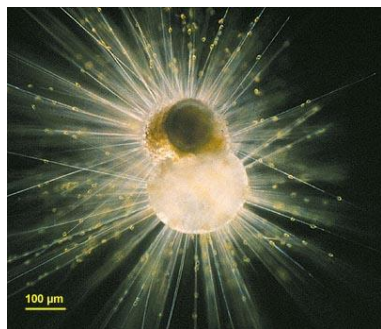


Figura 2.3. Log della campionatura del 2014 (a destra) e correlazione con log di Capraro et al. (2005).

3. I FORAMINIFERI: BIOLOGIA E IMPORTANZA PALEOCLIMATICA

3.1. LA CLASSE



Regno: Protista/Rhizaria

Phylum: Granuloreticulosa

Classe: Foraminifera

Figura 3.1. Foraminifero del genere Globigerinoides (Copyright O. R. Anderson)

I Foraminiferi sono organismi unicellulari prevalentemente marini e litogenetici. Il nome deriva dal foramen, apertura che mette in comunicazione le camere in cui è organizzato il loro guscio. Di composizione molto variabile, le dimensioni di quest'ultimo vanno da 50 microns a 20 cm. Questo gruppo filético, comparso nel Cambriano, comprende più di 50.000 specie già descritte, viventi e fossili. Sono organismi prevalentemente eterotrofi, dotati di pseudopodi, ovvero estroflessioni dell'ectoplasma che utilizzano per compiere varie funzioni, quali la predazione, il movimento, la cattura di granuli o il galleggiamento. Vengono convenzionalmente classificati in base alla modalità di vita in planctonici (di piccole dimensioni, vivono nella colonna d'acqua) e bentonici (vivono sul fondale), e in funzione della natura del guscio. Quest'ultimo può essere organico, agglutinato, costituito da carbonato di calcio (calcitico o aragonitico) o siliceo. I gusci calcitici, inoltre, possono essere differenziati, in funzione della microstruttura, in microgranulari, ialini e porcellanacei. La morfologia del guscio, variabile e spesso molto complessa, riflette le strategie alimentari e i modi di vita, con un'organizzazione in camere, la presenza di eventuali aperture multiple, di ornamentazioni e strutture accessorie.

3.2. FORAMINIFERI PLANCTONICI

Appartenenti all'ordine dei Globigerinidi, questi foraminiferi sono oloplanctonici, quindi vivono nella colonna d'acqua durante tutte le fasi del loro ciclo vitale, e rappresentano una parte importante dello zooplancton marino. Secernono un guscio di carbonato di calcio sotto forma di calcite o aragonite, avente microstruttura ialina. Le dimensioni della loro cellula variano da 30 microns a 2 mm. Alcuni foraminiferi planctonici vivono in simbiosi con alghe, dalle quali ottengono i nutrienti di cui necessitano. Il gruppo include più di 100 generi e oltre 400 specie, delle quali circa 40 viventi. Possono essere classificati in due gruppi, in funzione dell'assenza o della presenza di cristalli inseriti all'interno di fori sulla superficie del guscio, che prendono il nome di spine. I foraminiferi con parete spinosa, a loro volta si differenziano in: spinosi in senso stretto (*Globigerina*), spinosi a nido d'ape o "honeycomb" (*Globigerinoides*) e spinosi lisci (*Hastigerina*). I foraminiferi la cui parete non presenta spine hanno una parete a nido d'ape o "honeycomb" (ex *Globoquadrina*), muricata, o liscia (ex *Globorotalia*) (Hemleben, 1989). Le spine, nella loro interezza, sono visibili solamente negli organismi vivi, e nei fossili si riscontrano i fori in cui erano inserite e, talvolta, la loro parte basale. Nel sottogruppo degli spinosi tipo *Globigerina*, i pori presenti sulla superficie del guscio sono arrangiati in modo irregolare. Le basi delle spine, che si inseriscono in strutture in rilievo a forma conica, crescono durante la vita dell'organismo mentre si restringe lo spazio tra di esse. Il tipo *Globigerinoides*, presenta la tipica struttura a nido d'ape con pori medio-grandi equamente distribuiti e spine che si inseriscono alla giuntura di un reticolo poligonale. Infine gli spinosi lisci, tipo *Hastigerina*, hanno spine poco o per nulla prominenti.

Altri caratteri morfologici diagnostici sono il tipo di avvolgimento, la forma e l'organizzazione delle camere, le aperture e le strutture accessorie non aperturali (carene, bullae etc.). Le tendenze evolutive per questo gruppo nel corso del Neogene hanno interessato la morfologia delle camere, promuovendo l'affermarsi

di gusci circolari (ex *Orbulina*), globulari (ex *Globigerinoides*) o schiacciati (ex *Globorotalia*) (Berggren, 1998).

I foraminiferi planctonici, per le loro esigenze ecologiche, sono abbondanti in aree pelagiche, dove formano i cosiddetti oozes, i sedimenti più comuni nei fondali oceanici (600-4500 m). Vivono a salinità normali, ma alcune specie (ad esempio dei generi *Globigerinoides* e *Globorotalia*) sono stenoaline, tollerano cioè un range di salinità ristretto, ed altre vivono in ambienti iposalini (es. estuarini). Per quanto concerne la loro distribuzione verticale, sono abbondanti all'interno nella zona fotica (0-200 m). Sono cosiddette emipelagiche (0-50 m) le specie appartenenti ai generi *Globigerinoides* e *Globigerina*, mesopelagici (50-100) i generi *Orbulina*, *Hastigerina* e *Globigerina*, e batipelagici (profondità >200 m) i generi *Globorotalia*, *Globoquadrina* e *Sphaeroidinella*. Ciononostante, nel corso della loro vita, questi organismi compiono migrazioni verticali diurne e ontogenetiche nella colonna d'acqua, spostandosi nelle acque più profonde durante la riproduzione (Hemleben, 1989).

3.2.1. *Le specie*

Le specie utilizzate per le analisi isotopiche in questo lavoro sono descritte nei seguenti paragrafi.

Il *Globigerinoides ruber* (Fig. 3.2.) è un foraminifero planctonico caratterizzato da un avvolgimento trocospirale, tre camere nell'ultima spira e un'apertura ombelicale. Nel lato spirale sono visibili piccole aperture secondarie, di numero pari, disposte sempre simmetricamente sopra la sutura tra due camere adiacenti. Esiste il fenotipo bianco e quello rosa: quest'ultimo, diffuso nelle acque calde dell'oceano Atlantico e solitamente più grande dell'altro di circa 50 microns, si è estinto nell'oceano Indo-Pacifico durante la Terminazione glaciale II (circa 120.000 anni fa), mentre continua ad esistere nell'Atlantico e nel mar Mediterraneo (Thompson et al., 1979). Entrambi i fenotipi vivono in simbiosi con organismi

fotosintetici (dinoflagellate), e occupano la porzione della massa d'acqua più vicina alla superficie. Il *G. ruber* tollera un grande range di salinità, che spazia da 22‰ a 49‰ (Hemleben et al., 1989). Attualmente vive in Mediterraneo in acque calde e oligotrofiche, e prolifera alla fine dell'estate, preferendo una colonna d'acqua ben stratificata (Pujol e Vergnaud-Grazzini, 1995). Per le sue esigenze ecologiche è una specie molto usata nella stima delle paleotemperature e delle paleosalinità tramite analisi isotopiche. Sotto il nome di *Globigerinoides ruber* vengono raggruppati, in questo lavoro, le varietà bianco e rosa, il *Globigerinoides gomitulus* e il *Globigerinoides elongatus*.

La specie *Globigerina bulloides* (Fig. 3.3.) è una tipica specie da transizionale a polare. È dotata di una grande apertura ombelicale non munita di labbra e la superficie del suo guscio è ruvida per la presenza di collaretti spinali. È abbondante sia in acque subpolari, che in aree di upwelling indipendentemente dalla loro posizione geografica. Si ritrova nella colonna d'acqua sopra i 400 metri di profondità, prevalentemente in corrispondenza e al di sopra del termoclino (Hemleben et al., 1989). Nonostante molti foraminiferi spinosi vivano in simbiosi con alghe, la *G. bulloides* è sprovvista di simbionti, e per queste ragioni vive anche al di sotto della zona fotica, registrando la geochimica di acque intermedie.

La specie *Globorotalia inflata* (Fig. 3.4.) è dotata di una parete non spinosa, e un avvolgimento trocospirale. Presenta 3 - 4 camere nell'ultima spira, subsferiche dal lato aperturale, mentre il lato spirale appare appiattito. La struttura della parete si modifica durante le diverse fasi ontogenetiche dell'organismo. Inizialmente bilamellare, è soggetta a secrezioni di strati calcitici addizionali nella superficie esterna con formazione di pustule. Quando gli individui migrano verso le acque profonde (sotto il termoclino), può formarsi una crosta di calcite, successivamente smussata da una patina anche essa calcitica, che dona alla parete un aspetto lucido e riflettente quando osservata al microscopio stereoscopico. Costituisce spesso una

parte importante del plancton in acque temperate (fino al 33% di tutti i foraminiferi) e si ritrova in acque sia calde che fredde, nonostante preferisca queste ultime. Nell'oceano Atlantico meridionale il suo picco di abbondanza si riscontra intorno ai 40° S. La sua riproduzione è strettamente connessa ai cicli lunari (Schiebel and Hemleben, unpublished data), e il suo nutrimento è rappresentato dal fitoplancton che vive nella zona fotica. Vive attualmente nelle acque del Mediterraneo occidentale, proliferando durante l'inverno (Pujol e Vergnaud-Grazzini, 1995 e Hemleben et al., 1989). Picchi di abbondanza di questa specie si osservano in acque omogenee, quando il termoclino è eliminato (Capraro et al., 2005).

3.3. LE INFORMAZIONI PALEOCLIMATICHE E PALEOAMBIENTALI

Le associazioni a foraminiferi sono caratteristiche di determinate temperature e cambiano con la latitudine. Hanno una distribuzione areale, e la diversità specifica è massima alle basse latitudini, dove le temperature sono maggiori. In base alle proprietà delle masse d'acqua, e quindi anche alle associazioni a foraminiferi, si possono identificare cinque differenti province: tropicale ($T = 24^{\circ} - 30^{\circ}\text{C}$), subtropicale ($T = 18^{\circ} - 24^{\circ}\text{C}$), transizionale/temperata ($T = 10^{\circ} - 18^{\circ}\text{C}$), subartica/subantartica ($T = 5^{\circ} - 10^{\circ}\text{C}$) e artica/antartica ($T = 0^{\circ} - 5^{\circ}\text{C}$) (Hemleben et al., 1989). Inoltre, la temperatura influenza strettamente la morfologia del guscio di alcuni foraminiferi planctonici (ad es. *Neogloboquadrina pachyderma*).

I foraminiferi sono uno dei gruppi fossili più utilizzati nelle ricostruzioni ambientali, utilizzo facilitato dalla loro abbondanza e dalla continuità di distribuzione sia temporale che spaziale. Rappresentano, soprattutto, un importantissimo gruppo nell'ambito della paleoclimatologia poiché ottimi proxy geochimici per la ricostruzione delle proprietà delle masse d'acqua in cui è avvenuta la calcificazione. La calcite dei gusci dei foraminiferi è un tracciante delle

proprietà chimico-fisiche delle acque marine, in quanto essa si deposita generalmente in equilibrio. Analisi geochimiche comunemente effettuate sui foraminiferi riguardano il rapporto Mg/Ca, gli isotopi del boro e il rapporto B/Ca, gli isotopi del neodimio e il rapporto Cd/Ca (Corliss et al., 1986 e David W. Lea, 1999).

Le analisi geochimiche condotte in questo lavoro riguardano gli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio registrati nel guscio dei foraminiferi planctonici.



Figura 3.2. Esempari di Globigerinoides ruber (Copyright Stefano Castelli).

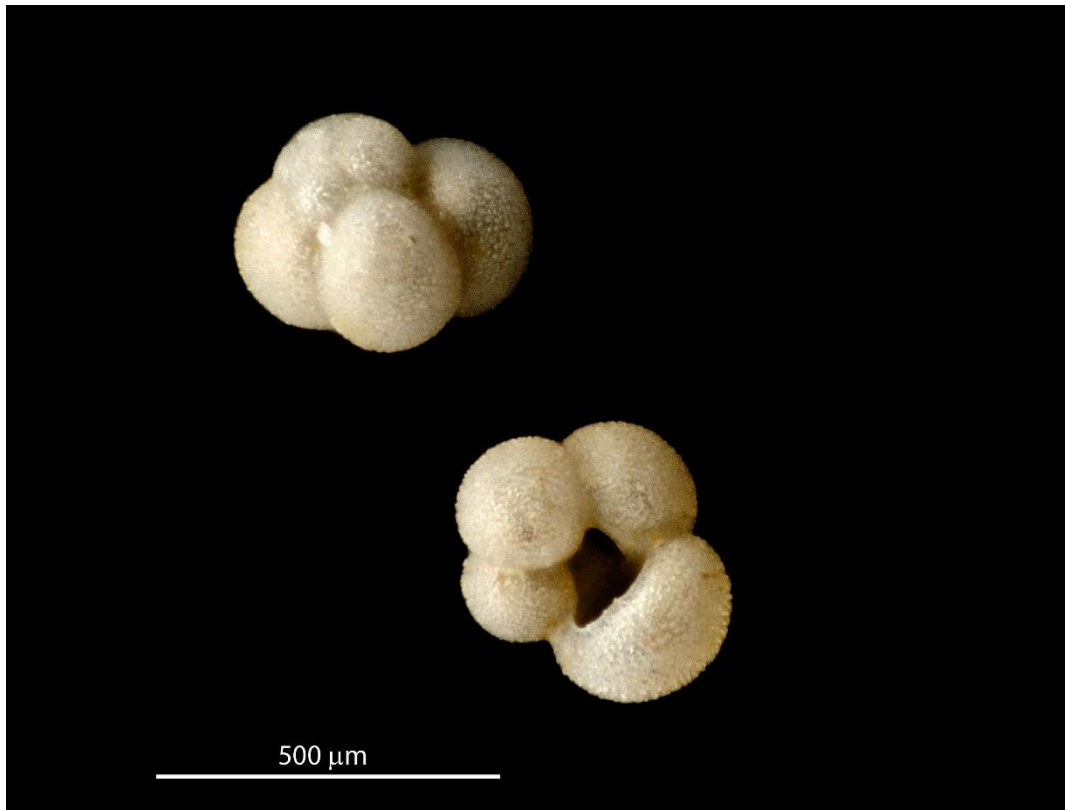


Figura 3.3. Esempjari di Globigerina bulloides (Copyright Stefano Castelli)



Figura 3.4. Esempjari di Globorotalia inflata (Copyright Stefano Castelli)

4. ISOTOPI STABILI NEI FORAMINIFERI: L'OSSIGENO E IL CARBONIO

Le analisi sugli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno contenuti nei gusci dei foraminiferi rivestono un ruolo di primaria importanza nella paleoceanografia moderna da quando Emiliani (1955) e Shackleton (1967) interpretarono il record isotopico ricostruito su carote di sedimenti marini come alternanza di fasi climatiche o cicli pleistocenici. La stratigrafia isotopica è, da allora, diventata uno strumento di correlazione e datazione globale, oltre che un importante metodo per le ricostruzioni paleoceanografiche. Mentre gli isotopi dell'ossigeno rivelano le variazioni volumetriche delle calotte di ghiaccio e forniscono informazioni sulle paleotemperature, le variazioni del $\delta^{13}\text{C}$ sono applicate nello studio della circolazione delle masse d'acqua e della paleoproduttività (Cooke and Rohling, 2003).

4.1. INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI

Un isotopo, dal greco ἴσος (isos, stesso) τόπος (topos, posto), indica un atomo avente numero di massa diverso rispetto ad un altro dello stesso elemento. Due isotopi differiscono, quindi, per il numero di neutroni, mentre hanno lo stesso numero atomico (numero di protoni o di elettroni) e quindi la stessa posizione nella tavola periodica. Ad esempio, l'isotopo $^{12}_6\text{C}$, contenente 6 protoni e 6 neutroni, ha numero di massa pari a 12; l'isotopo $^{13}_6\text{C}$, invece, racchiude nel nucleo 6 protoni e 7 neutroni: il suo numero di massa è pari a 13. Tali differenze in massa si traducono, negli elementi più leggeri, in differenze nel comportamento fisico-chimico (Cooke e Rohling, 2003).

Le molecole vibrano ad una certa frequenza fondamentale, che è funzione dalla massa degli isotopi da cui sono composte. Questa capacità di vibrare determina una certa energia di dissociazione, equivalente all'energia di formazione

dei legami. Le differenze nei valori dell'energia di dissociazione tra isotopi leggeri e pesanti fanno sì che i legami formati dagli isotopi leggeri siano più deboli rispetto a quelli formati dai pesanti: in altre parole, una molecola composta dall'isotopo leggero di un determinato elemento è più reattiva rispetto a quella con il corrispondente isotopo pesante. Questa diversità nelle proprietà determina, durante le trasformazioni chimiche e fisiche, un frazionamento isotopico, cioè la distribuzione con abbondanze differenti degli isotopi nei reagenti e nei prodotti della reazione. Il fattore di frazionamento α quantifica tale distribuzione. Il valore di α , che quantifica il frazionamento isotopico tra due sostanze A e B, è definito come $\alpha = R_A/R_B$, dove R_A e R_B indicano il rapporto tra l'isotopo pesante e leggero di una specifica coppia di isotopi (ad esempio, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) nei composti chimici A e B. Il frazionamento può avvenire sia a causa di reazioni di scambio isotopico che a seguito di effetti cinetici. Nel primo caso, si parla anche di processi di frazionamento isotopico in equilibrio, e si tratta di processi dipendenti principalmente dalla temperatura. Gli effetti cinetici implicano invece deviazioni dall'equilibrio a causa della diversa velocità di reazione delle specie isotopiche (Cooke e Rohling, 2003).

4.2. ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO E CICLO IDROGEOLOGICO

Gli isotopi stabili dell'ossigeno sono largamente utilizzati in ambito geochimico perché in grado di rivelare informazioni sulle paleotemperature ed i climi del passato. Il guscio della maggior parte dei foraminiferi è composto di carbonato di calcio (CaCO_3), "costruito" da questi organismi a partire dagli ioni disciolti in acqua. La reazione generale di precipitazione e dissoluzione dei carbonati è la seguente:



Il frazionamento isotopico, per alcune specie, avviene in equilibrio con l'oceano, ovvero le concentrazioni isotopiche nei gusci riproducono le abbondanze isotopiche nelle acque marine in cui l'organismo ha vissuto e calcificato. Tale scoperta si deve ad Urey nei primi anni '50 e ad Emiliani (1955), che si servirono di molluschi prima e foraminiferi planctonici dopo per le loro analisi. L'equazione applicata (1), che mette in relazione le abbondanze isotopiche relative nella calcite degli organismi, con le abbondanze isotopiche e le temperature dell'acqua in cui vivono, fu empiricamente formulata da Epstein negli anni 1951-1953, il quale sviluppò una scala di paleotemperature per la calcite biogenica utilizzando molluschi allevati in acque con temperatura e composizione isotopica nota (Hemleben et al., 1989).

$$t = 16,5 - 4,30(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,14(\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2 \quad (1)$$

Nel 1967 Nick Shackleton, applicando lo stesso metodo e implementando la stessa equazione di base usando foraminiferi bentonici, concluse che il segnale isotopico dell'ossigeno del guscio dei foraminiferi planctonici risentiva di due diversi contributi: quello ambientale, principalmente della paleotemperature, e il più forte contributo dato dall'“effetto glaciale”, riconosciuto ma sottostimato da Urey ed Emiliani, che è un segnale globale indicativo della variazione volumetrica delle calotte di ghiaccio. Inoltre, tale effetto era quello dominante nel $\delta^{18}\text{O}$ registrato nel guscio dei foraminiferi bentonici, che vivono ad alte profondità e temperature costanti.

L'ossigeno esiste in natura sotto forma di tre isotopi stabili: ^{16}O (circa il 99,76%), ^{17}O (0,04%), e ^{18}O (0,20%). Nonostante le abbondanze assolute dell'isotopo leggero siano difficilmente determinabili con accuratezza, è possibile ottenere delle misurazioni quantitative esprimendo il rapporto isotopico $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ di un campione come deviazione rispetto ad uno standard a composizione nota attraverso l'equazione generale:

$$\delta_{\text{sam}} = \frac{R_{\text{sam}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \times 1000$$

dove *sam* si riferisce al campione e *std* al valore dello standard di riferimento. Tale variazione è espressa sotto forma di notazione delta (δ), ed è riportata in parti per mille (‰). Quindi, nel caso dell'ossigeno, la notazione delta sarà data da:

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = [(R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}})] / R_{\text{standard}} \times 1000$$

Un valore positivo di δ indica un arricchimento nell'isotopo pesante rispetto allo standard, al contrario si usa un valore negativo per l'impovertimento (Cooke e Rohling, 2003).

Lo standard di riferimento per i carbonati è il PDB (Pee Dee Belemnite), che si riferisce alla composizione isotopica del rostro della *Belemnitella americana* cretacea, proveniente dalla formazione di Pee Dee in California, avente $\delta^{18}\text{O} = 0$, e $\delta^{13}\text{C} = 0$ per definizione (Epstein et al., 1953); mentre per le acque si utilizza la SMOW (Standard Mean Ocean Water), ovvero il valore medio standard delle acque degli oceani attuali. Questi standard sono stati sostituiti dal VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) e dalla VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean) rispettivamente (Coplen, 1995), e in riferimento a questi ultimi sono espressi i dati riportati in questo elaborato.

Il rapporto isotopico dell'ossigeno nelle acque marine è un valore strettamente legato ai processi di frazionamento che avvengono all'interno del ciclo idrogeologico. Questo è riassumibile nei processi di: evaporazione, trasporto del vapore in atmosfera, precipitazione e successiva reimmissione delle acque dolci in oceano (direttamente dalla precipitazione o per run-off fluviale o scioglimento degli iceberg). Lo stoccaggio a lungo termine di acque dolci in acquiferi sotterranei e, soprattutto, nei ghiacciai incide fortemente nel valore del rapporto isotopico dell'acqua oceanica. Inoltre, variazioni locali possono essere prodotte dallo scioglimento del ghiaccio stagionale. Infine, la distribuzione spaziale degli isotopi dell'ossigeno negli oceani è il risultato del mixing di masse d'acqua aventi storia e rapporti isotopici anche molto diversi (Cooke e Rohling, 2003).

Nel corso del ciclo idrogeologico, a causa della maggiore pressione di vapore l'evaporazione rimuove per primi dalle acque oceaniche gli isotopi leggeri ^{16}O , che

arricchiscono le nubi; l'oceano, invece, per via della sua estensione, è soggetto ad un aumento trascurabile nella concentrazione dell'isotopo pesante ^{18}O . Le masse d'aria allontanandosi dall'area di origine e dirigendosi verso il continente e verso latitudini maggiori si raffreddano e operano un ulteriore frazionamento formando precipitazioni arricchite in ^{18}O .

Per il processo noto come *distillazione di Rayleigh*, mentre la composizione isotopica delle prime precipitazioni sarà molto simile a quella delle acque oceaniche da cui la massa d'aria è evaporata, un lungo percorso dall'area sorgente renderà la massa d'aria sempre più impoverita in isotopi pesanti a causa di successive precipitazioni, e quindi con composizione isotopica molto diversa da quella dell'oceano. Nuove precipitazioni rifletteranno tale impoverimento. I valori del $\delta^{18}\text{O}$ delle precipitazioni risentono di un gradiente latitudinario: si “alleggeriscono” spostandosi dalle zone tropicali, comprese tra i 23° N e S (luogo in cui si formano la maggior parte delle masse di vapore acqueo), verso i poli, a causa dei successivi fenomeni di condensazione e, quindi, di frazionamento. Verso la fine del processo di distillazione di Rayleigh, arrivate alle alte latitudini (regioni subpolari e polari), le masse d'aria raggiungono temperature prossime agli 0°C , producendo precipitazioni nevose che arricchiscono i ghiacciai di isotopi leggeri, prima di estinguersi (Cooke e Rohling, 2003). Le calotte glaciali registrano, quindi, valori di $\delta^{18}\text{O}$ molto bassi, compresi tra -30% e -50% (Epstein et al., 1965 e Craig and Gordon, 1965 in Gat et al., 2001). Queste sono in grado di stoccare ossigeno per tempi dell'ordine di $10^4 - 10^5$ anni, superiori ai tempi di circolazione (rimescolamento) oceanica, che si realizza in circa 10^3 anni. Di conseguenza le modificazioni del $\delta^{18}\text{O}$ delle acque oceaniche dovute a questo “effetto di stoccaggio” interessano tutto l'oceano, sia superficiale (ovvero la colonna d'acqua entro il primo km di profondità, influenzata dall'azione dei venti: da Stewart, 2008) che profondo. Il sequestro preferenziale di ^{16}O nei ghiacci determina un arricchimento in ^{18}O negli oceani, mentre l'aumento nelle dimensioni delle calotte causa l'abbassamento del livello globale del mare. Per questi motivi, i rapporti isotopici ottenuti dalle analisi geochimiche su organismi, come i foraminiferi planctonici, che frazionano il carbonato in equilibrio con l'oceano, risentono

fortemente del cosiddetto effetto glaciale, che si somma all'effetto della temperatura delle acque (Cooke e Rohling, 2003).

4.3. ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO E CICLO BIOGEOCHIMICO DEL CARBONIO

Il carbonio viene immagazzinato nei *reservoirs* (serbatoi) della Terra sotto forma di materia organica (C_{org}) e carbonato (inorganico), e migra continuamente fra i diversi serbatoi passando facilmente da una forma all'altra. Rocce e sedimenti rappresentano, con una capacità di 66 milioni di Gt, il maggiore reservoir esistente di carbonio. Qui è contenuto sotto forma di materia organica dispersa, idrocarburi e carbone, e di carbonato. Il secondo reservoir, in ordine di capacità, è rappresentato dall'oceano profondo, che con 38.000 Gt contiene più del 95% del C totale nel sistema idro-atmosfera. Serbatoi minori sono l'oceano superficiale con 1000 Gt, l'atmosfera, dove il carbonio è presente quasi esclusivamente sotto forma di CO_2 gassosa e in piccole quantità come metano, i suoli e la biosfera, che immagazzinano il carbonio sotto forma di materia organica (Ruddiman, 2008).

Nelle acque degli oceani il C è presente sotto diverse forme chimiche, le principali sono le seguenti: POC (*Particulate Organic Carbon*), DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*) e DOC (*Dissolved Organic Carbon*). Il POC costituisce una piccola parte del carbonio in oceano (ca. 13-23 Gt C), presente sotto forma di organismi viventi e composti organici discreti; il DOC (ca. 685 Gt C) è rappresentato da materia organica disciolta mentre il DIC, ovvero composti inorganici disciolti, costituisce la gran parte (ca. 38.000 Gt C) del C degli oceani. I rapporti tra queste differenti forme chimiche sono espressi dalla seguente proporzione:

DIC : DOC : POC = 2000 : 38 : 1 (Melières e Marechal, 2010).

Il DIC o TDIC (Total Dissolved Inorganic Carbon) degli oceani (superiore e profondo) è costituito dai seguenti componenti: CO₂ disciolta (1%); ione bicarbonato HCO₃⁻ (91%) e ione carbonato CO₃²⁻ (8%). I rapporti fra queste specie chimiche determinano il pH dell'acqua e sono regolati dalla equazione di equilibrio: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{HCO}_3^-$. L'assorbimento di anidride carbonica determina l'aumento della pCO₂ nell'acqua e il conseguente spostamento della reazione a favore dello ione bicarbonato e a sfavore dello ione carbonato, promuovendo, quindi, la dissoluzione e abbassando il pH (Gattuso e Hansson, 2011).

Il ciclo biogeochimico del C si realizza attraverso flussi continui di anidride carbonica tra i diversi reservoirs. Poichè tutti i serbatoi scambiano CO₂ con l'atmosfera, ognuno di essi può alterare la concentrazione atmosferica di anidride carbonica ed influenzare il sistema climatico. I flussi di CO₂ tra i reservoirs si realizzano inoltre, in tempi molto variabili, e determinano un certo frazionamento isotopico. Generalmente, la velocità dei flussi è inversamente proporzionale alla dimensione dei reservoirs (Ruddiman, 2008).

Gli scambi più rapidi (anni o decine di anni) sono quelli che avvengono tra atmosfera e biosfera, ovvero attraverso la fotosintesi ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia (luce)} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$) e la respirazione ($\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia}$), e tra oceano superficiale e atmosfera. Questi ultimi avvengono esclusivamente come flussi di CO₂: dall'oceano all'atmosfera (outgassing) e dall'atmosfera all'oceano (uptake). La solubilità di questo gas nelle acque oceaniche è funzione della temperatura dell'acqua, della sua salinità e della pressione atmosferica. Il rilascio di anidride carbonica in atmosfera avviene prevalentemente nelle aree tropicali di upwelling, dove acque fredde e ricche di CO₂ risalgono in superficie a temperature maggiori. Gli assorbimenti di CO₂ si verificano, invece, nelle regioni polari (Polo Nord), dove le basse temperature delle acque determinano una maggiore solubilità della CO₂. Gli scambi di C fra oceano superficiale e profondo interessano tempi più lunghi: centinaia di anni fino a 1500 anni (ca. uguale al tempo di rimescolamento oceanico). Questo perché tra i due domini esistono barriere fisiche (es. termoclino) che impediscono flussi rapidi e gli scambi sono controllati dalla circolazione oceanica.

L'attività profonda della Terra, tramite azione vulcanica e idrotermale, e la sua interazione con l'atmosfera, sono processi estremamente variabili nel tempo. Attualmente vulcani e sorgenti idrotermali emettono ca. 2 Gt C/anno. I flussi più lenti in assoluto (da migliaia a milioni di anni) sono, infine, quelli che si verificano tra le rocce e gli altri serbatoi: ad esempio, le argilliti bituminose o *black shales* immagazzinano per centinaia di milioni di anni carbonio che rientrerà nel ciclo biogeochimico solo quando queste saranno esumate e ossidate. Per limitare un aumento incontrollato di CO₂ in atmosfera, sono attivi meccanismi molto efficaci nel sequestro di C atmosferico per tempi geologicamente significativi: l'idrolisi dei silicati e la dissoluzione dei carbonati (*weathering*) (Ruddiman, 2008).

Il $\delta^{13}\text{C}$ registrato nei gusci dei foraminiferi è influenzato da molteplici fattori. Uno di questi è il frazionamento isotopico che avviene durante la fotosintesi (e chemiosintesi) ad opera degli organismi fotosintetici (e chemiosintetici). Nella zona fotica delle acque oceaniche, il fitoplancton utilizza il DIC preferendo la più reattiva $^{12}\text{CO}_2$ e arricchendo le acque in $^{13}\text{CO}_2$. Come conseguenza dell'equilibrio, l'arricchimento influenza lo ione HCO_3^- disciolto nelle acque superficiali e a disposizione degli organismi calcificatori. La materia organica derivante dalla fotosintesi presenta valori di $\delta^{13}\text{C}$ compresi tra -20‰ e -23‰ (Cooke e Rohling, 2003).

Circa il 90% del C_{org} derivante dalla fotosintesi viene riutilizzato nelle acque superficiali da batteri aerobici, un'altra parte viene consumato da batteri chemiosintetici nella OMZ (*Ocean Minimum Zone*), ovvero la zona con la saturazione di ossigeno più bassa in tutta la colonna d'acqua; solo una piccolissima parte arriva al fondo. Tramite processi di ossidazione di questa materia organica è liberato il ^{12}C : ciò fa sì che i valori di $\delta^{13}\text{C}$ nelle acque profonde si alleggeriscano. Quando la remineralizzazione della materia organica avviene all'interno dello strato rimescolato, il rilascio di ^{12}C compensa l'alleggerimento causato dalla fotosintesi. Un movimento di masse d'acqua dallo strato rimescolato verso l'oceano profondo determina una perdita di materia organica, avente $\delta^{13}\text{C}$ leggero, nello strato superficiale. La materia organica che viene ossidata in profondità libera ^{12}C e

aumenta il gradiente esistente tra acque superficiali e profonde (Cooke e Rohling, 2003). Questo gradiente verticale del $\delta^{13}\text{C}$ nelle acque oceaniche viene registrato nei gusci degli organismi calcificatori: i planctonici, che vivono e calcificano nella zona fotica e in equilibrio con l'acqua marina superficiale, avranno un $\delta^{13}\text{C}$ "pesante", mentre i gusci degli organismi bentonici registreranno un $\delta^{13}\text{C}$ "leggero", che riflette quello delle acque profonde.

La dipendenza del gradiente verticale di $\delta^{13}\text{C}$ dal flusso di C in profondità (export production) è corroborata dalla correlazione esistente con le concentrazioni di nutrienti nell'oceano profondo. L'ossidazione della materia organica in profondità, infatti, rilascerebbe nel dominio "abissale" non soltanto $^{12}\text{CO}_2$, ma anche nutrienti. (Cooke e Rohling, 2003).

I gradienti orizzontali del $\delta^{13}\text{C}$ nelle acque profonde sono utilizzati nella determinazione dell'età delle masse d'acqua. Infatti, il rapporto isotopico del carbonio nel dominio profondo riflette la quantità di materia organica ossidata dalle acque abissali, che a sua volta è funzione del tempo di "esposizione" della massa d'acqua alla materia organica, della quantità della stessa che decanta verso il fondo (export production), e della velocità di ossidazione. Quest'ultimo è un fattore temperatura-dipendente: per un aumento di 10°C di temperatura, la velocità di respirazione raddoppia (Swart, 1983, in Cooke e Rohling, 2003).

Anche per temperature costanti, una massa d'acqua profonda che attraversa un'area soggetta a un'intensa ossidazione "invecchia" più rapidamente, arricchendosi in C leggero. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ più bassi si registrano in masse d'acqua profonde, "vecchie", intrappolate in depressioni o bloccate da un sill in bacini caratterizzati da alta produttività; contrariamente sono acque "giovani", ed hanno alti valori di $\delta^{13}\text{C}$ quelle vicine alla zona di formazione. La stima dell'età delle acque profonde, rappresenta, quindi, un potente strumento per la ricostruzione del percorso compiuto dalle masse d'acqua dalla regione sorgente. (Cooke e Rohling, 2003). Ad esempio, i valori relativamente alti del $\delta^{13}\text{C}$ delle acque profonde del Nord Atlantico (+ 1‰, Kroopnick et al., 1972 in Cooke e Rohling, 2003) sono propri di un bacino caratterizzato da formazione attiva di acque profonde e quindi acque

“giovani”; mentre i bassi valori registrati nel Pacifico del Nord ($-0,2\%$, Broecker e Peng, 1982, p. 303 in Cooke e Rohling, 2003) identificano queste acque come “vecchie”. Una parte del segnale contenuto nel $\delta^{13}\text{C}$ delle acque profonde è imputabile allo scambio di CO_2 tra atmosfera e oceano, e questo valore non si modifica con il percorso, ma è definito nell’area di formazione della massa d’acqua.

La variabilità nel $\delta^{13}\text{C}$ registrato nei gusci dei foraminiferi è legata anche ad altri processi, quali: il mescolamento di acque aventi rapporti isotopici differenti, l’ammontare di carbonio organico sequestrato nei continenti e nella piattaforma continentale, come pure le variazioni a lungo termine della composizione isotopica dei fiumi. Queste ultime possono dipendere dall’estensione della biosfera o da cambiamenti nella frazione di rocce ricche in materia organica relativamente ad altre litologie, (come ad esempio carbonati che contengono principalmente C nella forma di C organico) dovuti a fenomeni di *weathering* o seppellimento. Infine, nel valore del $\delta^{13}\text{C}$ sarebbe racchiusa anche l’informazione climatica relativa all’alternanza di periodi glaciali e interglaciali: un’espansione della calotta glaciale, accompagnata dalla riduzione della massa vegetale, favorirebbe il trasporto di nutrienti dal continente all’oceano ad opera dei venti con conseguente intensificazione della produttività biologica; mentre durante un interglaciale aumenterebbe la capacità di ritenzione dei nutrienti nel continente, che determinerebbe un calo della produttività primaria negli oceani (Ruddiman, 2008).

4.4. LE ANALISI STRUMENTALI

Gli isotopi stabili dell’ossigeno e del carbonio nei carbonati sono analizzati in uno spettrometro di massa tramite la determinazione delle concentrazioni isotopiche dell’ossigeno e del carbonio presenti nell’anidride carbonica prodotta dai campioni reagenti con acido ortofosforico. La reazione è la seguente:



Uno spettrometro di massa ionizza e separa una miscela molecolare in funzione del rapporto massa/carica (m/z), sfruttando il moto delle molecole in un campo magnetico ed elettrico. La maggior parte degli spettrometri usati in campo geologico deriva dall'originale progettato da A.O. Nier; mentre per analisi sui carbonati, lo spettrometro più comunemente usato è l'IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer). I principali componenti di un IRMS sono: una *sorgente di ioni*, che ha lo scopo di ionizzare le molecole della CO_2 prodotta dal campione, accelerare e focalizzare gli ioni; un *analizzatore di massa*, all'interno del quale vengano convogliati gli ioni separati, all'interno di un campo elettromagnetico, in funzione del loro rapporto massa/carica; e un *rivelatore* che raccolga gli ioni, e converta l'input in un segnale elettrico che viene successivamente amplificato

Lo spettrometro utilizzato per le analisi riportate in questo elaborato è un Thermo Scientific Delta V Advantage dotato di periferica Gas Bench II. Nel corso delle analisi è stato utilizzato uno standard di laboratorio (i.e. *working standard*) MAQ 1 (Marmo di Carrara) macinato nella frazione dimensionale 80-150 μ m. La calibrazione con lo standard internazionale VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) è stata effettuata attraverso lo standard NBS 19 (Coplen, 1995).

5. MATERIALI E METODI

Questo lavoro di tesi ha previsto un'attività di laboratorio cominciata nel mese di marzo e protrattasi fino al mese di novembre. Per 74 lavati, ricavati da 74 “bulk samples” seccati in forno e setacciati trattenendo la frazione >63 microns, è stato effettuato il picking (prelievo di esemplari scelti per le analisi isotopiche). Sono stati setacciati anche dei campioni aggiuntivi da integrare ai campioni preesistenti al fine prelevare un numero sufficiente di esemplari per le analisi. La seconda fase è stata la rimozione di contaminanti contenuti all'interno del guscio dei foraminiferi, quali eventuale materia organica e particelle fini argillose. I campioni oggetto dello studio sono stati prelevati entro l'unità delle Sabbie di San Mauro (sub-unità SM2) e sono i seguenti: SMA 1-30, SMA da -1 a -14 e SMB 1-30.

5.1. IL PICKING

Utilizzando una pila di setacci, sono stati prelevati gli esemplari di tre specie di foraminiferi planctonici per tre diverse classi granulometriche (>355 microns, compresa tra 355 e 300, compresa tra 300 e 250 microns), al fine di isolare individui allo stesso stadio ontogenetico ed individuare le forme adulte. Gli esemplari appartengono alle specie: *Globigerinoides ruber*, *Globorotalia inflata* e *Globigerina bulloides*. Per questa fase, la strumentazione utilizzata è stata la seguente:

- microscopio stereoscopico Leica;
- setacci in acciaio inox a maglia da 355-300-250 microns;
- pennello sottile;
- H₂O;
- vaschetta porta campione;

- vetrini porta campione da 4 cellette.

Dove possibile, sono stati prelevati almeno 20 esemplari per specie e classe granulometrica. Nelle Tabelle 1-6 compaiono il numero di esemplari, la specie e la dimensione.

5.2. LA PULIZIA

La fase di pulizia ha previsto l'eliminazione di tracce organiche e particelle terrigene presenti sui foraminiferi, al fine di preparare i campioni per l'analisi isotopica. L'attrezzatura utilizzata è stata la seguente:

- microscopio stereoscopico;
- pennello sottile;
- H₂O Millipore;
- H₂O₂ (acqua ossigenata);
- acetone 3%;
- piastra riscaldante;
- provette;
- vetrini porta oggetto;
- pipette capillari,
- apparecchio ultrasuoni.

È stata seguita una procedura standard che prevede:

- a) frantumazione: guardando al microscopio, i gusci vengono frantumati tra due vetrini puliti e bagnati da una goccia d'acqua ultra-pura, al fine di aprire le camere e liberare l'eventuale riempimento contaminante che verrà facilmente rimosso durante le fasi successive. È sconsigliato applicare una pressione eccessiva che

frantumerebbe troppo gli esemplari per limitare le perdite di materiale durante la pulizia. Viene rimosso il vetrino superiore e vengono trasferiti i foraminiferi frantumati sul vetrino inferiore, applicando una pulizia preliminare da particelle contaminanti. Il materiale viene posto, ancora sul vetrino, su una piastra riscaldante a 50°C per far evaporare l'acqua. Quindi, attraverso una spatolina di metallo, viene trasferito all'interno delle provette.

- b) Rimozione della materia organica: all'interno delle provette, siglate con il nome del campione corrispondente, viene aggiunta una goccia di acqua ossigenata al 3% e lasciata agire per circa 20 minuti. Il reagente ossiderà la materia organica presente eliminandola. Tempi più lunghi potrebbero, invece, portare alla dissoluzione del carbonato.
- c) Rimozione di particelle fini (es. argille): vengono aggiunte 3 gocce di acetone ai campioni che vengono immersi in un bagno di ultrasuoni per una trentina di secondi. Il reagente, abbassando la tensione superficiale, porta in sospensione le particelle più fini mentre i gusci frantumati, più pesanti, vanno a fondo. La frazione fine viene quindi eliminata attraverso una pipetta o un tessuto assorbente.

Infine, i campioni vengono seccati in forno a 50°C per una notte e, una volta secchi, sono pronti per le analisi isotopiche.

5.3. LO SPETTROMETRO DI MASSA

Le analisi degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio per i campioni oggetto del lavoro sono state eseguite presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Lo strumento impiegato è un IRMS (isotopic ratio mass spectrometer) Thermo Scientific Delta V Advantage (Fig. 5.1.) operato in flusso continuo e dotato di periferica Gas Bench II. Nel corso delle analisi è stato utilizzato uno standard di laboratorio (Marmo di Carrara) MAQ 1 nella frazione 80-150 µm, pesato tra 0,200 e 0,250 mg. Il sistema ha mostrato una precisione analitica di $\pm 0.07\%$ (1σ) per il $\delta^{13}\text{C}$, e di $\pm 0.09\%$ per il $\delta^{18}\text{O}$ nel periodo delle analisi, valutata

attraverso la ripetizione sistematica di uno standard di controllo qualità (GR 1), e permette misure accurate per campioni contenenti più di 100 µg di carbonato. I campioni vengono pesati in provette tipo *exetainer* dotate di coperchio con un setto di gomma perforabile. La prima fase della procedura prevede l'iniezione di elio nella provetta che sostituisce l'aria presente, inserito attraverso un ago. Questa procedura impiega 4-5 minuti a provetta. Successivamente, poche gocce di acido ortofosforico (H₃PO₄) puro (> 99%) reagiscono con il carbonato in ogni provetta per circa tre ore, trasformando la calcite in anidride carbonica e acqua. Sia il flusso di elio, che il dosaggio dell'acido sono realizzati con sistemi automatizzati (Duhr et al., 2008).

Il gas così sviluppato viene trasferito allo spettrometro di massa dove viene analizzato.

I dati ottenuti, relativi al δ¹³C e al δ¹⁸O, sono stati plottati e confrontati con la curva ricavata, per gli stessi campioni, dall'analisi del foraminifero bentonico *Uvigenia peregrina*, (Capraro et al., submitted) al fine di confrontare l'evoluzione del segnale isotopico nelle masse d'acqua superficiali e profonde.



Figura 5.1. Spettrometro di massa Delta V Advantage, Università di Padova.

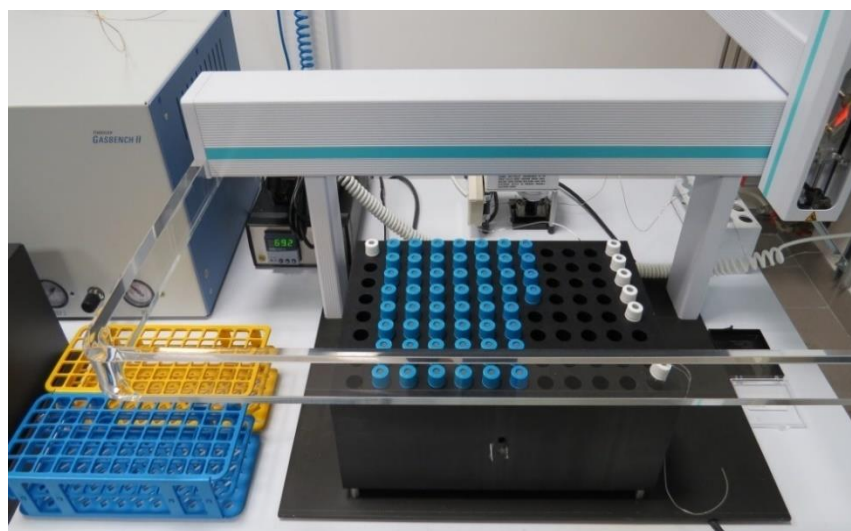


Figura 5.2. Le provette, contenenti i campioni, inserite nel Gas Bench II con i relativi standard.

6. RICOSTRUZIONE PALEOAMBIENTALE E PALEOCLIMATICA

Il record isotopico dell'ossigeno, ottenuto dalla calcite dei foraminiferi planctonici e bentonici in sedimenti marini, rappresenta uno strumento standard altamente risolutivo per la cronologia del Pleistocene, in grado di fornire importanti informazioni paleoclimatiche e paleoambientali (Capraro et al., 2005). Nel Mar Mediterraneo, che è un bacino di concentrazione, il record isotopico è affetto da forti influenze locali quali salinità (risultato del bilancio evaporazione-precipitazioni), temperatura e dinamiche di circolazione (Vergnaud-Grazzini et al., 1977). Tuttavia, numerosi record - principalmente planctonici - hanno dimostrato che è possibile stabilire un'eccellente correlazione, seppure non in termini di valori assoluti, tra i trend dei record isotopici del Mediterraneo e quelli oceanici. Ciò suggerisce che le fluttuazioni volumetriche delle calotte glaciali rappresentino il principale fattore di controllo dei valori isotopici dell'ossigeno nel bacino del Mediterraneo (Capraro et al. 2005).

I valori più “leggeri”, per tutte e tre le specie studiate, sono stati rinvenuti entro l'intervallo correlativo alla facies A (Fig. 2.3.), caratterizzata da argille siltose e localmente marne, e indicativa di un ambiente deposizionale di piattaforma esterna. Considerati i limiti bio- e magnetostratigrafici disponibili (Capraro et al., 2005), sembra corretto correlare questo intervallo con l'interglaciale associato al MIS 19.

6.1. INTERPRETAZIONE DEI VALORI DEL $\delta^{18}\text{O}$

6.1.1. Il $\delta^{18}\text{O}$ di *Globigerina bulloides*

Il $\delta^{18}\text{O}$ registrato da questa specie nelle acque attuali del Mar Mediterraneo è soggetto a un progressivo “alleggerimento” con gradiente ovest-est. I valori più bassi, infatti, si riscontrano nelle acque Levantine (compresi tra il $-1,03$ e $-2,45\text{‰}$

sono riferiti ai cores TR171-24, TR171-27 e TR171-22. Da Rohling e De Rijk, 1999). Oscillazioni tra 0,67 e 2,73‰, valori molto simili a quelli ottenuti per gli esemplari di Valle di Manche, sono, invece, state registrate nel Mare di Alboran nel corso substage freddo 7.4 (ca. 190 - 250 mila anni fa) (Gonzalez-Mora e Sierro, 2008).

Il foraminifero *Globigerina bulloides* si è rivelato la specie planctonica più continua per l'intervallo stratigrafico studiato. I valori del rapporto isotopico dell'ossigeno in questa specie spaziano da un minimo di 0,62‰ nel campione SMA 5 (1,06 m), ad un massimo di 2,68‰ nel campione SMB 23 (- 9 m), con un range massimo di variabilità pari a 2,06‰ (Fig. 6.1.). L'anatomia della curva richiama sia quella relativa al foraminifero planctonico più superficiale *G. ruber*, che quella del bentonico *Uvigerina peregrina* (da Capraro et al., 2016 submitted) (Fig. 6.4.). Lo shift medio calcolato tra la specie *G. bulloides* e il *G. ruber*, nella classe dimensionale più continua 300-250 microns, è di circa 1,5‰.

Partendo da un valore di 1,78‰ riferito al campione SMB 30 (11,5 m sotto il livello Pitagora), e procedendo verso l'alto si osserva, dopo una serie di campioni poco rappresentati che stazionano su valori "pesanti" (SMB 27-SMB 12) un trend di progressivo alleggerimento, a partire dal campione SMB 9 (quota -5,50 m). Oscillazioni anche brusche, che riportano la curva a valori più pesanti, caratterizzano questa evoluzione. L'intervallo compreso tra il campione SMA - 8 (- 2 m) e il campione SMA - 3 (- 0,75 m) non è descritto per via dello scarso numero di esemplari rinvenuti e del loro stato di preservazione non ottimale. Spostandosi dal campione SMA - 3 (0,96‰) al campione SMA 2 (1,14‰), riferito alla quota 0,06 m sopra il livello Pitagora, si osserva un'oscillazione significativa documentata da almeno tre punti, inverosimilmente attribuibile ad un errore strumentale. Al campione SMA 3 (0,31 m) si riscontra un valore relativamente "pesante", pari a 1,84‰, che si trova in contrasto con il valore "leggero", per lo stesso campione, nella curva del bentonico (Fig. 6.4.). Ciò, probabilmente, è dovuto alla diversa posizione dei due organismi all'interno della colonna d'acqua, e

all'influenza che il run-off costiero e la temperatura hanno sul segnale isotopico per le specie planctoniche.

Degna di nota è la differenza, che esiste tra la curva del foraminifero bentonico e quella dei planctonici, nell'ampiezza delle fluttuazioni che portano ai valori più "leggeri". È possibile riconoscere in questo intervallo il MIS 19. Mentre i valori del $\delta^{18}\text{O}$ del bentonico descrivono una "campana" poco accentuata, nel foraminifero planctonico di acque intermedie ed ancora di più nel planctonico di acque superficiali l'alleggerimento è fortissimo e documentato da molti punti in sequenza. Dal campione SMA 13 (1,38‰), alla quota 2,81 m, la curva del *G. bulloides*, segue quasi in parallelo quella dell'*U. peregrina*, spostandosi verso valori "pesanti", dimostrazione che entrambe le specie registrano il segnale glacio-eustatico. Anche in questo caso, i picchi di $\delta^{18}\text{O}$ "leggeri", che risultano più accentuati nei planctonici, sono stati interpretati come il risultato dell'effetto della temperatura delle acque superficiali.

6.1.2. Il $\delta^{18}\text{O}$ di *Globigerinoides ruber*

Anche per la specie *G. ruber* i valori isotopici dell'ossigeno nelle acque mediterranee mostrano un trend di progressivo "alleggerimento" con netto gradiente ovest (+ 0.64‰) est (− 1.04‰), che riflette i gradienti di temperatura esistenti tra i bacini occidentali e quelli orientali (Vergnaud Grazzini et al. 1986). Nel Mar Ionio, attualmente, si registrano valori intermedi (− 0,83‰), più "pesanti" ma comunque comparabili con quelli osservati nella sezione di VdM (− 1,14‰).

Il $\delta^{18}\text{O}$ registrato dal *G. ruber* varia significativamente entro la sezione. Per la classe dimensionale 300-355 microns, il range di variabilità è pari a 2,68‰. Il valore minimo registrato è − 1,14‰ ed è riferito al campione SMA 9 (2,06 m), mentre quello massimo è pari a + 1,54‰ e si registra in corrispondenza del campione SMA 28 (Fig. 6.2.). Possiamo osservare che lo shift esistente tra le due

curve riferite al *G. ruber* diminuisce verso l'alto della sezione, dove le curve, difatti, sono quasi sovrapponibili. Sorprendente è la somiglianza del $\delta^{18}\text{O}$ riferito, ad esempio, al campione SMA 13 (3,06 m): + 0,89‰ per la classe dimensionale 300-355 e + 0,86‰ per la classe 300-250 microns. Allo stesso modo, i valori molto “leggeri” registrati in successione nei campioni SMA 5, 6 e 7 (intervallo compreso tra 1,06 m e 1,56 m), variano, per le due classi dimensionali, entro un range inferiore o uguale a 0,04‰.

In prossimità e al di sotto dell'orizzonte Pitagora, invece, i valori differiscono maggiormente e le due curve si discostano l'una dall'altra. Insieme alle repentine fluttuazioni che interessano anche le altre specie per lo stesso intervallo, questo dato, probabilmente, è il risultato della particolare chimica che caratterizza le acque a seguito della deposizione dei sedimenti vulcanoclastici. Per lo stesso motivo, il record planctonico risulterebbe essere poco documentato a ridosso del livello Pitagora. Non sono stati analizzati campioni al di sotto dell'SMA - 4 (- 0,75 m) per il *G. ruber* nella classe dimensionale 355-300 microns. A partire dal campione SMA 2, riferito ad una quota di 0,31 m sopra il livello zero, si registra un trend di graduale “alleggerimento”, in linea con quello documentato dalle altre specie studiate, che culmina nel campione SMA 9. Da questo punto, si osserva un “appesantimento” dei valori che si interrompe al campione SMA 13, in corrispondenza del quale si osserva una “buca” anche per la specie planctonica *G. bulloides* (Fig. 6.4.). Un successivo picco, a due punte per il *G. ruber*, è registrato in corrispondenza dei campioni SMA 14 (3,31 m) e SMA 16 (3,81 m). Sincroni appaiono anche i picchi ai campioni SMA 23 (5,56 m) e 26 (6,51 m) per le due specie planctoniche, in linea con la curva del bentonico *U. peregrina*, e il “cavo” registrato al campione SMA 25 (6,06 m).

Il *G. ruber* nella classe dimensionale 300-250 microns risulta avere un record più continuo rispetto a quello di dimensioni maggiori. Lo shift medio calcolato tra i valori riferiti alle due classi dimensionali è relativamente basso (circa - 0,13‰). Il valore minimo di $\delta^{18}\text{O}$, pari a - 1,12‰, si presenta al campione SMA 5, ad una quota di + 1,06 m dal livello Pitagora, in accordo con i dati ottenuti per le

altre specie. Il valore massimo, invece, pari a + 1,66‰, si registra in corrispondenza del campione SMA 30 (7,07 m). L'intervallo massimo di variabilità è quindi uguale a 2,78‰. I valori relativamente alti del $\delta^{18}\text{O}$, relativi ai campioni SMB 30, 28, 27 e 26, così come quelli registrati in corrispondenza dei campioni SMA 28, 29 e 30, suggeriscono la prossimità a un contesto climatico glaciale, che dal confronto con la curva dell'*U. peregrina* (Capraro et al., 2016, submitted), possiamo verosimilmente riconoscere nelle fasi glaciali MIS 20 e 18 rispettivamente (Fig. 6.4.). Sfortunatamente, l'assenza di continuità per la specie *G. ruber*, non permette una correlazione sicura per gli intervalli glaciali, mentre dall'analisi di tutti i record disponibili, appare chiaro che l'intervallo studiato comprenda lo stage interglaciale MIS 19, centrato a circa 1,5-2 m di quota, e correlabile alla stratigrafia isotopica oceanica (Shackleton e Opdyke, 1976).

6.1.3. Il $\delta^{18}\text{O}$ di *Globorotalia inflata*

Nell'intervallo studiato, il $\delta^{18}\text{O}$ varia entro un range di 2,21‰, passando da un valore minimo di 0,80‰ al campione SMA 7 (1,56 m), ad un massimo di 3,01‰ in corrispondenza del campione SMB 23 (-9 m). La curva che plotta i valori del $\delta^{18}\text{O}$ registrati dalla specie planctonica di acque profonde *Globorotalia inflata* si colloca tra quella del planctonico di acque intermedie *Globigerina bulloides* e quella del bentonico *Uvigerina peregrina*, come previsto (Fig. 6.4.). La *G. inflata* è, infatti, una forma mesopelagica, che nel Mediterraneo prospera durante l'inverno, quando la struttura della massa d'acqua è generalmente omogenea (Pujol e Vergnaud Grazzini 1995). Le curve relative ai due planctonici sopraddetti, molto ravvicinate e sovrapposte in più segmenti nell'intervallo correlativo del MIS 19, si distanziano sensibilmente sotto il livello Pitagora (Fig. 6.4.), lasciando supporre che il gradiente isotopico esistente tra le due forme sia minimo durante le fasi interglaciali ed aumenti in corrispondenza dei periodi glaciali. I valori di *G. inflata* e *U. peregrina* variano quasi parallelamente per tutto l'intervallo studiato, e il gradiente medio calcolato tra queste due specie è pari a 0,68‰.

Da assente a poco abbondante nei campioni SMA positivi e negativi, questa specie è dominante rispetto alle altre due nei campioni SMB (vedi Tabelle 5 e 6). Nonostante non ci siano dati a disposizione per l'intervallo compreso tra il campione SMA 5 e SMA -9, è ben documentato il graduale "alleggerimento" dei valori isotopici che si osserva dai campioni SMB 23-SMB 30 salendo verso il campione SMA -9. Questo trend, registrato anche nella specie bentonica, testimonierebbe la terminazione glaciale, ovvero la deglaciazione che segna il passaggio dal MIS 20 al MIS 19. Quest'ultimo, seppure poco documentato nel record della *G. inflata*, si può osservare nell'intervallo costituito dai valori più "leggeri" centrato a circa 1,5-2 metri di quota. I campioni interessati sono gli SMA 5 (1,06 m) e 7 (1,56 m), che registrano un picco a due punte molto simile a quello della specie *G. bulloides*.

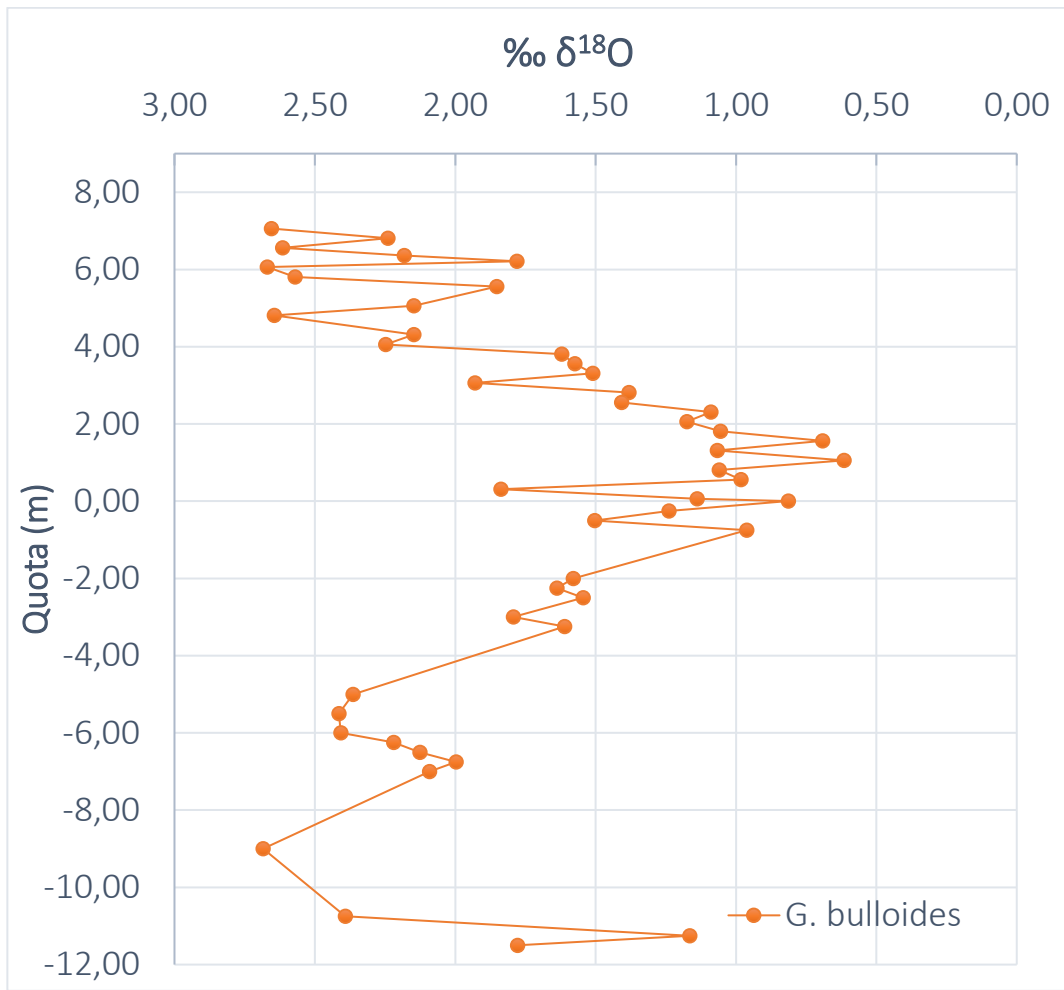


Figura 6.1. Curva isotopica del $\delta^{18}O$ di *Globigerina bulloides*

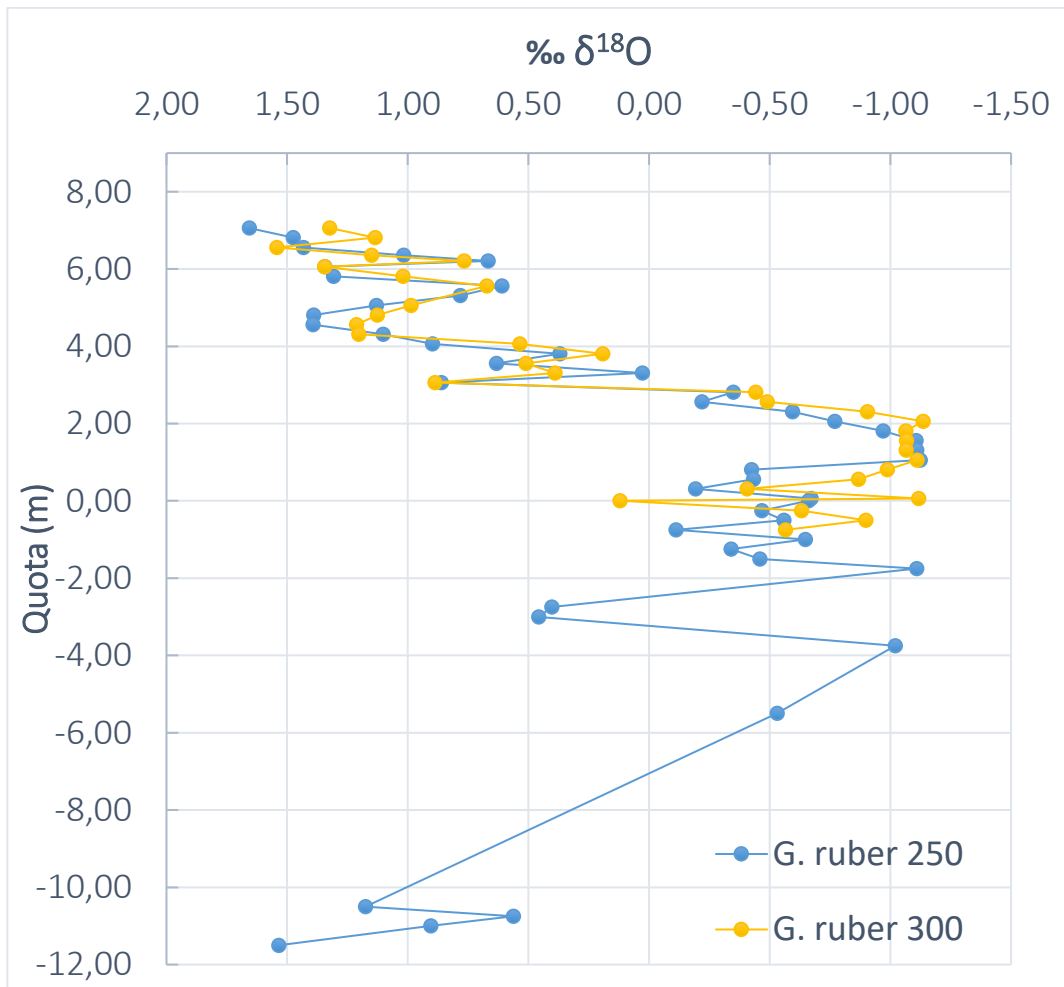


Figura 6.2. Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ di *Globigerinoides ruber*.

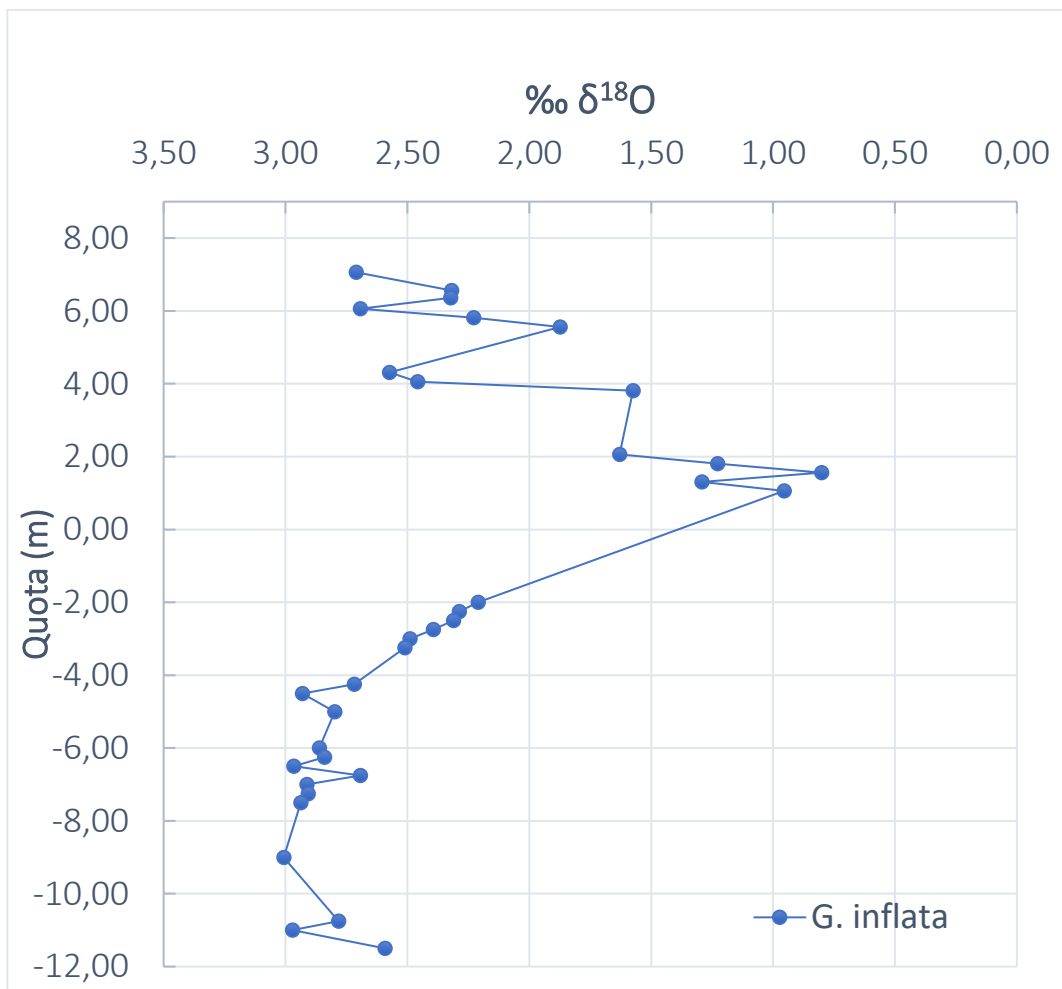


Figura 6.3. Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ di *Globorotalia inflata*.

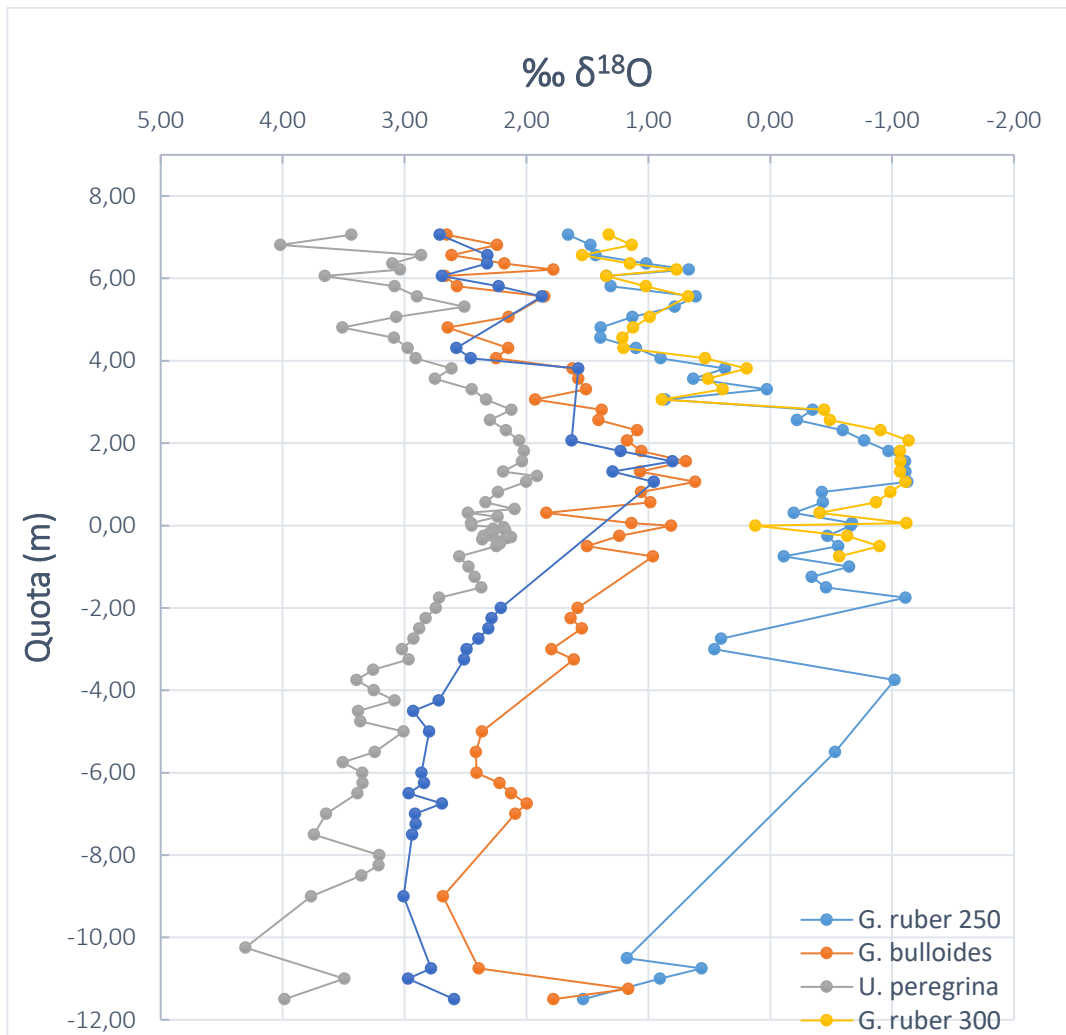


Figura 6.4. Curva isotopica del $\delta^{18}O$ delle specie planctoniche *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides* e *Globorotalia inflata* e confronto con dati di *Uvigerina peregrina* che esulano da questo lavoro.

6.2. INTERPRETAZIONE DEI DATI DEL $\delta^{13}\text{C}$

6.2.1. Il $\delta^{13}\text{C}$ di *Globigerina bulloides*

Questa specie manifesta i valori più leggeri di $\delta^{13}\text{C}$ fino ad ora analizzati per la sezione. L'intervallo coperto, spazia da un valore minimo di $-2,26$ al campione SMA -6 , riferito ad una quota di $-1,25$ m rispetto al livello zero, ad un massimo di $-0,62$ al campione SMA 26 (6,21 m) (Fig. 6.5.). Le curve che congiungono i dati delle diverse specie seguono un trend simile di “alleggerimento” in prossimità del livello Pitagora, con un picco comune circa a 1,25-1,50 metri sotto lo stesso (campioni SMA -6 e -7); mentre valori “pesanti” sono registrati nell'intervallo correlativo al MIS 19. Questo ultimo dato sarebbe in accordo con l'ipotesi che le fasi interglaciali siano caratterizzate da valori di $\delta^{13}\text{C}$ più alti rispetto a quelle glaciali (Ruddiman, 2008). I parallelismi più significativi si osservano nel confronto con la specie bentonica *Uvigerina peregrina*. In particolare, in corrispondenza dell'intervallo litostratigrafico compreso tra il campione SMA 8 (quota 1,81 m) e SMA -8 ($-1,75$ m), entro cui si registrano i valori più bassi, le due curve manifestano un'anatomia simile. Le differenze nei valori assoluti sono parzialmente dovute alle preferenze ecologiche proprie di ciascuna specie e al cosiddetto “effetto vitale”, ovvero una variabilità nei rapporti isotopici indotta dalla fisiologia e dal metabolismo dell'individuo che impedisce una ricostruzione quantitativa precisa dei parametri oceanici passati (Metcalf et al., 2015).

Comunque, l'offset significativo osservabile per i tratti in cui le curve sono all'incirca parallele, è dovuto al forte disequilibrio isotopico esistente per la specie *G. bulloides*, che determina valori molto leggeri del $\delta^{13}\text{C}$ nei gusci di questo foraminifero rispetto all'effettivo segnale del $\delta^{13}\text{C}$ delle acque (Sierro, personal communication, 2006). Le oscillazioni e gli andamenti della curva in corrispondenza dei campioni da SMB 15 a 30 non mostrano, invece, apparente coerenza con il record bentonico, e sono probabilmente da attribuire a errori strumentali.

6.2.2. Il $\delta^{13}\text{C}$ di *Globigerinoides ruber*

I valori di $\delta^{13}\text{C}$ più “pesanti” registrati sono riferiti alla specie *G. ruber*. Questo dato non deve sorprendere, poiché la specie vive nello strato superficiale stratificato della colonna d’acqua durante l’estate e l’autunno, quando molti nutrienti sono già stati consumati impoverendo le acque di ^{12}C (Gonzalez-Mora e Sierro, 2008). Al contrario, la specie *G. bulloides* risente del segnale relativo alle acque intermedie, che in Mediterraneo risultano essere povere di ^{13}C rispetto a quelle superficiali (Pierre, 1999).

Per la frazione dimensionale di 355-300 microns, il range di variabilità è pari a 0,97‰. Il valore più “leggero” (+ 0,48‰) si riscontra in corrispondenza del campione SMA – 1 (quota 0 m), mentre il più “pesante” (+ 1,45‰) al campione SMA 16 (3,81 m) (Fig. 6.5.). Le fluttuazioni che interessano questo record potrebbero essere il risultato di variazioni nei tassi di produttività superficiale e di utilizzazione dei nutrienti nel tempo, oppure essere dovuti a eventi di upwelling di acque intermedie che avrebbero inquinato il segnale delle acque superficiali. Nonostante questa interpretazione sia pura speculazione, un pattern comune tra le specie planctoniche e quella bentonica si ritrova nell’”appesantimento” dei valori in corrispondenza dell’intervallo compreso tra i campioni SMA 9 (2,06 m) e SMA 20 (4,81 m).

6.2.3. Il $\delta^{13}\text{C}$ di *Globorotalia inflata*

La curva che descrive i valori del $\delta^{13}\text{C}$ per questa specie si colloca tra quella del planctonico superficiale *G. ruber* e quella relativa al foraminifero bentonico *U. peregrina*. Il range di variabilità massimo per questa specie, pari a 0,76‰, risulta essere il più basso riscontrato. Il valore più “leggero” (– 0,22‰) si registra in corrispondenza del campione SMB 11 (– 6 m), mentre il più “pesante” (0,58‰) al campione SMA 25 (6,06 m). Il record isotopico di questa specie appare contraddistinto da oscillazioni ad alta frequenza che, insieme all’esiguo numero di

valori disponibili, non permettono di riconoscere trend caratteristici. L'”alleggerimento” che si osserva per le altre specie a cavallo del livello Pitagora è appena accennato dai campioni SMA 5-9, così come i picchi relativamente “pesanti” correlabili al MIS 19. Di difficile interpretazione rimane l'intervallo che comprende i campioni SMB.

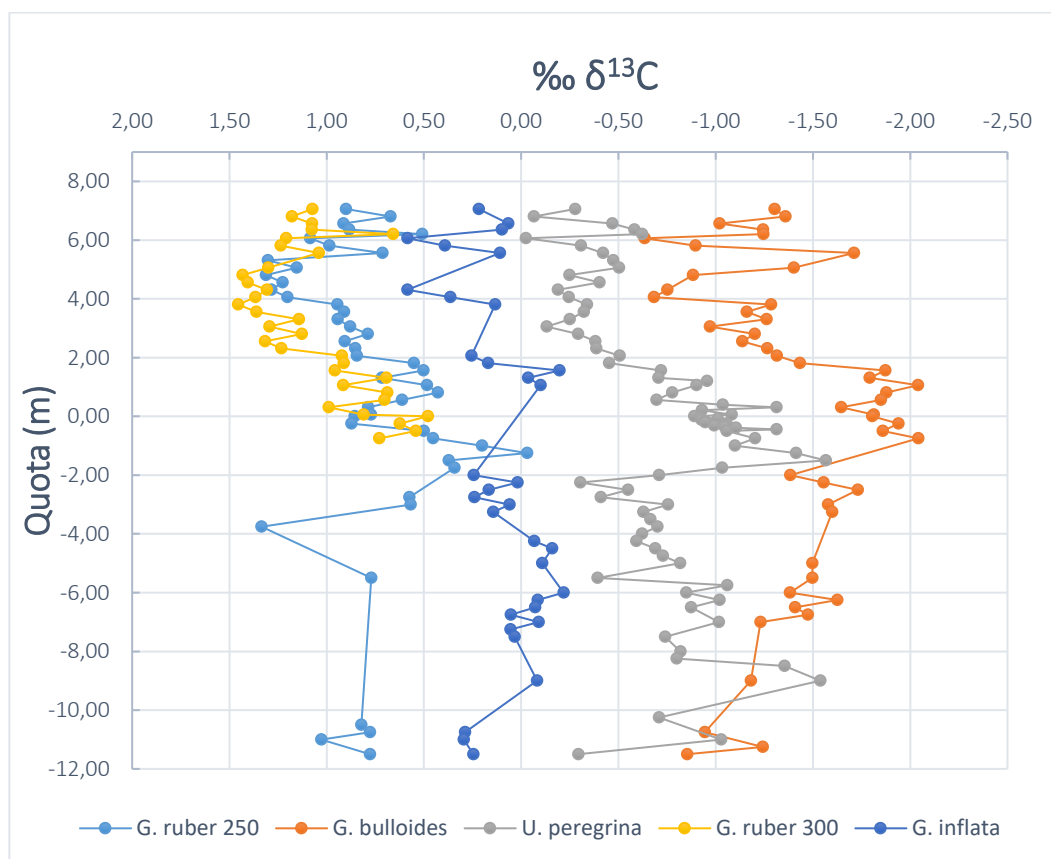


Figura 6.5. Curva isotopica del $\delta^{13}\text{C}$ di *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides*, *Globorotalia inflata* e confronto con dati di *Uvigerina peregrina* che esulano da questo lavoro.

CONCLUSIONI

L'intervallo stratigrafico studiato per questa Tesi appartiene alla sezione di Valle di Manche, localizzata nel Bacino di Crotona (Calabria ionica). I campioni di studio sono stati analizzati tramite analisi geochimiche sugli isotopi stabili di ossigeno e carbonio su gusci dei foraminiferi planctonici delle specie *Globigerinoides ruber*, *Globigerina bulloides* e *Globorotalia inflata*. I record ottenuti sono stati confrontati con il record bentonico di *Uvigerina peregrina* e con le informazioni paleoclimatiche raccolte sulla base di analisi indipendenti. Il confronto fra i dati raccolti dimostra una forte corrispondenza fra i trend che contraddistinguono le variazioni dei record isotopici delle diverse specie analizzate. La comparazione mostra tuttavia marcate divergenze, soprattutto nei confronti del record bentonico, imputabili al diverso modo di vita delle specie analizzate. Queste si collocano infatti entro fasce batimetriche differenti della colonna d'acqua, enfatizzando quindi condizioni ecologiche, climatiche ed ambientali differenti.

Le oscillazioni registrate, che evidenziano la posizione stratigrafica dell'interglaciale associato al MIS 19, sono correlabili a quelle osservate nei record oceanici. Tuttavia, le ampiezze delle oscillazioni del record isotopico planctonico (e bentonico) di VdM risentono di fattori locali e regionali che contraddistinguono l'area mediterranea, del setting deposizionale di piattaforma e dell'influsso del runoff costiero sulla salinità e sul flusso di nutrienti.

TABELLE

SMA	PROF.	<i>G. ruber</i>				
		sopra tephra	m	-355	355-300	300-250
1	0,06		13		17	
2	0,31		15		29	
3	0,56	27	48		17	
4	0,81	16	22		20	
5	1,06	11	37		24	
6	1,31	10	39	0,200 mg	37	0,191 mg
7	1,56	11	20		34	
8	1,81	17	34		24	
9	2,06	20	33		24	
10	2,31	10	23		22	
11	2,56	6	21		20	
12	2,81	17	28		27	
13	3,06	5	15		19	
14	3,31	3	17		16	
15	3,56	20	24		26	
16	3,81	19	21		25	
17	4,06	6	20		25	
18	4,31	3	16		26	
19	4,56	1	7		17	
20	4,81	4	18		17	
21	5,06	7	26		22	
22	5,31	1	1		5	
23	5,56	16	27		33	
24	5,81	6	24		39	
25	6,06	4	23		32	
26	6,21		4		36	0,264 mg
27	6,36	10	21	0,367 mg	26	
28	6,56	4	16		24	
29	6,81	9	25		24	
30	7,06	8	25		26	

Tabella 1. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico Globigerinoides ruber nei campioni SMA. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari.

SMA	PROF.	<i>G. inflata</i>			
		sopra tephra	m	-355	355-300
1	0,06				
2	0,31		3	6	
3	0,56	1		1	
4	0,81			6	
5	1,06	3	10	5	
6	1,31		2	11	0,347 mg
7	1,56	1	1	12	
8	1,81		3	10	
9	2,06		4	10	
10	2,31		2	4	
11	2,56				
12	2,81				
13	3,06		1	1	
14	3,31				
15	3,56				
16	3,81			13	
17	4,06		2	12	
18	4,31	1	2	3	
19	4,56		1	4	
20	4,81		1	6	
21	5,06	2		4	
22	5,31				
23	5,56	2	6	22	
24	5,81		1	15	
25	6,06		1	13	
26	6,21			1	
27	6,36		7	13	
28	6,56	1	1	8	
29	6,81			7	
30	7,06	1		14	

Tabella 2. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico Globorotalia inflata nei campioni SMA. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari.

SMA	PROF.	<i>G. bulloides</i>				
		sopra tephra	m	-355	355-300	300-250
1	0,06				12	
2	0,31		2		20	
3	0,56		5		16	
4	0,81				29	
5	1,06		11	0,239 mg	36	0,277 mg
6	1,31		2		29	
7	1,56				24	
8	1,81		4		23	
9	2,06		6		37	
10	2,31		2		10	
11	2,56				20	
12	2,81		11		16	
13	3,06	1			12	
14	3,31	1	6		10	
15	3,56		4		22	
16	3,81				24	
17	4,06		2		12	
18	4,31		9		5	
19	4,56		1		5	
20	4,81		8		19	
21	5,06	1	2		15	
22	5,31					
23	5,56	8	28		36	
24	5,81		5		18	
25	6,06		8		32	
26	6,21		5		18	
27	6,36		25		22	
28	6,56		13		19	
29	6,81	3	21	0,352 mg	25	
30	7,06	1	9		23	

Tabella 3. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico Globigerina bulloides nei campioni SMA. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari, quelli in viola di 5.

SMA	PROF.	<i>G. ruber</i>			<i>G. inflata</i>			
		sotto tephra	m	-355	355-300	300-250	-355	355-300
-1	0,00	1	18	16				
-2	-0,25	12	14	29				1
-3	-0,50	12	24	30				
-4	-0,75	8	16	24				1
-5	-1,00	5	4	11				
-6	-1,25		3	22				
-7	-1,50		4	12				5
-8	-1,75			14				4
-9	-2,00					1	6	26
-10	-2,25						2	16
-11	-2,50					1	1	9
-12	-2,75		2	5		2		5
-13	-3,00			16		1	3	6
-14	-3,25			1		3	7	27

SMA	PROF.	<i>G. bulloides</i>				
		sotto tephra	m	-355	300-250	300-250
-1	0,00					4
-2	-0,25				3	20
-3	-0,50				1	18
-4	-0,75				4	12
-5	-1,00				2	
-6	-1,25					8
-7	-1,50					
-8	-1,75					8
-9	-2,00			2	5	13
-10	-2,25			3	1	11
-11	-2,50				3	18
-12	-2,75			1	2	6
-13	-3,00				4	16
-14	-3,25			1	4	17

Tabella 4. Dati relativi al picking dei foraminiferi planctonici nei campioni SMA negativi. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari, quelli in viola di 5.

SMB	PROF. m	G. ruber			G. inflata			
		-355	355-300	300-250	-355	355-300	300-250	
1	-3,50			2	7	21	27	
2	-3,75			7	5	22	34	
3	-4,00						2	
4	-4,25				1	2	5	
5	-4,50				3	2	20	
6	-4,75			1		7	30	
7	-5,00					5	18	
8	-5,25			1			12	
9	-5,50			6		8	22	
10	-5,75			1		3	12	
11	-6,00				4	5	20	
12	-6,25		1	1		6	15	
13	-6,50				1	18	25	
14	-6,75						8	
15	-7,00				5	17	31	0,447mg
16	-7,25				2	1	12	
17	-7,50			1		13	30	
18	-7,75							
19	-8,00			1		1	3	
20	-8,25						4	
21	-8,50			2		1	4	
22	-8,75				1		3	
23	-9,00				2	2	18	
24	-10,00							
25	-10,25			1		2		
26	-10,50			12				
27	-10,75			13	1	7	4	
28	-11,00			7	2	5	11	
29	-11,25			3			3	
30	-11,50		7	27			16	

Tabella 5. Dati relativi al picking dei foraminiferi planctonici G. ruber e G. inflata nei campioni SMB. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari.

SMB	PROF. m	<i>G. bulloides</i>		
		-355	355-300	300-250
1	-3,50		1	9
2	-3,75			8
3	-4,00			3
4	-4,25			
5	-4,50			2
6	-4,75		2	3
7	-5,00		6	11
8	-5,25			11
9	-5,50		9	26
10	-5,75			8
11	-6,00		2	9
12	-6,25	1	4	8
13	-6,50	1	13	21
14	-6,75	2		13
15	-7,00	1	3	15
16	-7,25		1	7
17	-7,50			1
18	-7,75			
19	-8,00			6
20	-8,25			
21	-8,50			
22	-8,75			
23	-9,00		12	17
24	-10,00			
25	-10,25	1	1	
26	-10,50			1
27	-10,75		5	12
28	-11,00		3	5
29	-11,25		4	7
30	-11,50	1	5	19

Tabella 6. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico G. bulloides nei campioni SMB.

<i>G. inflata</i>		<i>G. ruber 250</i>		<i>G. ruber 300</i>		<i>G. bulloides</i>		quota (m)	campione
$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$		
0,22	2,71	0,90	1,66	1,07	1,32	-1,30	2,65	7,06	SMA30
		0,67	1,47	1,18	1,14	-1,36	2,24	6,81	SMA29
0,07	2,32	0,91	1,43	1,07	1,54	-1,02	2,62	6,56	SMA28
0,10	2,32	0,88	1,02	1,08	1,15	-1,24	2,18	6,36	SMA27
		0,51	0,67	0,66	0,77	-1,25	1,78	6,21	SMA26
0,58	2,69	1,08	1,34	1,21	1,35	-0,63	2,67	6,06	SMA25
0,39	2,23	0,99	1,31	1,24	1,02	-0,90	2,57	5,81	SMA24
0,11	1,87	0,71	0,61	1,04	0,67	-1,71	1,85	5,56	SMA23
		1,30	0,78					5,31	SMA22
		1,15	1,13	1,30	0,99	-1,40	2,15	5,06	SMA21
		1,31	1,39	1,43	1,13	-0,88	2,65	4,81	SMA20
		1,23	1,39	1,41	1,21			4,56	SMA19
0,58	2,57	1,28	1,10	1,31	1,20	-0,75	2,15	4,31	SMA18
0,36	2,46	1,20	0,90	1,37	0,54	-0,68	2,25	4,06	SMA17
0,13	1,57	0,94	0,37	1,45	0,19	-1,28	1,62	3,81	SMA16
		0,91	0,63	1,36	0,51	-1,16	1,57	3,56	SMA15
		0,94	0,03	1,14	0,39	-1,26	1,51	3,31	SMA14
		0,88	0,86	1,29	0,89	-0,97	1,93	3,06	SMA13
		0,79	-0,35	1,13	-0,44	-1,20	1,38	2,81	SMA12
		0,91	-0,22	1,32	-0,49	-1,14	1,41	2,56	SMA11
		0,85	-0,59	1,23	-0,90	-1,27	1,09	2,31	SMA10
0,26	1,63	0,84	-0,77	0,92	-1,14	-1,31	1,18	2,06	SMA9
0,17	1,23	0,55	-0,97	0,91	-1,06	-1,43	1,06	1,81	SMA8
-0,20	0,80	0,50	-1,11	0,96	-1,07	-1,87	0,69	1,56	SMA7
-0,04	1,29	0,72	-1,11	0,69	-1,07	-1,79	1,07	1,31	SMA6
-0,10	0,96	0,48	-1,12	0,92	-1,11	-2,04	0,62	1,06	SMA5
		0,43	-0,42	0,69	-0,99	-1,88	1,06	0,81	SMA4
		0,61	-0,43	0,70	-0,87	-1,85	0,98	0,56	SMA3
		0,79	-0,19	0,99	-0,41	-1,64	1,84	0,31	SMA2
		0,77	-0,67	0,81	-1,12	-1,81	1,14	0,06	SMA1
		0,86	-0,66	0,48	0,12	-1,80	0,81	0,00	SMA-1
		0,87	-0,47	0,62	-0,63	-1,94	1,24	-0,25	SMA-2
		0,50	-0,56	0,54	-0,90	-1,86	1,50	-0,50	SMA-3
		0,45	-0,11	0,73	-0,57	-2,04	0,96	-0,75	SMA-4
		0,20	-0,65			-1,92		-1,00	SMA-5
		-0,03	-0,34			-2,26		-1,25	SMA-6
		0,37	-0,46					-1,50	SMA-7
		0,34	-1,11			-1,49		-1,75	SMA-8
0,24	2,21					-1,38	1,58	-2,00	SMA-9
0,02	2,29					-1,56	1,64	-2,25	SMA-10
0,17	2,31					-1,73	1,55	-2,50	SMA-11
0,24	2,39	0,58	0,40					-2,75	SMA-12
0,06	2,49	0,57	0,46			-1,58	1,79	-3,00	SMA-13
0,14	2,51					-1,60	1,61	-3,25	SMA-14

Tabella 7. Valori isotopici espressi in notazione delta (‰) riferiti ai campioni SMA positivi e negativi.

<i>G. infata</i>		<i>G. ruber 250</i>		<i>G. ruber 300</i>		<i>G. bulloides</i>		quota (m)	campione
$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$		
								-3,50	SMB1
		1,33	-1,02					-3,75	SMB2
								-4,00	SMB3
								-4,25	SMB4
-0,07	2,72							-4,50	SMB5
-0,16	2,93							-4,75	SMB6
						-1,50	2,36	-5,00	SMB7
-0,11	2,80							-5,25	SMB8
		0,77	-0,53			-1,50	2,41	-5,50	SMB9
								-5,75	SMB10
						-1,38	2,41	-6,00	SMB11
-0,22	2,86					-1,62	2,22	-6,25	SMB12
-0,09	2,84					-1,41	2,13	-6,50	SMB13
-0,07	2,97					-1,47	2,00	-6,75	SMB14
0,05	2,69					-1,23	2,09	-7,00	SMB15
-0,09	2,91							-7,25	SMB16
0,06	2,91							-7,50	SMB17
0,03	2,94							-7,75	SMB18
								-8,00	SMB19
								-8,25	SMB20
								-8,50	SMB21
								-8,75	SMB22
						-1,18	2,68	-9,00	SMB23
-0,08	3,01							-10,00	SMB24
								-10,25	SMB25
		0,82	1,18					-10,50	SMB26
		0,78	0,56			-0,94	2,39	-10,75	SMB27
0,29	2,78	1,03	0,91					-11,00	SMB28
0,29	2,97					-1,24	1,17	-11,25	SMB29
	2,59	0,78	1,53			-0,85	1,78	-11,50	SMB30

Tabella 8. Valori isotopici espressi in notazione delta (‰) riferiti ai campioni SMB (come in Tabella 7., i valori in arancione hanno un grado di affidabilità minore, poiché per essi è stata calcolata una deviazione standard $\geq 0,1\text{‰}$).

INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1. Inquadramento geografico della sezione studiata (da Capraro et al., 2015). a) posizione del Bacino di Crotone nel contesto dell'Italia meridionale; b) quadro geologico-strutturale semplificato del Bacino e posizione del sub-bacino di San Mauro; c) sviluppo della sezione di Valle di Manche a sud del paese di San Mauro Marchesato (Crotone).	4
Figura 2.2. Panoramica di Valle di Manche, che evidenzia la geometria cuneiforme della successione mediopleistocenica. È riportata la traccia della sezione studiata (VdM). SMS: Molassa di San Mauro. I numeri individuano i ciclotemi in accordo con Rio et al. (1996).	8
Figura 2.3. Log della campionatura del 2014 (a destra) e correlazione con log di Capraro et al. (2005).	9
Figura 3.1. Foraminifero dell'ordine Globigerinida (Copyright O. R. Anderson)	10
Figura 3.2. Esemplari di Globigerinoides ruber (Copyright Stefano Castelli).....	15
Figura 3.3. Esemplari di Globigerina bulloides (Copyright Stefano Castelli).....	16
Figura 3.4. Esemplari di Globorotalia inflata (Copyright Stefano Castelli)	17
Figura 5.1. Spettrometro di massa Delta V Advantage, Università di Padova. ...	32
Figura 5.2. Le provette, contenenti i campioni, inserite nel Gas Bench II con i relativi standard.	33
Figura 6.1. Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ di Globigerina bulloides	40
Figura 6.2. Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ di Globigerinoides ruber.....	41
Figura 6.3. Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ di Globorotalia inflata.	42
Figura 6.4. Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ delle specie planctoniche Globigerinoides ruber, Globigerina bulloides e Globorotalia inflata e confronto con dati di Uvigerina peregrina che esulano da questo lavoro.	43
Figura 6.5. Curva isotopica del $\delta^{13}\text{C}$ di Globigerinoides ruber, Globigerina bulloides, Globorotalia inflata e confronto con dati di Uvigerina peregrina che esulano da questo lavoro.	46

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico <i>Globigerinoides ruber</i> nei campioni SMA. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari... 49	49
Tabella 2. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico <i>Globorotalia inflata</i> nei campioni SMA. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari . 50	50
Tabella 3. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico <i>Globigerina bulloides</i> nei campioni SMA. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari, quelli in viola di 5..... 51	51
Tabella 4. Dati relativi al picking dei foraminiferi planctonici nei campioni SMA negativi. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari, quelli in viola di 5..... 52	52
Tabella 5. Dati relativi al picking dei foraminiferi planctonici <i>G. ruber</i> e <i>G. inflata</i> nei campioni SMB. I valori in blu si riferiscono al peso di 10 esemplari.. 53	53
Tabella 6. Dati relativi al picking del foraminifero planctonico <i>G. bulloides</i> nei campioni SMB..... 54	54
Tabella 7. Valori isotopici espressi in notazione delta (‰) riferiti ai campioni SMA positivi e negativi..... 56	56
Tabella 8. Valori isotopici espressi in notazione delta (‰) riferiti ai campioni SMB (come in Tabella 7., i valori in arancione hanno un grado di affidabilità minore, poiché per essi è stata calcolata una deviazione standard $\geq 0,1\%$). 57	57

BIBLIOGRAFIA

- BILAL U.H., BOERSMA, A., BERGGREN, W.A., 1998. *Introduction to Marine Micropaleontology*. Elsevier.
- CAPRARO, L., ASIOLI, A., BACKMAN, J., BERTOLDI, R., CHANNEL, J.E.T., MASSARI, F., RIO, D., 2005. *Climatic patterns revealed by pollen and oxygen isotope records across the Brunhes-Matuyama boundary in the central Mediterranean (Southern Italy)*. Geological Society, London, Special Publications 247, pp. 159-182.
- CAPRARO, L., MACRÍ, P., SCARPONI, D., RIO, D., 2015. *The Lower to Middle Pleistocene Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy): state of the art and current advances*. Quaternary International 383 (2015), pp. 36-46.
- CAPRARO, L., FERRETTI, P., MACRÍ, P., SCARPONI, D., TATEO, F., FORNACIARI, E., BELLINI, G., DALAN, G., 2016. *The Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy): a high resolution record of the Early-Middle Pleistocene transition (MIS 21-MIS 19) in the Central Mediterranean* (submitted).
- CLARK, P.U., ARCHER, D., POLLARD, D., BLUM, J.D., RIAL, J.A., BROVKIN, V., MIX, A.C., PISIASG, N.G., ROYET, M., 2006. *The Middle Pleistocene Transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric pCO₂*. Quaternary Science Reviews 25, 3150-3184, 2006
- COOKE, S., ROHLING, E.J., 2003. *Stable Isotopes in Foraminiferal Carbonate*. School of Ocean and Earth Science. University of Southampton, Southampton Oceanography Centre, Southampton SO14 3ZH, UK.
- COPLEN, T.B., 1995. *New IUPAC guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data*. J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 100, p. 285.

- CORLISS, B.H., MARTINSON, D.G., KEFFER, T., 1986. *Late Quaternary deep-ocean circulation*. Geol. Soc. Am., Bull. 97, pp. 1106-1121.
- DUHR, A., HILKERT, A.W., *Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany*. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. *Determination of Carbonates Using Thermo Scientific GasBench II*, 2008. Thermo Fischer Scientific Inc.
- EDERFIELD, H., FERRETTI, P., GREAVES, M., CROWHURST, S., MCCAVE, I.N., HODELL, D., PIOTROWSKI, A.M., 2012. *Evolution of Ocean Temperature and Ice Volume Through the Mid-Pleistocene Climate Transition*. Science 337, p.704.
- EMILIANI, C., 1955. *Pleistocene temperatures*. Journal of Geology 63, pp. 538-578.
- GATTUSO, J. P., HANSSON, L., *Ocean Acidification*, 2011, p. 2.
- GONZALEZ-MORA, B., SIERRO, F. J., SCHÖNFELD, J., 2008. *Temperature and stable isotope variations in different water masses from the Alboran Sea (Western Mediterranean) between 250 and 150 ka*. Geochem. Geophys. Geosyst., 9, N.10.
- HEAD, M.J., GIBBARD, P.L., 2005. *Early–Middle Pleistocene transitions: an overview and recommendation for the defining boundary*. Geological Society, London, Special Publications 247.
- HEAD, M.J., PILLANS, B., FARQUHAR, S., 2008. *The Early-Middle Pleistocene Transition: characterization and proposed guide for the defining boundary*. Episodes 31, 255-259.
- HEMLEBEN, C., SPINDLER, M., ANDERSON, O.R., 1989. *Modern Planktonic Foraminifera*. Springer-Verlag, New York pp. 10, 15, 23.
- KROOPNICK, P., WEISS, R.F., CRAIG, H., 1972. *Total CO₂, ¹³C, dissolved oxygen - ¹⁸O at GEOSECS II in the north Atlantic*. Earth and Planetary Science Letters 16, 103-110.

- LEA, D.W., 1999. *Trace elements in foraminiferal calcite*. In Barun K. Sen Gupta (ed.), *Modern Foraminifera*, 259–277. Kluwer Academic Publishers (Great Britain).
- MASSARI, F., RIO, D. et al. 2002. *Interplay between tectonics and glacio-eustasy: Pleistocene succession of Crotona Basin, Calabria (Southern Italy)*. Geological Society of America Bulletin 114, pp. 1183-1209.
- MASSARI F., CAPRARO L., RIO D., 2007. *Climatic modulation of timing of systems tract development with respect to sea level changes (Middle Pleistocene of Crotona, Calabria, Southern Italy)*. Journal of Sedimentary Research 77, pp. 461–468.
- MELIÈRES, M.A., MARÉCHAL, C., 2010. *Climate Change: Past, Present and Future*, p. 50.
- METCALFE, B., FELDMEIJER, W., DE VRINGER-PICON, M., BRUMMER, G.-J.A., PEETERS, F.J.C., GANSSSEN, G.M, 2015. *Late Pleistocene glacial–interglacial shell-size–isotope variability in planktonic foraminifera as a function of local hydrography*. Biogeosciences, 12, p. 4781.
- GAT, J.R., MOOK, W.G., MEIJER, A.J., 2001. *Atmospheric water. Environmental isotopes in the hydrological cycle - Principles and applications*, Vol. 2. p. 17.
- PENG, T.H., BROECKER, W.S., FREYER, H.D., TRUMBORE, S., 1983. *A deconvolution of the tree ring based $\delta^{13}C$ record*. Journal of Geophysical Research 88, 3609-3620.
- PIERRE, C., 1999. *The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses*, Mar. Geol., 153, 41–55
- PUJOL, C., VERGNAUD-GRAZZINI, C., 1995. *Distribution patterns of live planktonic foraminifera as related to regional hydrography and productive*

systems of the Mediterranean Sea. Marine Micropaleontology 25, pp. 187–217.

RICHMOND, G.M., 1996. *The INQUA-approved provisional Lower-Middle Pleistocene boundary*. In: TURNER, C. (Ed.), *The Early-Middle Pleistocene in Europe*. Balkema, Rotterdam, pp. 319-326.

RIO, D., CHANNEL, J.E.T., MASSARI, F., POLI, M.S., SGAVETTI, M., D'ALESSANDRO, A., PROSSER, G., 1996. *Reading Pleistocene eustasy in a tectonically active siliciclastic shelf setting (Crotone peninsula, Southern Italy)*, Geology 24, pp. 743-746.

RODA, C., 1964. *Distribuzione e facies dei sedimenti Neogenici del Bacino Crotonese*. Geol. Romana 3, pp. 319-366.

ROHLING, E.J. & DE RIJK, S., 1999. *Holocene climate optimum and last glacial maximum in the Mediterranean: the marine oxygen isotope record*. Marine Geology 153, pp. 60-61.

RUDDIMAN, W. F., 2008. *Earth's climate. Past and future*. Second Edition by W.H. Freeman and Company, New York. Chapter 3, pp. 44-58.

SCARPONI, D., HUNTLEY, W.H., CAPRARO, L., RAFFI, S., 2014. *Stratigraphic paleoecology of the Valle di Manche section (Crotone Basin, Italy): A candidate GSSP of the Middle Pleistocene*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 402, pp. 30–43.

SHAKLETON, N. J., 1967. *Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed*. Nature 215, pp. 15-17.

SHAKLETON, N.J., OPDYKE, N.D., 1976. *Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific Core V28-239, late Pliocene to latest Pleistocene*. Memoirs of the Geological Society of America 145, pp. 449-464.

SHEEPERS, P.J.J., 1994. *Tectonic rotations in the Tyrrhenian arc system during the Quaternary and Late Tertiary*. Geol. Ultraiectina pp. 112, 350.

- STEWART, R.H., 2008. *Introduction to Physical Oceanography*. Texas A & M University, p. 211.
- SWART, P.K., 1983. *Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review*. *Earth-Science Reviews* 19, 51-80.
- THOMPSON P. R., 1976. *Planktonic foraminiferal dissolution and the progress towards a Pleistocene equatorial Pacific transfer function*. *J. foram. Res.*, 6 (3): 208-227.
- VAN DIJK, J.P., OKKES, M., 1991. *Neogene tectonostratigraphy and kinematics of Calabrian basin; implications for the geodynamics of the Central Mediterranean*. *Tectonophysics* 196, pp. 23-60.
- VAN DIJK, J.P., 1992. *Late Neogene fore-arc basin evolution in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); tectonic sequence stratigraphy and dynamic geohistory. With special reference to the geology of Central Calabria*. *Geol. Ultraiectina* 92, p. 288.
- VAN DIJK, J.P., 1994. *Late Neogene kinematics of intra-arc oblique shear zone: The Petilia-Rizzuto Fault zone (Calabrian Arc, Central Mediterranean)*. *Tectonics* 13 (5), pp. 1201-1230.
- VAN DIJK, J.P., SHEEPERS, P.J.J., 1995. *Neotectonic rotations in the Calabrian Arc; implications for a Pliocene-Recent geodynamic scenario for the Central Mediterranean*. *Earth Science Reviews* 39, pp. 207-246.
- VERGNAUD-GRAZZINI, C., RYAN, W.B.F., CITA, M.B., 1977. *Stable isotopic fractionation, climate change and episodic stagnation in the eastern Mediterranean during the late Quaternary*. *Marine Micropaleontology* 2, pp. 353-370.

sito web: <http://species-identification.org>

RINGRAZIAMENTI

I miei ringraziamenti vanno al mio relatore, il Dr. Luca Capraro, e alla mia correlatrice la Dr.ssa Patrizia Ferretti, per la qualità delle conoscenze che mi hanno trasmesso.

Ringrazio sinceramente i Dottori Nereo Preto, Manuel Rigo e la Dott.ssa Claudia Agnini per il preziosissimo aiuto che mi hanno offerto durante la fase più difficile del mio lavoro.

Ringrazio in ultimo, ma non per importanza, il personale tecnico dell'Università di Padova, in particolare il Sig. Stefano Castelli, autore delle foto presenti nella mia tesi.