



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze  
Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**ANALISI GEOCHIMICHE SU MATERIA  
ORGANICA (TOC E  $\delta^{15}\text{N}$ ) ED INDAGINI  
BIOSTRATIGRAFICHE  
DELL'INTERVALLO NORICO-RETICO  
DELLA SEZIONE DI PIGNOLA-  
ABRIOLA, BACINO DI LAGONEGRO,  
POTENZA**

*Relatore: Dr. Manuel Rigo*  
*Correlatori: Dr.ssa Claudia Agnini*  
*Dr. Giuseppe Concheri*

*Laureanda: Mariachiara Zaffani*

ANNO ACCADEMICO 2012/2013



*Allo zio Sergio, per la sua vitalità ed il suo grande spirito,  
alla zia Daniela, per la sua fede infinita e la sua immensa forza,  
a Marco, perché è Marco,  
ad Anna, per la bellezza feroce dei suoi occhi  
e a Gaia, che è la gioia di tutti.*



# Indice

Abstract .....	7
Introduzione.....	9
1 Inquadramento geologico della sezione .....	11
1.1 Inquadramento paleogeografico .....	11
1.2 Paleoclimatologia del Triassico Superiore .....	11
1.3 Il Bacino di Lagonegro .....	12
1.4 La sezione di Pignola-Abriola .....	15
2 Analisi e revisione biostratigrafica della sezione .....	19
2.1 Stato dell'arte della biostratigrafia della sezione di Pignola-Abriola.....	19
2.2 Analisi e revisione biostratigrafica della sezione di Pignola-Abriola ....	22
2.2.1 Note tassonomiche .....	23
2.2.2 Sferule di vetro .....	26
2.2.3 Radiolari .....	27
2.3 Analisi biostratigrafica della sezione di Pignola-Abriola: confronto ed integrazione con i dati di letteratura .....	28
3 Analisi del <i>Total Organic Carbon</i> (TOC).....	33
3.1 Preparazione dei campioni.....	33
3.2 Analizzatore elementare CNS “Vario Macro” .....	35
3.3 Misurazione del carbonio organico totale (TOC): il metodo della muffola (di G. Concheri).....	40
3.3.1 Il metodo standard .....	40
3.3.2 Il metodo della muffola .....	41
3.4 Confronto statistico dei dati del TOC ottenuti con i due metodi.....	43
3.4.1 Valutazione del coefficiente di determinazione $R^2$ .....	45

3.4.2	Calcolo della covarianza $\sigma_{X,Y}$ , della deviazione standard $\sigma^2$ , dell'indice di correlazione di Pearson $\rho_{X,Y}$ e dell'intervallo di confidenza...	48
3.5	Risultati e discussione dei dati.....	53
4	Analisi isotopica del $\delta^{15}\text{N}$ .....	59
4.1	Preparazione dei campioni.....	59
4.2	Risultati e discussione dei dati.....	61
5	Interpretazione del TOC, del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ : una visione d'insieme e possibilità di studio future .....	65
5.1	Analisi del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , risultati e discussione dei dati.....	66
5.2	Interpretazione geochimica della sezione.....	71
	Conclusioni.....	77
	Ringraziamenti .....	79
	Appendice A.....	81
	Appendice B.....	83
	Appendice C.....	85
	Appendice D.....	87
	Bibliografia.....	89
	Sitografia .....	98

## Abstract

The stratigraphic succession of Pignola-Abriola (Southern Apennines, Italy), belonging to the Lagonegro Basin (Western Tethys), was investigated by means of biostratigraphical and geochemical analyses.

On the base of conodont and radiolarian associations, this section is referred to the upper Norian-Rhaetian interval. The new and integrated conodont biostratigraphy improves the previous one: *Misikella hernsteini* has been found in a lower position, in sample PR 13 (24,90 m), *Misikella buseri* has been found in sample FIG 40 (56,60 m) and different specimens of *Zieglericonus* genus have been found in the uppermost part of the section (from sample GNC 100, 55,93 m). Two new species ascribable to *Misikella* genus have been found in the uppermost part of the section and are named *Misikella* sp. A and *Misikella* sp. B. Specimens belonging to *Misikella* sp. A show expanded spear-shaped to drop-shaped basal cavity, posterior cusp, at least five-denticle blade made up of compressed, slightly inclined, equal-size small denticles. They first occur in sample GNC 100 (55,93 m). Forms here ascribed to *Misikella* sp. B show strongly expanded triangular to heart-shaped basal cavity, posterior cusp, very deep V-shaped incision at the posterior end of the blade, four-denticle blade made up of compressed, slightly inclined, equal-size denticles. They first occur in sample FIG 38 (54,20 m). Radiolarians, tiny glass spheres and fangs have also been found along the studied section.

Geochemical analyses on organic matter (*i.e.*, TOC and  $\delta^{15}\text{N}$ ) may indicate anoxic conditions in the Lagonegro Basin at the Norian-Rhaetian boundary. In fact, the TOC and  $\delta^{15}\text{N}$  profiles show the typical signature of an oceanic anoxic event, that is, for instance, relatively high TOC contents. In detail, these proxies are characterized by low values in the lower part of the section, followed by a rising to a maximum, which ended with an interval characterized by lower values but still distinctly above the background conditions. This distinctive trend might be

interpreted as an oxygen minimum zone, which leads to a slowdown of the organic matter oxidation, eventually increasing the burial rate of the organic matter. Within the oxygen minimum zone, nitrogen-fixing cyanobacteria prevail over the planktonic population, leading to the denitrification of marine waters. This mechanism explains the variation observed in the nitrogen isotope profile.

These two profiles, TOC and  $\delta^{15}\text{N}$ , have been compared with  $\delta^{13}\text{C}$  data available from the Pignola-Abriola section, showing a stepped negative excursion, here tentatively attributed to a massive influx of isotopically light carbon into the ocean-atmosphere system, followed by a positive excursion that may be related to an enhanced burial of marine organic matter (likely on a global scale). However, the extent to which the geochemistry of this event reflected the composition of the global ocean is not still completely understood.

For this reason, analysis and comparison with other sections from different basins are necessary.



## Introduzione

L'obiettivo di questa tesi è caratterizzare dal punto di vista geochimico e biostratigrafico la sezione di Pignola-Abriola che appartiene al dominio paleogeografico del Bacino di Lagonegro, attualmente affiorante negli Appennini Meridionali.

La sezione è stata analizzata dal punto di vista biostratigrafico sulla base del contenuto in conodonti e, dove possibile, in radiolari: di ogni campione analizzato verrà fornita una descrizione e classificazione dell'associazione a conodonti presenti accompagnata da un resoconto dell'eventuale ritrovamento di denti di altri organismi e/o di sferule di vetro da probabile impatto meteoritico.

Per quanto riguarda l'analisi geochimica, verranno illustrati, analizzati ed interpretati i dati relativi al contenuto di materia organica (TOC, *Total Organic Carbon*) e la composizione isotopica dell'azoto ( $\delta^{15}\text{N}$ ) della sezione studiata. Questi dati saranno poi confrontati con altri dati geochimici disponibili (*i.e.*,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ).

Saranno illustrati il funzionamento, le applicazioni ed i vantaggi del metodo della muffola proposto dal Dr. G. Concheri, utilizzato in questa tesi e grazie al quale è stato calcolato il valore del TOC dei campioni analizzati; la nuova metodologia sarà confrontata con la procedura standard, che prevede l'utilizzo di acido cloridrico diluito al 10%, allo scopo di evidenziare somiglianze, differenze, vantaggi e difetti delle due preparazioni.

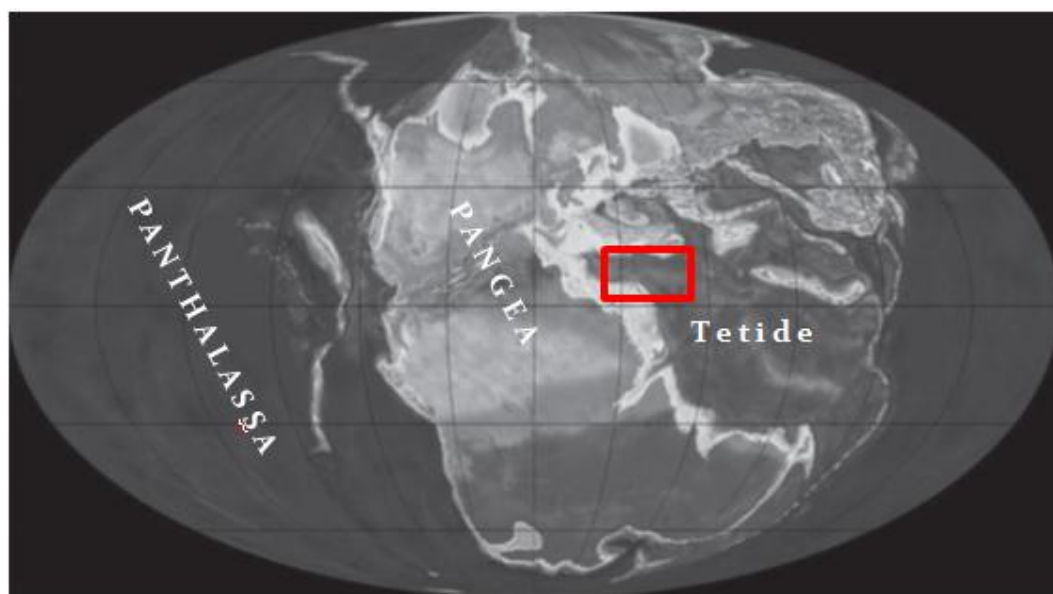
Infine, il *dataset* ottenuto verrà integrato con altri già disponibili in letteratura, allo scopo di interpretare i risultati ottenuti in chiave paleoceanografica, ovvero di mettere in evidenza condizioni geochimiche globali che potrebbero suggerire l'occorrenza di un evento anossico al limite Norico-Retico, se riconosciuto a livello globale.



# 1 Inquadramento geologico della sezione

## 1.1 Inquadramento paleogeografico

La sezione di Pignola-Abriola si colloca nel Bacino di Lagonegro (Figura 1.1), affiorante nell'Appennino Meridionale, in provincia di Potenza. Il Bacino di Lagonegro si formò durante il Permiano Superiore, quando le terre emerse costituivano un unico e grande continente, la Pangea, circondate da un unico e vasto oceano, chiamato Panthalassa (Figura 1.1). Nel margine orientale della Pangea, a latitudini prossime a quelle equatoriali, era presente un golfo profondo, il cosiddetto oceano della Tetide: nel margine occidentale si collocava il Bacino di Lagonegro.



**Figura 1.1** Paleogeografia del Triassico Superiore. Nel riquadro rosso è riportata la posizione del Bacino di Lagonegro. Fonte: modificata da [www.earthscienceworld.org](http://www.earthscienceworld.org)

## 1.2 Paleoclimatologia del Triassico Superiore

Il Triassico è considerato un periodo caratterizzato da un clima tendenzialmente caldo ed arido (e.g., Preto *et al.*, 2010). Fino ad oggi, infatti, non sono state trovate evidenze di una glaciazione permanente ai Poli o in prossimità di essi: le

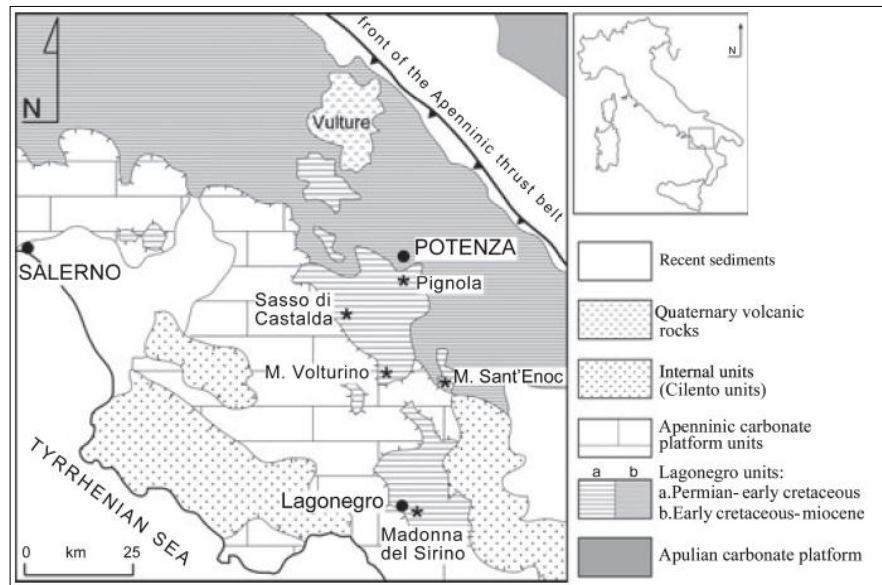
regioni Polari erano apparentemente caratterizzate da un clima umido e temperato (Preto *et al.*, 2010). La circolazione atmosferica era controllata dall'eccezionale distribuzione delle masse continentali, ovvero dalla presenza del supercontinente Pangea. La regione tetidea presentava un clima tipicamente monsonico, caratterizzato da una marcata variabilità stagionale, all'interno di un contesto climatico globale di tipo arido o semiarido (Preto *et al.*, 2010; Rigo *et al.*, 2012).

Durante il Carnico (228,7-216,5 Ma) le condizioni climatiche subirono un cambiamento improvviso, passando da aride a umide. Questa variazione è nota come “*Carnian Pluvial Event*” (Evento Umido Carnico, Simms e Ruffel, 1989), un evento polifasico di breve durata che comportò un aumento delle precipitazioni e l'impostazione di un clima di tipo umido (Roghi *et al.*, 2004; Rigo *et al.*, 2010, 2012). Questo provocò di conseguenza un aumento del *weathering* in continente e della portata solida e liquida dei corsi d'acqua, un aumento dell'*input* fluviale in mare, variazioni oceanografiche (*e.g.*, risalita della CCD) e crisi di diversi biota (Simms e Ruffell, 1989; Rigo *et al.*, 2007, 2012; Preto *et al.*, 2010).

Durante il Carnico superiore il clima sembrò stabilizzarsi, permanendo per il Norico (Preto *et al.*, 2010). Infine, durante il Retico, si assistette ad un deterioramento climatico verso condizioni più umide (Preto *et al.*, 2010).

### **1.3 Il Bacino di Lagonegro**

La successione affiorante nel Bacino di Lagonegro negli Appennini Meridionali (Figura 1.2) ha età comprese tra il Permiano ed il Tortoniano (Miocene). L'ambiente deposizionale è di tipo bacinale, da *shallow-water* a pelagico (Giordano *et al.*, 2010, Rigo *et al.*, 2012).



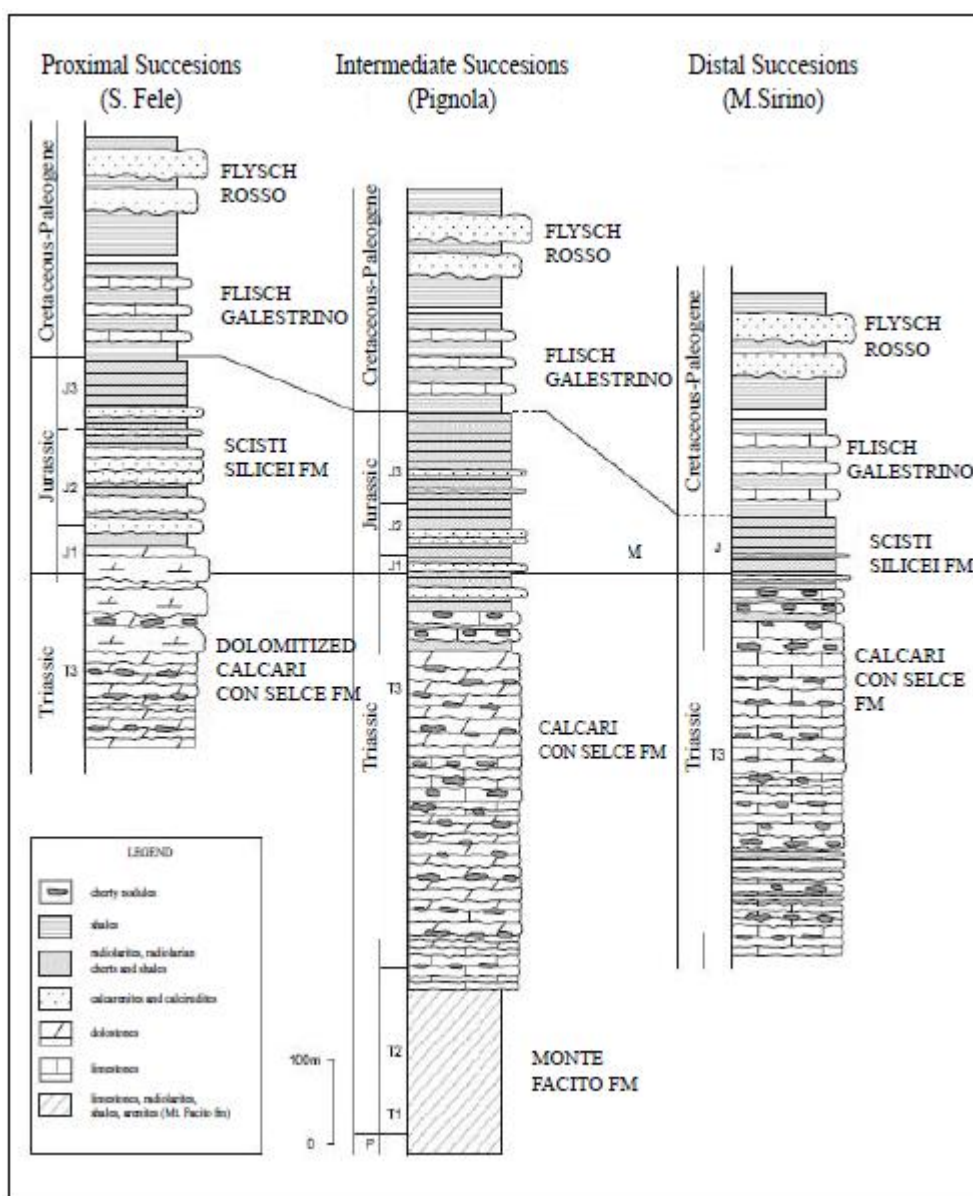
**Figura 1.2** Mappa geologica del Bacino di Lagonegro. Fonte: Giordano *et al.* (2010)

La porzione inferiore della successione è rappresentata dalla “Sequenza Inferiore Lagonegrese” e comprende la Formazione di Monte Facito (Permiano-Ladinico superiore), la Formazione dei Calcari con Selce (Ladinico superiore-Retico), la Formazione degli Scisti Silicei (Retico-Titoniano) ed il Flysch Galestrino (Titoniano-Cretaceo) (*e.g.*, Scandone, 1967; Rigo *et al.*, 2012). Questa sequenza è separata dal basamento cristallino da faglie tipo *detachment* ed è suddivisa in diverse unità tettoniche, originariamente impilate tra le piattaforme carbonatiche Appenninica ed Apula durante l’orogenesi Appenninica, che oggi costituiscono parte della catena Appenninica Meridionale (*e.g.*, Scandone, 1967; Giordano *et al.*, 2010).

Le Formazioni dei Calcari con Selce e degli Scisti Silicei sono costituite rispettivamente da carbonati pelagici e da depositi silicei (*i.e.* selce e radiolariti), ricchi di conodonti, bivalvi pelagici (*e.g.* del genere *Halobia*), radiolari e rari ammonoidi (*e.g.*, Rigo *et al.*, 2012).

Sulla base dei diversi tassi di risedimentazione di calcareniti e calciruditi (provenienti dalle adiacenti piattaforme carbonatiche) presenti nelle Formazioni

dei Calcari con Selce e degli Scisti Silicei, Scandone (1967) descrisse differenti associazioni di facies nel Triassico Superiore e nel Giurassico. La suddivisione proposta da Scandone (1967) permise la differenziazione delle successioni Triassiche e Giurassiche del Bacino di Lagonegro in diverse facies da prossimali a distali (Figura 1.3, Passeri *et al.*, 2005; Giordano *et al.*, 2010).



**Figura 1.3** Successioni stratigrafiche del Bacino di Lagonegro. Fonte: Passeri *et al.* (2005)

Secondo lo schema descritto da Passeri *et al.* (2005), le successioni più prossimali, depositatesi nell'intervallo di tempo che va dal tardo Triassico al Giurassico Inferiore, sono costituite da rocce ascrivibili alla Formazione dei Calcari con Selce.

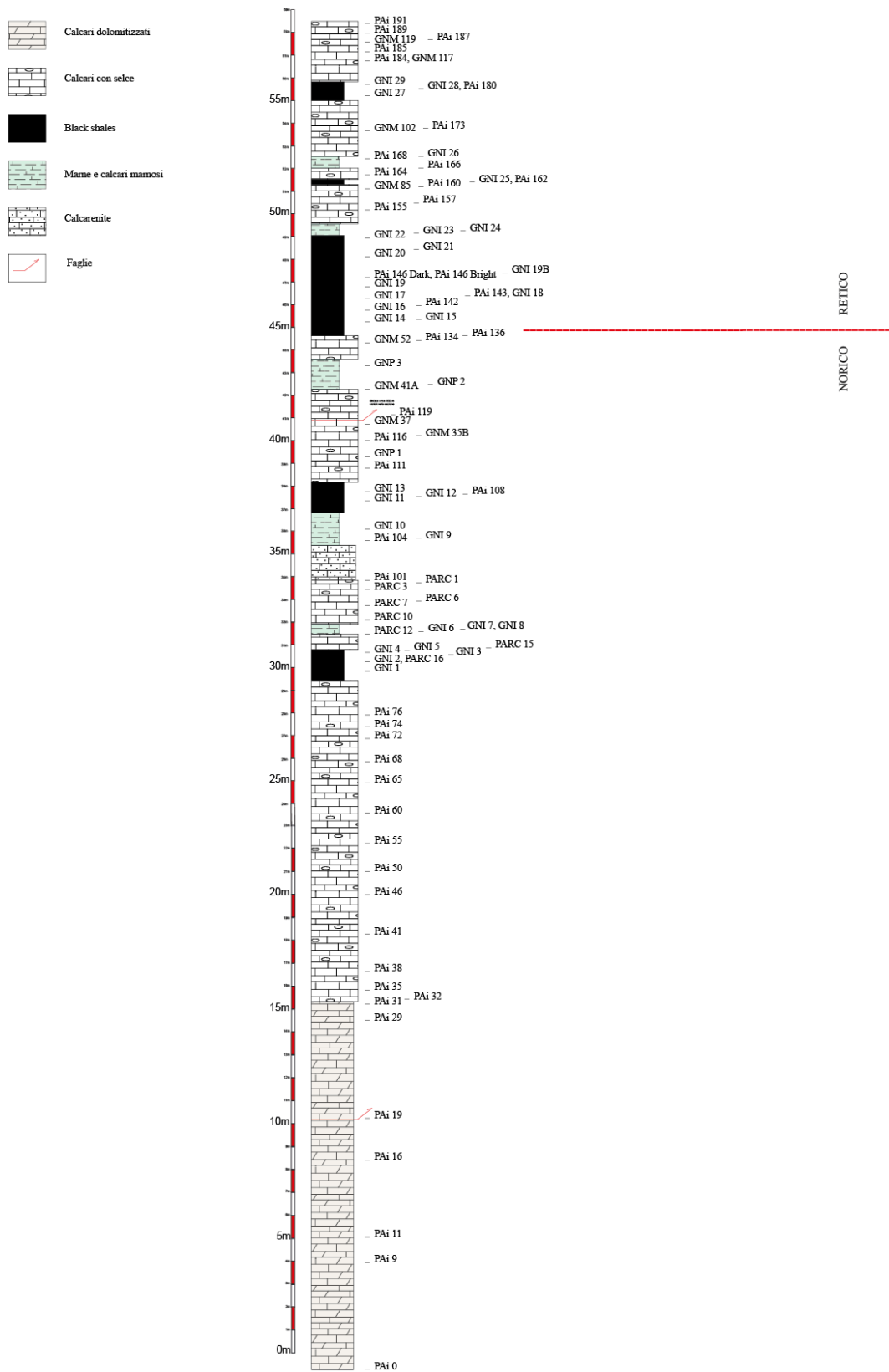
La coeva facies distale, invece, è caratterizzata da successioni che testimoniano la transizione da una sedimentazione prevalentemente carbonatica (Formazione dei Calcari con Selce) ad una deposizione di litologie principalmente silicee (Scisti Silicei). Questa transizione, avvenuta tra Triassico e Giurassico, sembra avere una caratterizzazione diversa nelle diverse aree del Bacino. Vista quindi la difficoltà oggettiva nel posizionare un limite tra le due suddette formazioni, Miconnet (1982) propose di utilizzare il termine “Intervallo di Transizione” per indicare questo articolato passaggio, considerandolo come membro informale della porzione superiore della Formazione dei Calcari con Selce e definito inferiormente da un *litomarker* di ca. 3 m di argille rosse (“Livello Rosso”, Amodeo, 1999; Rigo *et al.*, 2012). Questo “Livello Rosso” è caratterizzato dalla presenza di intercalazioni radiolaritiche rosse nella porzione superiore dei Calcari con Selce, che diventano comuni, abbondanti ed infine ubiquitarie nella sovrastante Formazione degli Scisti Silicei (Amodeo, 1999; Giordano *et al.*, 2010; Rigo *et al.*, 2012).

#### **1.4 La sezione di Pignola-Abriola**

La sezione di Pignola-Abriola (Figura 1.4, Figura 1.5) è costituita dalla parte superiore della Formazione dei Calcari con Selce, dove è documentato il limite Norico-Retico. I primi 15 m della sezione non presentano il livello di argilliti rosse (Livello Rosso) che convenzionalmente marca la base della porzione superiore dei Calcari con Selce, presenta invece sottili livelli di calcari con selce, argilliti e rari livelli di calcareniti bioclastiche (Figura 1.3). Gli strati carbonatici, spesso dolomitizzati, sono classificati come *mudstone*, *wackestone* e *packstone* con radiolari e bivalvi appartenenti al genere *Halobia* (Giordano *et al.*, 2010; Rigo

*et al.*, 2012). Nella porzione centrale e sommitale della sezione sono presenti delle alternanze di argilliti grigio scure, sottili livelli di calcari (spesso silicizzati) e di selce nera. Questa porzione copre uno spessore di circa 37 m e rappresenta la parte superiore della Formazione dei Calcari con Selce, testimoniando una progressiva diminuzione del contenuto carbonatico ed un aumento degli *shale* e della selce nera (Amodeo, 1999; Giordano *et al.*, 2010). Lungo tutta la successione sono presenti banchi calcarenitici per lo più di spessore centimetrico, eccetto per un bancone calcarenitico molto prominente spesso circa 170 cm (Bazzucchi *et al.*, 2005; Giordano *et al.*, 2010).





**Figura 1.4** Sezione stratigrafica semplificata di Pignola-Abriola (Bacino di Lagonegro).



**Figura 1.5** In alto: Panoramica della sezione di Pignola-Abriola dal m 43,50 al m 50 circa. La linea rossa tratteggiata indica la posizione del limite Norico-Retico. Al centro: Dettaglio della calcarenite (ca. 33 m). In basso: Dettaglio dei calcari dolomitizzati (ca. 14 m). Fonte: cortesia del Dr. Maron.

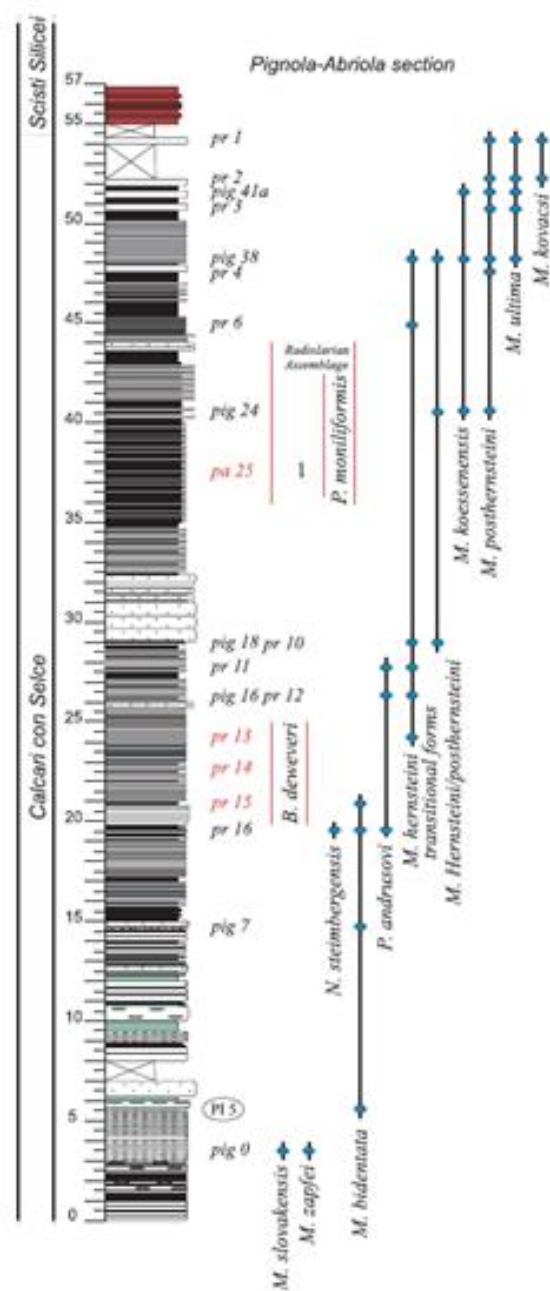
## 2 Analisi e revisione biostratigrafica della sezione

### 2.1 Stato dell'arte della biostratigrafia della sezione di Pignola-Abriola

La sezione di Pignola-Abriola è stata descritta dal punto di vista biostratigrafico da diversi Autori (e.g., Miconnet, 1982; Amodeo, 1999; Bazzucchi *et al.*, 2005; Rigo *et al.*, 2005; Giordano *et al.*, 2010), sulla base di associazioni a conodonti e radiolari (spesso piritizzati). Si riporta di seguito un sunto delle precedenti analisi biostratigrafiche effettuate nella sezione di Pignola-Abriola.

Alla base della sezione, il campione PIG 0 (2 m) è caratterizzato dalla presenza di *Mockina zapfei* (*Epigondolella postera* Bazzucchi *et al.*, 2005) e *Mockina slovakensis*. La specie *Mockina bidentata* appare 2,5 m dalla base della sezione (campione PI 5). Le specie *Mockina bidentata*, *Norigondolella steinbergensis* e *Parvigondolella andrusovi* sono presenti nel campione PR 16 (18,60 m). Il conodonte *Misikella hernsteini* appare per la prima volta nel campione PR 13 (24,90 m). I campioni PIG 16 (27,15 m), PR 12 (27,20 m) e PR 11 (27,90 m) contengono *P. andrusovi*. A 40 m dalla base della sezione, nel campione PIG 24, *Misikella posthernsteini* compare con *Misikella koessenensis*. Il campione PIG 38 (54,20 m) fornisce una ricca associazione di conodonti, tra i quali *M. koessenensis*, *M. posthernsteini* e la prima apparizione di *Misikella ultima*. Il campione PR 3 (56,57 m) e PIG 41A (57,05 m) contengono *M. posthernsteini* e *M. ultima*, assieme a *M. koessenensis* solamente nel campione PIG 41A. Gli ultimi due campioni (PR 2, 58,80 m e PR 1, 60,40 m) contengono *M. posthernsteini*, *M. ultima* e *Misikella kovacsi* (Giordano *et al.*, 2010) (Figura 2.1).

Il CAI (*Colour Alteration Index*) dei conodonti è pari a 1,5 (Epstein *et al.*, 1977; Amodeo, 1999; Di Leo *et al.*, 2003; Bazzucchi *et al.*, 2005; Giordano *et al.*, 2010).



**Figura 2.1** Stato dell'arte della distribuzione stratigrafica dei conodonti della sezione di Pignola-Abriola. Fonte: Giordano *et al.* (2010).

I radiolari raccolti sono per la maggior parte piritizzati e mostrano una buona preservazione. Il campione PR 14 (22,86 m) mostra una ricca associazione a radiolari, comprendente *Citriduma* sp. cf. *Citriduma* sp. A *sensu* Carter (1993), *Betraccium deweveri*, *Ayrtonius elizabethae*, *Lysemela* sp. cf. *Lysemela olbia*,

*Praemesotaturnalis gracilis*, *Livarella valida*, *Livarella* sp. 11 *sensu* Carter (1993), *Globolaxtorum* sp. cf. *Globolaxtorum hullae* e *Tetraporobrachia* sp. aff. *Tetraporobrachia composita* appartenenti alla Zona di Associazione *B. deweveri* di età tardo Norica (Giordano *et al.*, 2010). Nel campione PR 15 (20,33 m) sono stati rinvenuti solamente alcuni esemplari di *A. elizabethae*, *Lysemela* sp. cf. *L. olbia* e *L. valida*. Nel campione PR 13 (24,90 m), invece, sono stati ritrovati *Citriduma* sp. aff. *C. sp. A sensu* Carter (1993) ed *A. elizabethae* (Giordano *et al.*, 2010). A 38 m dalla base della sezione (campione PA 25), Bazzucchi *et al.* (2005) descrivono un'associazione a radiolari francamente retica che include *Fontinella primitiva*, *Globolaxtorum* sp. cf. *Globolaxtorum hullae* e *Praemesosaturnalis* sp. cf. *Praemesosaturnalis sandspitensis*. La presenza di questi *taxa* caratterizza la Zona *P. moniliformis*, associazione 1, di età Retico Inferiore (Carter, 1993) (Tabella 2.1).

Samples Taxa	Pignola-Abriola section			
	pr15	pr14	pr13	pa25
<i>Betraccium deweveri</i>		●		
<i>Betraccium</i> sp. aff. <i>B. deweveri</i>				
<i>Citriduma</i> sp. A, <i>sensu</i> Carter (1993)			●	
<i>Citriduma</i> sp. cf. <i>C. sp. A</i> , <i>sensu</i> Carter (1993)		●		
<i>Betraccium maclearni</i>				
<i>Ayrtonius elizabethae</i>	●	●	●	
<i>Lysemelas</i> sp. cf. <i>L. olbia</i>	●	●		
<i>Praemesotaturnalis gracilis</i>		●		
<i>Livarella</i> sp. 11, <i>sensu</i> Carter (1993)		●		
<i>Tetraporobrachia</i> sp. aff. <i>T. composita</i>		●		
<i>Globolaxtorum</i> sp. cf. <i>G. hullae</i>		●		
<i>Livarella valida</i>	●	●		
<i>Fontinella primitiva</i>				●
<i>Praemesosaturnalis</i> sp. cf. <i>P. sandspitensis</i>				●

**Tabella 2.1** Occorrenza dei radiolari della sezione di Pignola-Abriola. Fonte: Giordano *et al.* (2010).

## **2.2 Analisi e revisione biostratigrafica della sezione di Pignola-Abriola**

Al fine di caratterizzare con maggiore dettaglio i dati biostratigrafici finora disponibili per la sezione di Pignola-Abriola, è stato analizzato il contenuto microfossilifero di alcuni campioni raccolti lungo la sezione che vengono di seguito riportati in ordine stratigrafico inverso: PR 2, GNC 102, GNC 101, GNC 100, GNC 22, GNC 20, GNC 17, GNC 15, GNC 13, GNC 10, GNC 9, GNC 7, GNC 6, GNC 5, GNC 3, GNC 1. Inoltre è stata effettuata una revisione tassonomica di ventisette residui provenienti dalla sezione di Pignola-Abriola, facenti parte della collezione di conodonti del Dipartimento di Geologia dell'Università degli Studi di Padova (in ordine stratigrafico inverso: PR 1, PR 3, FIG 41A, FIG 41, PR 4, FIG 40, FIG 38, FIG 37, PR 6, GNC 21, FIG 24, GNC 16, GNC 14, FIG 19, PR 10, FIG 18, PAR 3, PAR 2, PR 11, PAR 1, PR 12, FIG 16, PR 13, FIG 15, PR 16, FIG 7, FIG 0).

In Tabella 2.2 sono riportati il numero di conodonti per specie (fatta eccezione per i ramiformi, dei quali è stata semplicemente riportata la presenza in quanto non particolarmente significativi dal punto di vista biostratigrafico), la presenza di conodonti frammentati, radiolari, sferule di vetro e denti di altri organismi. Per “conodonti frammentati” si intendono quei conodonti il cui cattivo stato di preservazione non ne permette una determinazione affidabile.

I *taxa* riconosciuti nei campioni della sezione di Pignola-Abriola sono i seguenti: *Mockina bidentata*, *Mockina zapfei*, *Mockina slovakensis*, *Misikella hernsteini*, *Misikella posthernsteini*, *Misikella koessenensis*, *Misikella ultima*, *Misikella buseri*, *Misikella kovacsi*, *Parvigondolella lata*, *Parvigondolella andrusovi*, *Parvigondolella* sp., *Norigondolella steinbergensis*, esemplari appartenenti al *taxa* *Zieglericonus*. Le distribuzioni dei *taxa* osservati sono riportate in Figura 2.3 e descritte nel paragrafo 2.3.

In particolare, in alcuni campioni (in ordine stratigrafico inverso: PR 1, PR 2, FIG 41A, GNC 100, FIG 40, FIG 38) sono stati rinvenuti alcuni esemplari di

conodonti chiaramente ascrivibili al genere *Misikella*, ma con caratteristiche peculiari non attribuibili a nessuna delle specie già descritte in letteratura. Per questa ragione sono state identificate con nomenclatura aperta specie *Misikella* sp. A e *Misikella* sp. B (vedasi sottoparagrafo 2.2.1).

### **2.2.1 Note tassonomiche**

#### **Paleontologia sistematica**

#### **Genus *Misikella* Kozur e Mock, 1974**

#### ***Misikella* sp. A sp. nov.**

**Tavola, figure** (per motivi tecnici non ancora disponibili)

**Descrizione.** *Misikella* sp. A è contraddistinta da una cavità basale allargata di forma lanceolata o gocciforme. La cuspidi si colloca in posizione terminale e la lama è costituita da cinque o più dentini triangolari piuttosto piatti, tutti circa delle stesse dimensioni, anche se talora la cuspidi appare leggermente più grande. I denti appaiono leggermente ricurvi verso la parte posteriore, specialmente i denti che si trovano nella porzione retrostante. Il conodonte possiede generalmente un'altezza comparabile alla sua lunghezza, anche se talvolta la sua lunghezza è leggermente superiore all'altezza.

**Differenziazione.** *Misikella* sp. A presenta un numero maggiore di denti rispetto a *Misikella hernsteini*. Inoltre *Misikella* sp. A possiede denti eventualmente ricurvi solamente nella porzione posteriore della lama, mentre *Misikella hernsteini* è caratterizzata da denti chiaramente ricurvi posteriormente. *Misikella* sp. A si differenzia da *Misikella koessenensis* nell'avere i denti molto simili per dimensione e una cuspidi posta in posizione terminale. *Misikella* sp. A si differenzia da *Misikella* sp. B nel possedere un numero maggiore di denti, solitamente più sottili e piatti, e cavità basale molto meno allargata.

**Olotipo.** Da definire.

**Paratipo.** Da definire.

**Località tipo.** Sezione di Pignola-Abriola, Bacino di Lagonegro, Potenza (Italia).

**Distribuzione stratigrafica.** *Misikella* sp. A è presente dal campione GNC 100 (55,93 m), entro la Zona *Misikella posthernsteini sensu* Kozur e Mock, 1991. Lungo la sezione sono stati ritrovati 52 esemplari: 2 esemplari nel campione GNC 100, 5 esemplari in PIG 41A (57,05 m), 7 esemplari in PR 3 (56,57 m), 37 esemplari in PR 2 (58,80 m), 1 esemplare in PR 1 (60,40 m) (Tabella 2.2). *Misikella* sp. A ha quindi una distribuzione stratigrafica che va dalla Zona *Misikella posthernsteini* alla Zona *Misikella ultima*, di età retica. Ad oggi *Misikella* sp. A non risulta essere stata descritta in sezioni localizzate al di fuori del Bacino di Lagonegro.

#### **Genus *Misikella* Kozur e Mock, 1974**

##### ***Misikella* sp. B sp. nov.**

**Tavola, figure** (per motivi tecnici non ancora disponibili)

**Descrizione.** *Misikella* sp. B è caratterizzata da una cavità basale allargata spiccatamente triangolare fino a cuoriforme. È presente un'incisione a forma di V nella porzione posteriore. La cuspidè è in posizione terminale e la lama è costituita da quattro denti, raramente cinque. I denti sono tutti circa della stessa dimensione, sono spessi, di forma trapezoidale e leggermente ricurvi verso l'indietro. Non presenta altre ornamentazioni. La sua altezza è superiore alla sua lunghezza.

**Differenziazione.** *Misikella* sp. B si differenzia da *Misikella posthernsteini* nel possedere un numero superiore di denti che hanno forma trapezoidale. *Misikella*



sp. B si differenzia da *Misikella ultima* nel possedere più denti, tutti delle stesse dimensioni, e una cuspidale terminale.

**Olotipo.** Da definire.

**Paratipo.** Da definire.

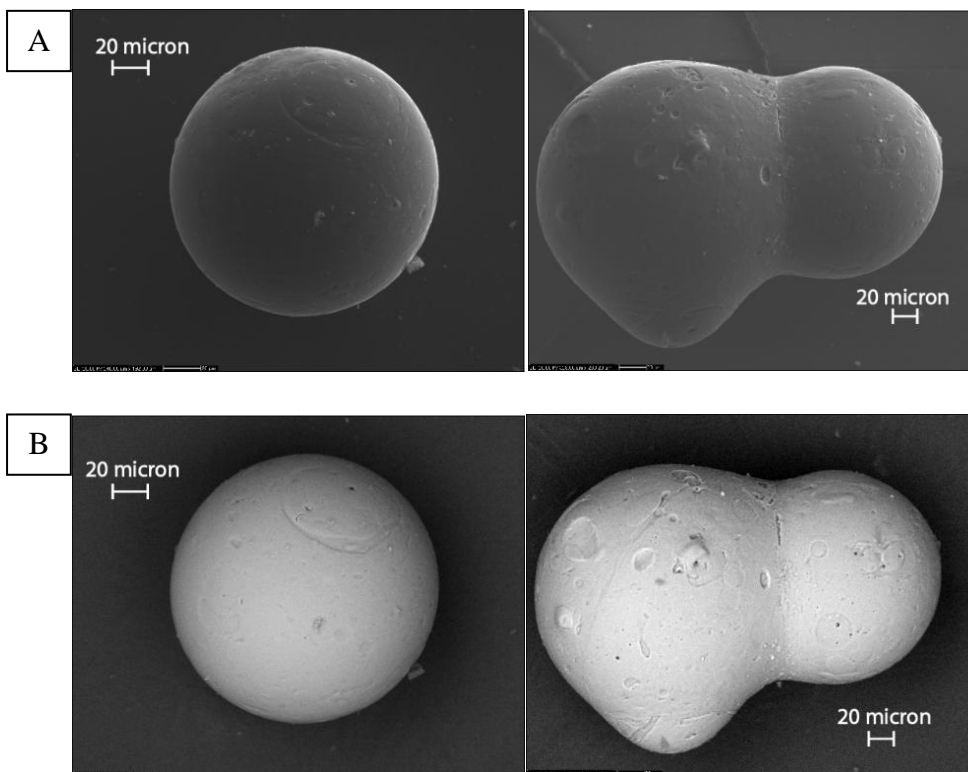
**Località tipo.** Sezione di Pignola-Abriola, Bacino di Lagonegro, Potenza (Italia).

**Distribuzione stratigrafica.** *Misikella* sp. B compare nel campione PIG 38 (54,20 m), entro la Zona *Misikella posthernsteini sensu* Kozur e Mock, 1991. In totale nella sezione sono stati ritrovati 28 esemplari: 5 esemplari nel campione PIG 38, 7 esemplari in PIG 40 (56,60 m), 15 esemplari in PIG 41A (57,05 m), 1 esemplare in PR 1 (60,40 m) (Tabella 2.2). *Misikella* sp. B ha quindi una distribuzione stratigrafica che va dalla Zona *Misikella posthernsteini* alla Zona *Misikella ultima*, di età retica. Ad oggi *Misikella* sp. B non risulta essere stata descritta in sezioni localizzate al di fuori del Bacino di Lagonegro.

Entrambe le specie compaiono nella parte superiore della sezione e sono quindi di età retica. Si rendono necessari studi più approfonditi per capire la filogenesi di queste due nuove specie.

### 2.2.2 Sferule di vetro

La presenza di sferule di vetro ritrovate in alcuni campioni (Tabella 2.2, Figura 2.3) potrebbe essere indicativa di fenomeni di impatto meteoritico. Queste sferule (Figura 2.2) si formano solitamente per raffreddamento istantaneo della roccia impattata: al momento dell'impatto, infatti, l'elevato attrito induce una fusione istantanea della roccia, la quale, sottoforma di fuso, viene eiettata a causa dell'elevata forza di impatto. Il raffreddamento è anch'esso circa istantaneo. Questi meccanismi sono quindi in grado di spiegare la formazione di queste sferule di vetro che presentano composizione molto simile a quella della roccia impattata (Melosh, 1989; Spaudis, 1993; Drobne, 1996; French, 1998; Cowen, 2000).



**Figura 2.2** Immagini al SEM delle sferule di vetro. A: immagine in elettroni secondari (SE). B: immagini in elettroni retrodiffusi (BSE).

Se questa ipotesi fosse confermata, le sferule di vetro ritrovate nella sezione di Pignola-Abriola potrebbero testimoniare un lungo intervallo, a partire da ca. 32 m fino al tetto della sezione (Norico superiore-Retico), caratterizzato da fenomeni di impatto meteoritico.

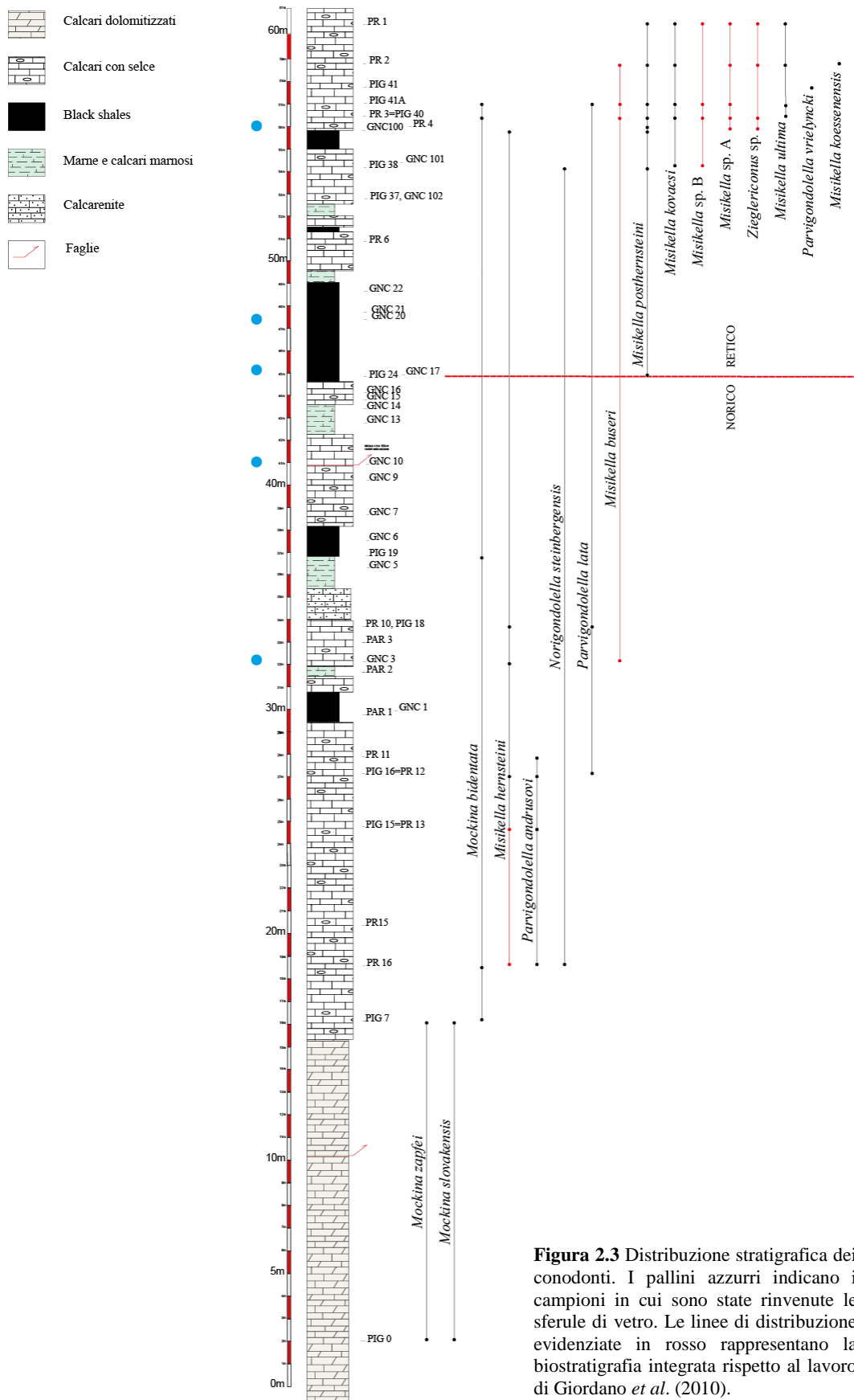
Si rende necessaria l'analisi chimica di queste sferule di vetro per ricavarne la composizione e capirne l'origine.

### **2.2.3 Radiolari**

I radiolari isolati sono stati spediti alla Dr.ssa Angela Bertinelli del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Perugia per il loro riconoscimento e classificazione. Al momento i dati non sono ancora disponibili.

### **2.3 Analisi biostratigrafica della sezione di Pignola- Abriola: confronto ed integrazione con i dati di letteratura**

La biostratigrafia a conodonti ottenuta analizzando i nuovi campioni e revisionando la collezione del Dipartimento ha permesso di migliorare quella proposta da Giordano *et al.* (2010). È stata confermata la presenza di *M. zapfei* e *M. slovakensis* alla base della sezione (campione FIG 0, 2 m). La distribuzione di queste due specie è limitata alla porzione basale della successione (campioni FIG 0 e FIG 7, 16,07 m). La specie *M. bidentata* è presente virtualmente lungo tutta la successione, dal campione FIG 7 fino al campione FIG 41A (57,05 m). Un unico esemplare ben rappresentativo di *Misikella hernsteini* è stato osservato nel campione PR 16 (27,15 m): questo ritrovamento ha consentito di spostare la prima comparsa di *M. hernsteini* di ca. 6 m rispetto al dato proposto da Giordano *et al.* (2010). *Parvigondolella andrusovi* è presente dal campione PR 16 e scompare al PR 11 (27,90 m), pertanto la sua distribuzione sembra limitata alla porzione basale della sezione. In FIG 24 (40 m) si conferma la comparsa di *M. koessenensis*. La prima comparsa di *M. posthernsteini* si colloca in FIG 24, in accordo con Giordano *et al.* (2010). Questa specie è particolarmente abbondante nel campione PR 2 (58,80 m) assieme a *Misikella* sp. A. Nel campione FIG 38 (54,20 m) si conferma la comparsa di *Misikella ultima*. Nel campione FIG 38 compaiono *M. kovacsi* e *Misikella* sp. B. *Misikella buseri*, non citata in Giordano *et al.* (2010), compare nel campione FIG 40 (56,60 m). Sono stati trovati diversi esemplari appartenenti al genere *Zieglericonus* concentrati soprattutto nella porzione superiore della successione, a partire dal campione GNC 100 (55,93 m).



**Figura 2.3** Distribuzione stratigrafica dei conodonti. I pallini azzurri indicano i campioni in cui sono state rinvenute le sferule di vetro. Le linee di distribuzione evidenziate in rosso rappresentano la biostratigrafia integrata rispetto al lavoro di Giordano *et al.* (2010).

**Tabella 2.2** Distribuzione dei microfossili e delle sferule di vetro ritrovati. Per ogni specie o genere di conodonte è riportato il numero di esemplari rinvenuti (fatta eccezione per i ramiformi, dei quali è stata semplicemente riportata la presenza in quanto non particolarmente significativi dal punto di vista biostratigrafico). Con X si segnala la presenza di conodonti frammentati, radiolari, sferule di vetro e denti di altri organismi. Per “Conodonti frammentati” si intendono quei conodonti il cui stato di preservazione non ne permette il riconoscimento. I campioni contrassegnati con l’asterisco sono quelli analizzati in questo lavoro, quelli non contrassegnati sono quelli revisionati. Le righe colorate in azzurro contraddistinguono i campioni sterili. È stata confermata la presenza di *M. zapfei* e *M. slovakensis* alla base della sezione (campione FIG 0, 2 m). La distribuzione di queste due specie è limitata alla porzione basale della successione (campioni FIG 0 e FIG 7, 16,07 m). La specie *M. bidentata* è presente virtualmente lungo tutta la successione, dal campione FIG 7 fino al campione FIG 41A (57,05 m). Un unico esemplare ben rappresentativo di *Misikella hernsteini* è stato osservato nel campione PR 16 (27,15 m): questo ritrovamento ha consentito di spostare la prima comparsa di *M. hernsteini* di ca. 6 m rispetto al dato proposto da Giordano *et al.* (2010). *Parvigondolella andrusovi* è presente dal campione PR 16 e scompare al PR 11 (27,90 m), pertanto la sua distribuzione sembra limitata alla porzione basale della sezione. In FIG 24 (40 m) si conferma la comparsa di *M. koessenensis*. La prima comparsa di *M. posthernsteini* si colloca in FIG 24, in accordo con Giordano *et al.* (2010). Questa specie è particolarmente abbondante nel campione PR 2 (58,80 m) assieme a *Misikella* sp. A. Nel campione FIG 38 (54,20 m) si conferma la comparsa di *Misikella ultima*. Nel campione FIG 38 compaiono *M. kovacsi* e *Misikella* sp. B. *Misikella buseri*, non citata in Giordano *et al.* (2010), compare nel campione FIG 40 (56,60 m). Sono stati trovati diversi esemplari appartenenti al genere *Zieglericonus* concentrati soprattutto nella porzione superiore della successione, a partire dal campione GNC 100 (55,93 m).

Tabella 2.2

Sample	<i>Mockina bidentata</i>	<i>Mockina zapfei</i>	<i>Mockina slovakensis</i>	<i>Misikella hernsteini</i>	<i>Misikella posthernsteini</i>	<i>Misikella koessenensis</i>	<i>Misikella ultima</i>	<i>Misikella buseri</i>	<i>Misikella kovacs</i>	<i>Misikella sp. A</i>	<i>Misikella sp. B</i>	<i>Parvigondolella lata</i>	<i>Parvigondolella andrusovi</i>	<i>Parvigondolella vrielyncki</i>	<i>Parvigondolella sp.</i>	<i>Norigondolella steinbergensis</i>	<i>Zieglericonus spp.</i>	Ramiformi	Conodonti frammentati	Radiolari	Sferule	Denti
PR 1				2					1	1	1					2	X					
PR 2				27	1	2	5	1	37							1	X	2	X	X	X	X
PIG 41														1						X		
PIG 41A	1			17		2	3	1	5	15	1						X	11	X			X
PIG 40	2			10		9	1	2		7							X	4	X			
PR 3				6						7							1					
PR 4				1																		
GNC 100*			2	1						2							1	X		X	X	X
GNC 101*																				X		
PIG 38				6				3		5						1	X	4	X			X
GNC 102*																						X
PIG 37																			1	X		
PR 6																				X		
GNC 22*																						
GNC 21																				X		
GNC 20*																		X			X	
GNC 17*																				X	X	X
PIG 24				1																X		
GNC 16																				X		
GNC 15*																				X		
GNC 14																		X				X
GNC 13*																						
GNC 10*																					X	
GNC 9*																						
GNC 7*																						
GNC 6*																						
PIG 19	1																			X		X
GNC 5*																						
PR 10			2								2											X
PIG 18											1										X	
PAR 3																		X		X		
GNC 3*			5				1											X		X	X	X
PAR 2																		X		X		
GNC 1*																		X		X		
PAR 1																		X		X		
PR 11													1					X				
PR 12				12								5	42		6			X		X		X
PIG 16				1														X		X		X
PR 13													1					X				
PIG 15																		X		X		X
PR 15																				X		
PR 16	4			1									3		2			X	4	X		
PIG 7	1	1	4															X	3	X		
PIG 0		1	1																	X		





## 3 Analisi del *Total Organic Carbon* (TOC)

### 3.1 Preparazione dei campioni

I campioni sono stati selezionati statisticamente in modo da coprire l'intera estensione della sezione (ca. 60 m), con una risoluzione media di circa 15 cm. Il numero totale di campioni selezionati per le analisi del TOC è pari a 95, l'elenco è riportato in Tabella A, Appendice A.

Per ogni campione di roccia sono stati ricavati circa 300 mg di polvere. La polvere è stata ottenuta tramite macinazione al mortaio (Figura 3.1) oppure per perforazione con minidriller, fino ad ottenere una granulometria estremamente fine ed impalpabile (*face powder like*). La selezione della porzione di campione da analizzare è stata effettuata in modo che fosse rappresentativa dell'interno della roccia, evitando quindi la campionatura lungo tracce di bioturbazione, piani di alterazione della roccia o vene di calcite. I campioni così preparati sono stati poi essiccati in forno a circa 30°C per una notte, in modo da rimuovere l'eventuale umidità presente nel materiale.



**Figura 3.1** A sinistra: strumenti per la macinazione dei campioni di roccia: spatolina, mortaio con pestello, provetta, campione di roccia. A destra: i campioni polverizzati.

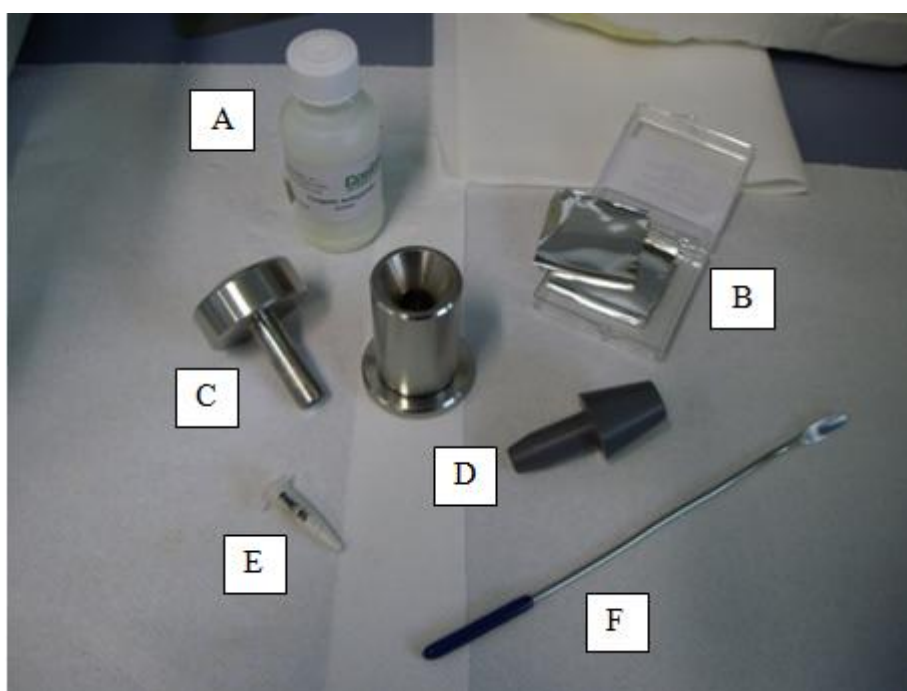
La polvere così ottenuta è stata utilizzata per la preparazione di tre diversi sub-campioni:

1. ca. 100 mg di polvere sono stati destinati alla misurazione del carbonio totale ( $C_{tot}$ ) tramite analizzatore elementare CNS;
2. ca. 100 mg di polvere sono stati passati in muffola per eliminare il carbonio organico dal campione e successivamente analizzati al CNS per stimare il carbonio inorganico ( $C_{inorg}$ );
3. ca. 100 mg di polvere sono stati trattati con acido cloridrico diluito al 10% per eliminare il carbonio inorganico dal campione e successivamente analizzati al CNS per valutare il contenuto in carbonio organico totale (TOC, *Total Organic Carbon*).

L'analisi al CNS richiede la preparazione di campioni polverizzati in capsula: a questo scopo sono stati creati dei piccoli involucri avvolgendo dei foglietti di stagno (per la misurazione del carbonio totale  $C_{tot}$ ) o di argento (per la stima del carbonio inorganico  $C_{inorg}$  e del carbonio organico totale TOC) attorno ad un oggetto di plastica di forma cilindrica, simile ad un tappo di una bottiglia di spumante (Figura 3.2). In questo modo si ottengono dei «vascelli» all'interno dei quali è possibile versare la polvere. Ogni campione è stato pesato su una bilancia di alta precisione, con risoluzione pari al centesimo di milligrammo. A questo punto è stata aggiunta alla polvere una quantità di triossido di tungsteno ( $WO_3$ ) pari alla metà del peso del preparato, quindi ca. 50 mg. Questa sostanza ha la funzione di impedire che i metalli alcalini e alcalino terrosi presenti nel campione possano reagire con il tubo di combustione in quarzo causandone la distruzione; essa, inoltre, impedisce la formazione di solfati alcalini che sono difficili da bruciare. Una volta preparata, la capsula viene chiusa mediante torsione delle estremità del foglio di stagno o di argento ed inserita in una camera in cui l'aria viene espulsa tramite pressione manuale, esercitata su di un piccolo pistone (Figura 3.3, C). In questo modo sono state ottenute le compresse di tutti i campioni da analizzare.



**Figura 3.2** A sinistra: stampino di plastica per la creazione dei vascelli a partire dai foglietti di stagno o di argento. A destra: vascellini.



**Figura 3.3** Strumenti per la preparazione dei campioni polverizzati in capsula: A) anidride di tungsteno, B) foglietti di stagno, C) pistone, D) stampino di plastica, E) campione in polvere, F) spatolina.

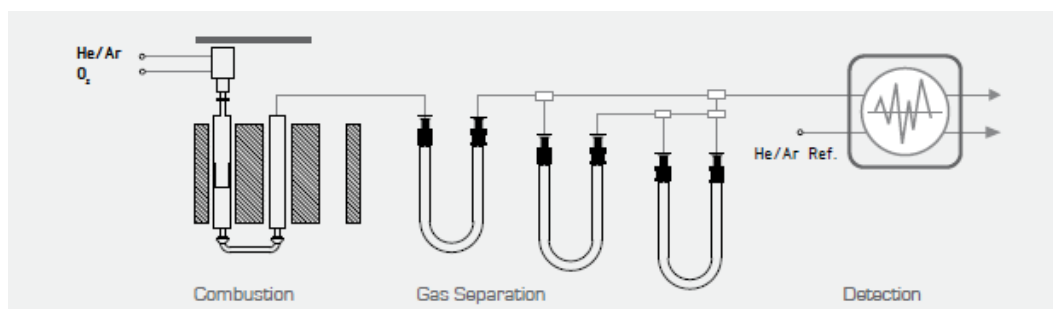
### **3.2 Analizzatore elementare CNS “Vario Macro”**

Il modello dell’analizzatore elementare utilizzato è “Vario MACRO” prodotto dalla ditta Elementar. Questo strumento è completamente automatico e permette

una rapida analisi quantitativa del contenuto di carbonio, azoto e zolfo (CNS) in materiali di diversa natura (solidi o liquidi).

Il principio di funzionamento si basa sul metodo Dumas (1831), che prevede una completa e istantanea ossidazione (*flash combustion*) del campione con conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi.

Il campione deve essere opportunamente omogeneizzato (ad esempio, come nel nostro caso, previa polverizzazione) e pesato; al campione così preparato viene aggiunto un'agente ossidante (triossido di tungsteno) ed il tutto viene quindi inserito in capsule di metallo (vedasi paragrafo 3.1). Le capsule vengono trattate in modo tale da eliminare l'aria eventualmente presente all'interno e successivamente inserite nello strumento tramite l'apposito inseritore automatico.



**Figura 3.4** Schema del funzionamento dell'analizzatore elementare "Vario Macro" Elementar. *Combustion*: camera di combustione, dove avviene la *flash combustion*; *Gas Separation*: tubi di reazione, dove il campione allo stato gassoso reagisce con delle sostanze che permettono la riduzione o l'ossidazione degli elementi misurati dallo spettrometro; *Detection*: detector che permettono la valutazione quantitativa degli elementi chimici (CNS). Fonte: [www.elementar.de](http://www.elementar.de)

Lo strumento è costituito da (Figura 3.4):

- 1) una camera di combustione, dove avviene la *flash combustion*;
- 2) due tubi di reazione, dove il campione allo stato gassoso reagisce con delle sostanze che permettono la riduzione o l'ossidazione degli elementi misurati dallo spettrometro;

- 3) due colonne che intrappolano selettivamente e reversibilmente  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ ;
- 4) un rivelatore a conducibilità termica (TCD) che permette la valutazione quantitativa degli elementi chimici (CNS).

La compressa passa automaticamente dall'inseritore alla camera di combustione, dove avviene la *flash combustion*, ovvero la combustione istantanea del campione: l'elevata temperatura raggiunta (ca.  $1150^\circ$ ) e la presenza di ossigeno ( $\text{O}_2$ ) determinano l'incenerimento istantaneo del materiale.

I prodotti che si originano dalla combustione sono dunque composti gassosi costituiti da carbonio ed ossigeno ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ) e solfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Queste sostanze vengono veicolate nei diversi tubi di reazione tramite un flusso di elio ( $\text{He}$ ), che funge da *gas carrier*, fino al detector.

Il primo tubo attraversato dal flusso di materiale è quello di *riduzione*, contenente rame ( $\text{Cu}$ ) allo stato ridotto e lana d'argento, dove nitrati ( $\text{NO}_3^-$ ) e solfati ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) vengono quantitativamente ridotti ad azoto ( $\text{N}_2$ ) e biossido di zolfo (ossido solforoso,  $\text{SO}_2$ ). L'ossigeno in eccesso si lega al rame ridotto, mentre la lana d'argento consente la rimozione dei composti volatili alogenati.

L'umidità ( $\text{H}_2\text{O}$ ) presente nel flusso viene rimossa facendola reagire col *Sicapent* (pentossido di difosforo,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), un composto industriale altamente igroscopico.

Il flusso di materiale attraversa ora il primo tubo di reazione, quello di *post-combustione*, contenente ossido di rame ( $\text{CuO}$ ) e platino ( $\text{Pt}$ ), il quale funge da catalizzatore della reazione. Qui i composti carbonici non completamente ossidati (*i.e.*  $\text{CO}$ ) vengono ossidati a biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

A questo punto si rende necessario l'isolamento di azoto ( $\text{N}_2$ ), biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ) e biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ), garantendo al detector a conducibilità termica non selettivo la possibilità di quantificare i gas separatamente.

Il biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ) ed il biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) vengono bloccati per adsorbimento a livello di specifiche colonne riscaldabili. In questo modo l'azoto

(N<sub>2</sub>) può raggiungere direttamente il detector che ne rileva la concentrazione. In seguito la colonna di adsorbimento dell'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) viene riscaldata fino a ca. 230°C, in modo tale da liberare il composto che può quindi essere trasportato dal flusso di elio (He) fino al detector. Infine, per effetto del riscaldamento della specifica colonna a 210°C, gli ossidi di zolfo vengono rilasciati e trasportati dal *gas carrier* per essere rilevati dal detector.

La quantificazione dei vari elementi è effettuata grazie alla creazione automatica di un'apposita retta di calibrazione, generata dall'impiego di uno standard (*sulfanilamide*) contenente concentrazioni note degli elementi di interesse (N=16,25%; C=41,81%; S=18,62%; H=4,65%).

Osservando la retta di calibrazione automatica illustrata nel libretto delle specifiche tecniche dato in dotazione con la macchina (Figura 3.5), si può notare che la curva è divisa in due domini: uno lineare ed uno non-lineare. Il numero di punti-analisi raccolti per ogni dominio sono, rispettivamente, 1.409-10.320 e 10.320-352.105 (Figura 3.6). Il dominio lineare della curva si basa sulla calibrazione originale di fabbrica mediante l'analisi di quantitativi di *sulfanilamide* molto piccoli (da 0,5 a 5 mg), mentre il dominio non-lineare viene costruito su quantità di *sulfanilamide* maggiori (dai 7 ai 140 mg). Il normale uso dello strumento prevede, per ogni set di campioni, una taratura con 35-45 mg di standard *sulfanilamide* (punti-analisi raccolti medi pari a ca. 105.000) che garantisce una misura accurata qualora i valori ricadano nel dominio non-lineare della curva, mentre se le analisi sono caratterizzate da un basso numero di punti-analisi, tipico della curva lineare, i dati risultano meno riproducibili e affidabili.

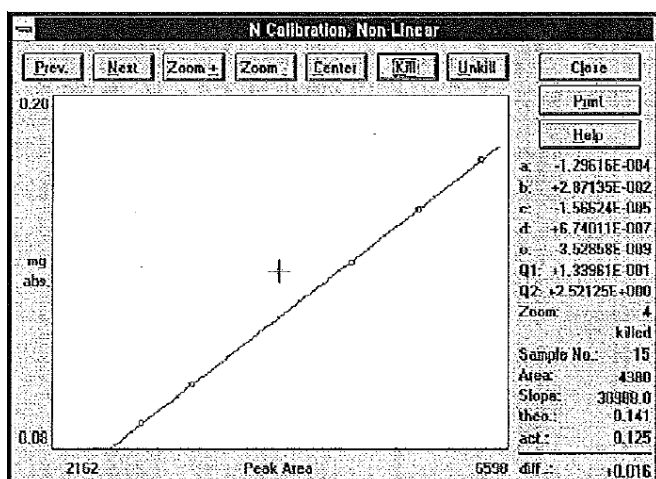


Figura 3.5 Esempio di curva di calibrazione creata in modo automatico dal software. Fonte: libretto delle specifiche tecniche in dotazione con lo strumento, cortesia del Dr. Concheri.

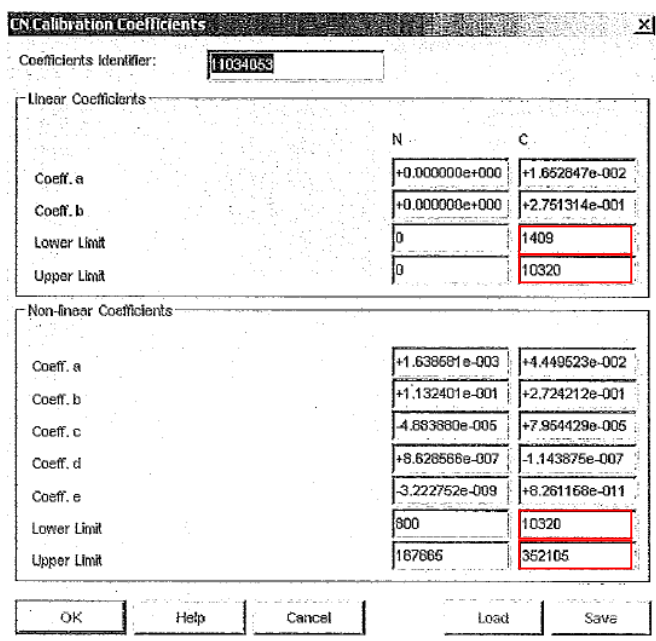


Figura 3.6 Parametri della curva di calibrazione. I limiti inferiore e superiore del dominio lineare e non-lineare della curva di calibrazione sono evidenziati in rosso. Fonte: libretto delle specifiche tecniche in dotazione con lo strumento, cortesia del Dr. Concheri.

Inizialmente le analisi del TOC della sezione di Pignola-Abriola sono state eseguite, come è d'uso, su campioni polverizzati del peso di 10 mg. Tuttavia i dati ottenuti risultavano estremamente poco affidabili, in quanto i punti-analisi raccolti per questo quantitativo di materiale, in questo strumento, si aggiravano intorno a 2.000, molto al di sotto del dominio dello standard *sulfanilamide*, nel dominio lineare della curva di calibrazione, e perciò poco affidabili.

Le analisi sono state ripetute con un quantitativo di materiale pari a 30 mg, ma anche in questo caso i punti-analisi raccolti non garantivano la riproducibilità del dato e dunque la sua affidabilità (per completezza dell'informazione, in Tabella D, Appendice D sono riportati i valori di TOC ottenuti coi campioni da 10 mg e 30 mg).

Si è quindi deciso di eseguire le analisi del TOC su campioni polverizzati di 100 mg, i cui punti-analisi raccolti ricadono nel dominio dello standard *sulfanilamide* e perciò risultano estremamente affidabili.

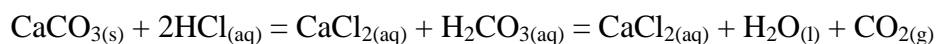
Lo strumento possiede una deviazione standard relativa pari allo 0,5%.

### **3.3 Misurazione del carbonio organico totale (TOC): il metodo della muffola (di G. Concheri)**

#### **3.3.1 Il metodo standard**

Il metodo standard per la valutazione del carbonio organico totale (TOC) prevede l'attacco acido di rocce a composizione carbonatica (*e.g.* carbonati, calcari, marne, dolomie) tramite acido cloridrico (HCl) diluito al 10% (*e.g.*, Schlager e Jenkyns, 1976).

Questa procedura consente di rimuovere dal campione la componente carbonatica inorganica, tramite la reazione:



A questo punto l'unica componente carbonica presente nella roccia sarà quella organica, pertanto la misurazione tramite rilevatore elementare fornirà direttamente la quantità di carbonio organico totale (TOC).

Questo metodo presenta i seguenti vantaggi:



- 1) Essendo una metodologia standard, l'attacco acido costituisce una affidabile procedura in grado di fornire dati altamente riproducibili;
- 2) È una tecnica piuttosto rapida, che richiede la preparazione di un unico quantitativo di polvere per campione;

Allo stesso tempo, tuttavia, sono presenti degli svantaggi:

- 1) L'attacco acido richiede l'uso di sostanze più o meno pericolose per la salute dell'uomo e dell'ambiente;
- 2) Il possibile residuo di acido cloridrico (HCl) nei campioni può, a lungo termine, danneggiare le apparecchiature e gli strumenti;
- 3) Crea problemi di smaltimento delle sostanze utilizzate per l'acidificazione;
- 4) Questa metodologia è applicabile esclusivamente a litologie carbonatiche.

### **3.3.2 Il metodo della muffola**

Il metodo della muffola, proposto dal Dr. Giuseppe Concheri (ricercatore e professore aggregato dell'Università di Padova, Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti Risorse Naturali e Ambiente), non richiede l'uso di sostanze acide per la stima del carbonio organico totale (TOC). Questa metodologia alternativa prevede l'utilizzo di una muffola, ovvero di un forno elettrico, in grado di bruciare la componente carbonica organica del materiale, una volta raggiunte le opportune temperature (e.g., Heiri *et al.*, 2001; [www.astm.org/Standards/D7348.htm](http://www.astm.org/Standards/D7348.htm)).

Si procede dunque con la preparazione di due campioni opportunamente omogeneizzati (*i.e.*, polverizzati) dello stesso campione di materiale. Il primo campione viene analizzato al CNS e fornirà la quantità di carbonio totale (organico ed inorganico,  $C_{tot}$ ) presente nel materiale. Il secondo campione, dello stesso peso del primo, viene passato in muffola: quando si raggiunge una

temperatura pari a 550°C tutta la componente carbonica organica del materiale viene eliminata.

A questo punto l'unica componente contenente carbonio rimasta nel campione è quella inorganica: il CNS misurerà dunque il carbonio inorganico ( $C_{inorg}$ ).

Il carbonio organico totale (TOC) si ottiene per differenza tra il carbonio totale ( $C_{tot}$ ) misurato sul primo campione ed il carbonio inorganico ( $C_{inorg}$ ) misurato sul secondo campione dello stesso materiale.

$$TOC\% = C_{tot}\% - C_{inorg}\%$$

Questo metodo presenta i seguenti vantaggi:

- 1) Non richiede l'attacco acido dei materiali a composizione carbonatica;
- 2) Di conseguenza, risolve i problemi legati alla tossicità delle sostanze utilizzate per l'attacco acido ed al loro smaltimento;
- 3) È potenzialmente applicabile a litologie non carbonatiche;

Gli svantaggi legati a questa metodologia sperimentale sono:

- 1) La preparazione di almeno due campioni di polvere per ogni campione di roccia: uno per la stima del carbonio totale ( $C_{tot}$ ) ed uno per la stima del carbonio inorganico ( $C_{inorg}$ );
- 2) La materia organica contenuta nel carbone e nella carbonella non viene eliminata durante l'incenerimento in muffola, perciò non è possibile eseguire un'analisi del TOC previa muffola per campioni contenenti queste sostanze (altrimenti si sottostimerebbe il TOC);
- 3) Questo metodo deve ancora essere validato ufficialmente, pertanto al momento non è considerato una metodologia standard.

Al fine di appurare l'attendibilità dei dati ottenuti con questa metodologia sperimentale alternativa è stato deciso di confrontare i dati del carbonio organico totale (TOC) ottenuti col metodo standard dell'acidificazione con acido cloridrico (HCl) diluito al 10% con quelli ottenuti mediante il metodo della muffola, ottenuti

da campioni polverizzati di 100 mg. Tutti i confronti ed i test statistici sono stati condotti rispettando la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 “Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura” (Settembre 2005), in particolare la Sezione 5.4.5 “Validazione dei metodi” (Appendice C).

### **3.4 Confronto statistico dei dati del TOC ottenuti con i due metodi**

I dati del carbonio organico totale (TOC) ottenuti con le due metodologie analitiche e le differenze fra i valori del TOC ottenuti col metodo standard e col metodo della muffola sono riportati in Tabella A, Appendice A.

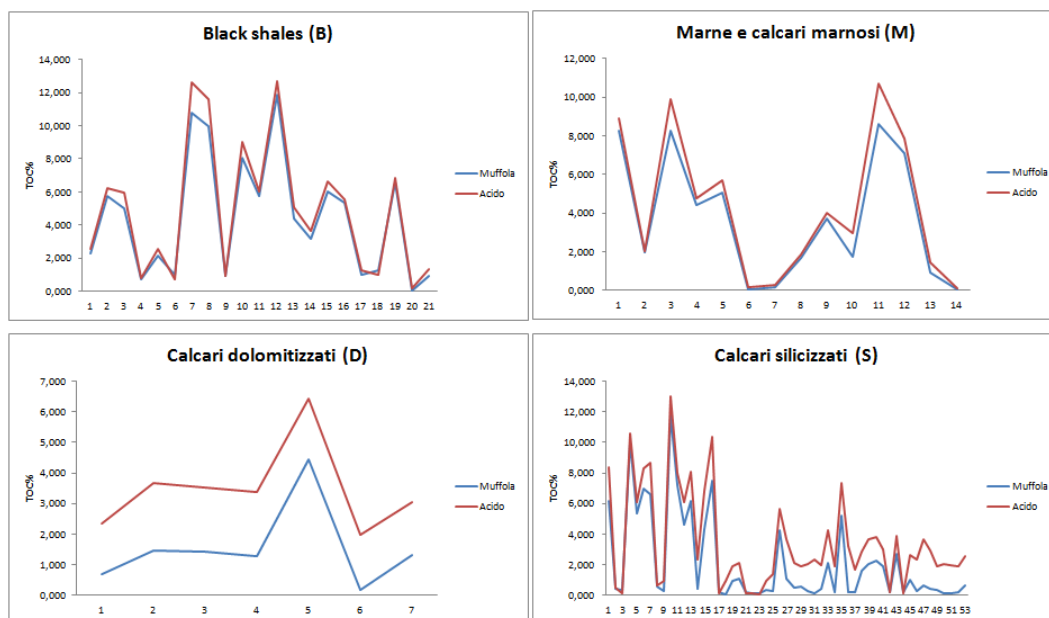
Si può apprezzare una certa discrepanza fra i risultati ottenuti coi due metodi: in linea di massima, i valori del carbonio organico totale (TOC) ottenuti col metodo standard dell'acidificazione risultano leggermente superiori rispetto a quelli ottenuti col metodo della muffola, fatta eccezione per l'8,4% campioni (in ordine stratigrafico: PAi 74, GNI 16, PAi 143, PAi 157, PAi 160, PAi 162, GNI 29, GNM 119).

In base alle litologie coinvolte (vedasi Tabella B, Appendice B per l'elenco delle litologie), è possibile riscontrare una certa differenza tra i valori del TOC ottenuti col metodo standard dell'acidificazione e quelli ottenuti col metodo della muffola ( $\Delta\text{TOC}\%$ ). In particolare, i *black shale*, le marne ed i calcari marnosi sono le litologie che presentano valori minori di  $\Delta\text{TOC}\%$ , seguono i calcari silicizzati ed i calcari dolomitizzati (vedasi Tabella 3.1). Questi ultimi, in particolare, mostrano una discrepanza quasi costante pari a ca. 2 punti percentuali, dove il TOC ottenuto col metodo standard risulta maggiore rispetto al dato ottenuto col metodo della muffola (Figura 3., Calcari dolomitizzati D). Ciò è verosimilmente dovuto al fatto che la dolomite, essendo un carbonato doppio di calcio e magnesio  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ , viene più difficilmente attaccata dall'acido cloridrico. Di conseguenza, non tutto il carbonio inorganico viene consumato durante la

reazione di acidificazione ed i valori misurati dal CNS sono dunque la somma del valore reale del TOC presente nel campione più il residuo carbonio inorganico.

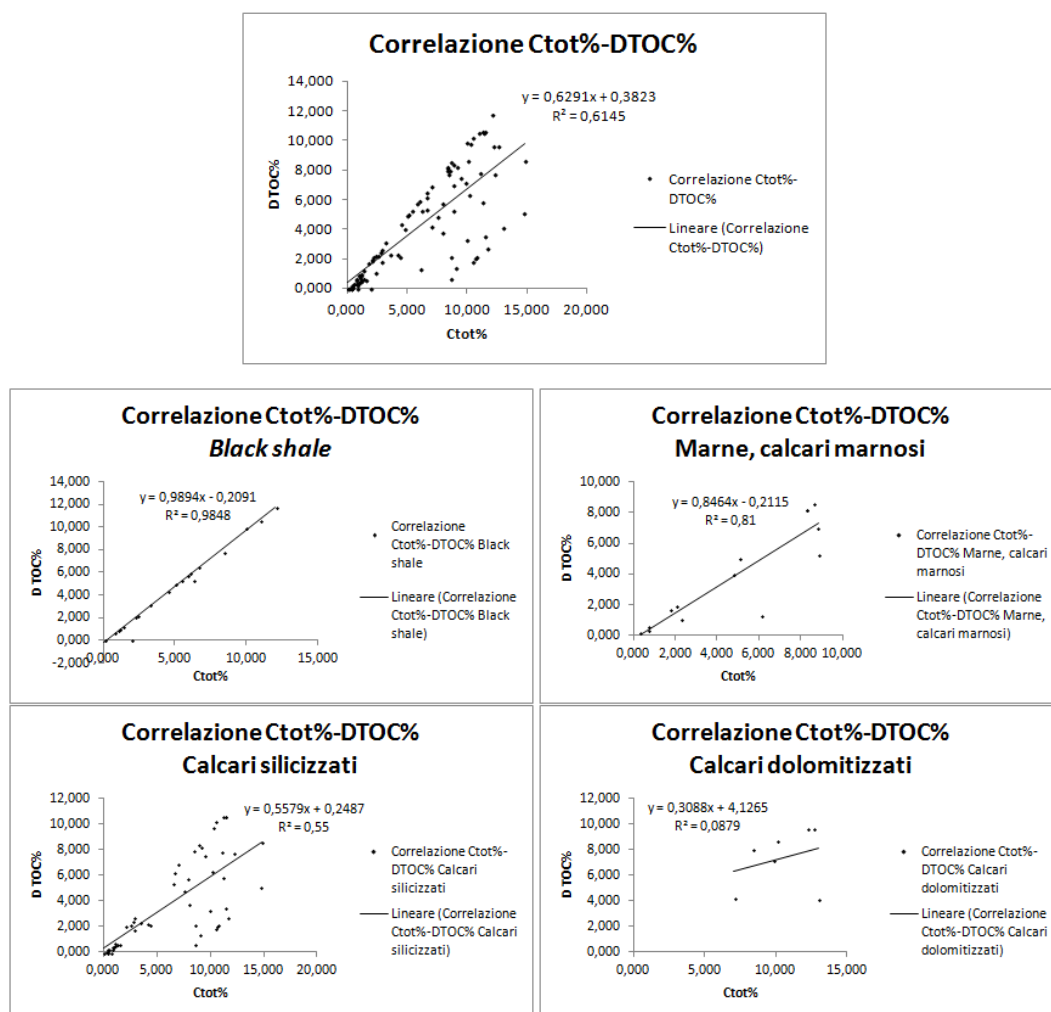
$\Delta\text{TOC}\% = \text{TOC}_{\text{ACIDO}} - \text{TOC}_{\text{MUFFOLA}}$											
<i>Black shale</i>			Marne e calcari marnosi			Calcari dolomitizzati			Calcari silicizzati		
Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media	Min	Max	Media
-0,309	1,825	0,490	0,062	2,079	0,624	1,648	2,195	1,940	-0,162	3,070	1,368

**Tabella 3.1** Valore minimo, massimo e media del  $\Delta\text{TOC}\%$  delle diverse litologie.



**Figura 3.7** Differenze del TOC misurato coi due metodi in base alle diverse litologie.

Inoltre, si è notato un generale aumento del  $\Delta\text{TOC}\%$  all'aumentare del contenuto in materia organica (TOC) del materiale. Anche questo fenomeno è più visibile in certe litologie, in particolare nei calcari silicizzati e nelle marne e calcari marnosi. *Black shale* e calcari dolomitizzati non mostrano questo comportamento (Figura 3.8).



**Figura 3.8** In alto: correlazione tra il  $\Delta$ TOC% ed il  $C_{tot}$  di tutti i campioni. Sotto: correlazione tra il  $\Delta$ TOC% ed il  $C_{tot}$  di ogni litologia.

Per stabilire la corrispondenza esistente tra le due metodologie analitiche sono state eseguite una serie di valutazioni statistiche.

### 3.4.1 Valutazione del coefficiente di determinazione $R^2$

Per valutare la possibile correlazione fra i due metodi, si è proceduto al calcolo del coefficiente di determinazione  $R^2$ , il quale permette di stabilire se tra due variabili esiste una relazione sistematica. Il coefficiente di determinazione  $R^2$  è così definito:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

**Equazione 1** Coefficiente di determinazione  $R^2$

Dove:

$y_i$  sono i dati osservati;

$\bar{y}$  è la loro media;

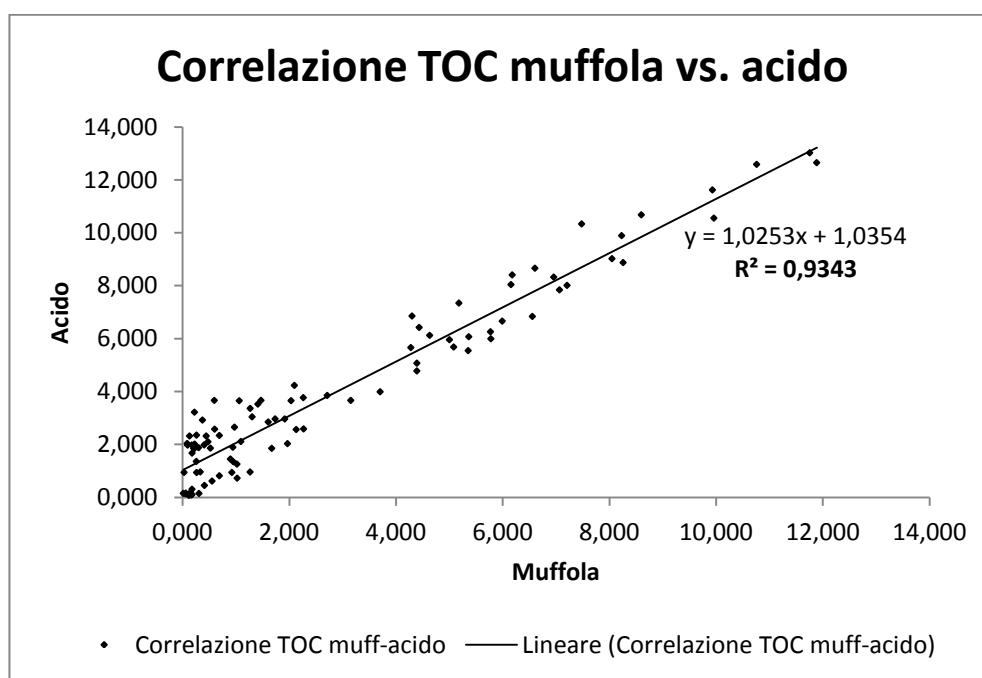
$\hat{y}_i$  sono i dati stimati dal modello ottenuto dalla regressione.

Nella prima equazione, il membro a numeratore rappresenta la devianza (somma dei quadrati degli scarti dalla media) dei dati stimati tramite la regressione lineare: fornisce quindi una misura della dispersione dei dati rispetto alla media.

Il membro a denominatore, invece, rappresenta la devianza dei dati raccolti (nel nostro caso, i valori del TOC misurati al CNS) e fornisce dunque una misura della dispersione dei dati misurati rispetto alla media.

Nella seconda equazione, il membro a numeratore rappresenta la devianza residua, ovvero la dispersione tra i dati osservati e quelli ottenuti con la regressione lineare.

Il coefficiente di determinazione  $R^2$  varia tra 0 ed 1: quando ha valore nullo significa che il modello utilizzato non spiega per nulla i dati, quando invece assume valore 1 significa che il modello utilizzato spiega perfettamente i dati.



**Figura 3.9** Correlazione dei dati ottenuti coi due metodi.

Nel grafico in Figura 3., in ordinata sono riportati i valori del TOC ottenuti col metodo standard dell'acidificazione, mentre in ascissa sono riportati i valori del TOC ottenuti col metodo della muffola. Ogni punto nero sul grafico rappresenta un campione. Utilizzando il foglio di calcolo Excel, è stata calcolata la linea di tendenza della nuvola di punti (equazione della retta:  $y=1,0253x+1,0354$ ), ricavando così anche il coefficiente di determinazione  $R^2$ , che è risultato pari a 0,934.

Se le due metodologie analitiche coincidessero perfettamente, la differenza tra i valori del TOC misurati coi due metodi sarebbe nulla, i punti (i campioni) si allineerebbero perfettamente sulla linea di tendenza ed il coefficiente di determinazione  $R^2$  sarebbe pari a  $\pm 1$ . Il coefficiente di determinazione  $R^2$  qui ottenuto tende ad uno, in quanto risulta pari a 0,934 ed è quindi altamente significativo.

In conclusione, in base a questo metodo di valutazione, esiste una buona corrispondenza tra le due metodologie analitiche.

### 3.4.2 Calcolo della covarianza $\sigma_{X,Y}$ , della deviazione standard $\sigma^2$ , dell'indice di correlazione di Pearson $\rho_{X,Y}$ e dell'intervallo di confidenza

#### Covarianza $\sigma_{X,Y}$

La covarianza fornisce una misura di quanto due variabili variano assieme, ovvero della loro dipendenza. Calcolando la covarianza delle due metodologie analitiche, quindi, è possibile stabilire l'esistenza di una possibile relazione tra le due.

La covarianza si definisce come:

$$\sigma_{X,Y} = \frac{1}{n} \sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

**Equazione 2** Covarianza  $\sigma_{X,Y}$

Dove:

$n$  rappresenta il numero totale dei dati raccolti (nel nostro caso è pari a 95, cioè al numero di campioni);

$x_i$  e  $y_i$  rappresentano i valori assunti dalle due variabili (nel nostro caso, i valori del TOC ottenuto con le due metodologie);

$\bar{x}$  e  $\bar{y}$  rappresentano la media rispettivamente della variabile  $X$  e della variabile  $Y$ .

La covarianza è positiva se, mediamente, le due variabili subiscono oscillazioni concordi (cioè quando entrambe superano il valore medio), negativa se subiscono oscillazioni discordi (quando una delle due variabili non supera il valore medio), nulla se subiscono oscillazioni indipendenti.

La covarianza  $\sigma_{X,Y}$  è stata ricavata sia tramite la funzione COVARIANZA del foglio di calcolo Excel, sia tramite calcolo manuale utilizzando la formula sopra descritta (Equazione 2). In entrambi i casi, la covarianza  $\sigma_{X,Y}$  è risultata pari a 10,085.



Essendo la covarianza positiva, tra le due metodologie analitiche esiste una relazione di tipo positivo e sono tra di loro dipendenti.

### **Deviazione standard $\sigma^2$ ed Indice di Pearson $\rho_{X,Y}$**

La deviazione standard  $\sigma^2$  è un indice di dispersione delle misure sperimentali, cioè una stima della variabilità di una popolazione di dati. Può essere perciò utilizzata come una stima della precisione di un metodo sperimentale. Di fatto questo indice statistico non risulta utile al fine di verificare la corrispondenza tra il metodo standard dell'acidificazione ed il metodo della muffola, tuttavia è necessario misurarlo per poter calcolare l'indice di correlazione di Pearson, il quale fornisce una misura del grado di correlazione esistente tra due variabili. Inoltre, può essere interessante confrontare la diversa precisione che esiste tra i due metodi, espressa dalle rispettive deviazioni standard.

La deviazione standard  $\sigma^2$  si definisce come:

$$\sigma^2 = E[x^2] - (E[x])^2$$

**Equazione 3** Deviazione standard  $\sigma^2$

Dove:

$E$  rappresenta il valore atteso, cioè la media dei dati.

La deviazione standard  $\sigma^2$  è stata calcolata sia tramite la funzione DEV.ST del foglio di calcolo Excel, sia tramite calcolo manuale, utilizzando la formula sopra descritta (Equazione 3).

Il calcolo con la funzione DEV.ST di Excel ha fornito una deviazione standard  $\sigma^2$  pari a 3,153 per il metodo della muffola ed una deviazione standard  $\sigma^2$  pari a 3,344 per il metodo standard dell'acidificazione.

Il calcolo manuale, invece, ha fornito risultati leggermente differenti, ma comunque confrontabili con quelli ottenuti tramite calcolo automatico: 3,136 per il metodo della muffola e 3,327 per il metodo standard dell'acidificazione.

Si nota subito come le due metodologie analitiche posseggano circa la stessa deviazione standard  $\sigma^2$  e perciò la precisione dei due metodi è pressoché confrontabile.

L'indice di correlazione di Pearson  $\rho_{X,Y}$  esprime la forza della correlazione lineare esistente tra due variabili; in particolare si definisce come la linearità tra la loro covarianza ed il prodotto delle rispettive deviazioni standard:

$$\rho_{X,Y} = \frac{\sigma_{X,Y}}{\sigma_X^2 \sigma_Y^2}$$

**Equazione 4** Indice di correlazione di Pearson  $\rho_{X,Y}$

Dove:

$\sigma_{X,Y}$  è la covarianza tra le due variabili;

$\sigma_X^2$  e  $\sigma_Y^2$  sono le due deviazioni standard.

L'indice di correlazione di Pearson  $\rho_{X,Y}$  assume sempre valori compresi tra -1 e +1.

Se questo indice è diverso da 0 allora le variabili sono correlate, se questo indice è pari a 0 allora le variabili non sono tra di loro correlate. Le variabili possono essere correlate in modo diretto ( $\rho_{X,Y} > 0$ ) oppure in modo inverso ( $\rho_{X,Y} < 0$ ).

Le variabili direttamente correlate possono inoltre presentare diversi gradi di correlazione:

- $0 < \rho_{X,Y} < 0,3$  correlazione debole;
- $0,3 < \rho_{X,Y} < 0,7$  correlazione moderata;
- $0,7 < \rho_{X,Y} < 1$  correlazione forte.

L'indice di Pearson  $\rho_{X,Y}$  è stato calcolato sia tramite la funzione CORRELAZIONE del foglio di calcolo Excel, sia tramite calcolo manuale utilizzando la formula sopra descritta (Equazione 4). In entrambi in casi l'indice di Pearson  $\rho_{X,Y}$  è risultato pari a 0,967, quindi tra i due metodi esiste una correlazione forte.

Questo metodo di valutazione conferma una correlazione forte tra le due metodologie analitiche applicate.

### **Intervallo di confidenza**

L'intervallo di confidenza si utilizza per valutare la fascia di valori all'interno della quale si ha una probabilità del 95% di trovare un dato evento (nel nostro caso, un certo valore di TOC). L'intervallo di confidenza è compreso tra un valore massimo ed un valore minimo, detti limiti di confidenza.

L'intervallo di confidenza non coincide in alcun modo con la probabilità: data l'espressione "vi è un livello di confidenza del 95% che  $x$  si trovi nell'intervallo", nulla si può dire sulla probabilità che l'intervallo ottenuto contenga  $x$ .

La formula semplificata per il calcolo dei limiti di confidenza è la seguente:

$$L = \bar{x} \pm 2se$$

**Equazione 5:** Formula semplificata per il calcolo dei limiti di confidenza

Dove:

$\bar{x}$  è la media dei valori;

$se$  è l'errore standard (rapporto tra la deviazione standard  $\sigma^2$  e la radice del numero di dati  $n$ ).

La formula estesa, ricavata considerando la distribuzione gaussiana dei campioni rispetto alla media, si esprime come:

$$L = \bar{x} \pm \left( \frac{1,96 \sigma^2}{\sqrt{95}} \right)$$

**Equazione 6** Formula estesa per il calcolo de limiti di confidenza

Dove:

$\bar{x}$  è la media;

$\sigma^2$  è la deviazione standard.

Utilizzando la formula estesa, l'intervallo di confidenza calcolato per il metodo standard dell'acidificazione è risultato pari a (3,248 , 4,586), mentre l'intervallo di confidenza per il metodo della muffola è risultato pari a (2,180 , 3,441). Ciò significa che si riscontra rispettivamente una fiducia del 95% che il valore del TOC ricavato col metodo standard dell'acidificazione sia compreso tra 3,248 e 4,586 ed una fiducia del 95% che il valore del TOC ricavato col metodo della muffola sia compreso tra 2,180 e 3,441.

Si nota immediatamente come i due intervalli non combacino affatto. Ciò è imputabile al fatto che le medie del carbonio organico totale (TOC) delle due metodologie sono piuttosto diverse: 3,917 per il metodo standard dell'acidificazione e 2,810 per il metodo della muffola.

L'intervallo di confidenza, tuttavia, non è un dato sufficiente per dichiarare che le due metodologie non si equivalgono ed è oltretutto ritenuto statisticamente poco significativo, in quanto non coincidente all'effettiva probabilità di trovare un dato valore entro l'intervallo considerato.

Ciò nonostante, nelle valutazioni standard per l'approvazione di nuove metodologie analitiche l'intervallo di confidenza è richiesto e per questa ragione è stato inserito tra i parametri di valutazione di corrispondenza fra i due metodi.

In Tabella 3.2 sono riassunti i parametri statistici utilizzati.

Parametri statistici per la validazione del metodo: MUFFOLA 100mg								
$R^2$	$\sigma_{x,y}$	$\sigma^2$		$\rho_{x,y}$	Intervallo di confidenza			
0,934	10,085	Muff	Acid	0,967	Muffola		Acido	
		3,153	3,344		Min	Max	Min	Max
					2,180	3,441	3,248	4,586

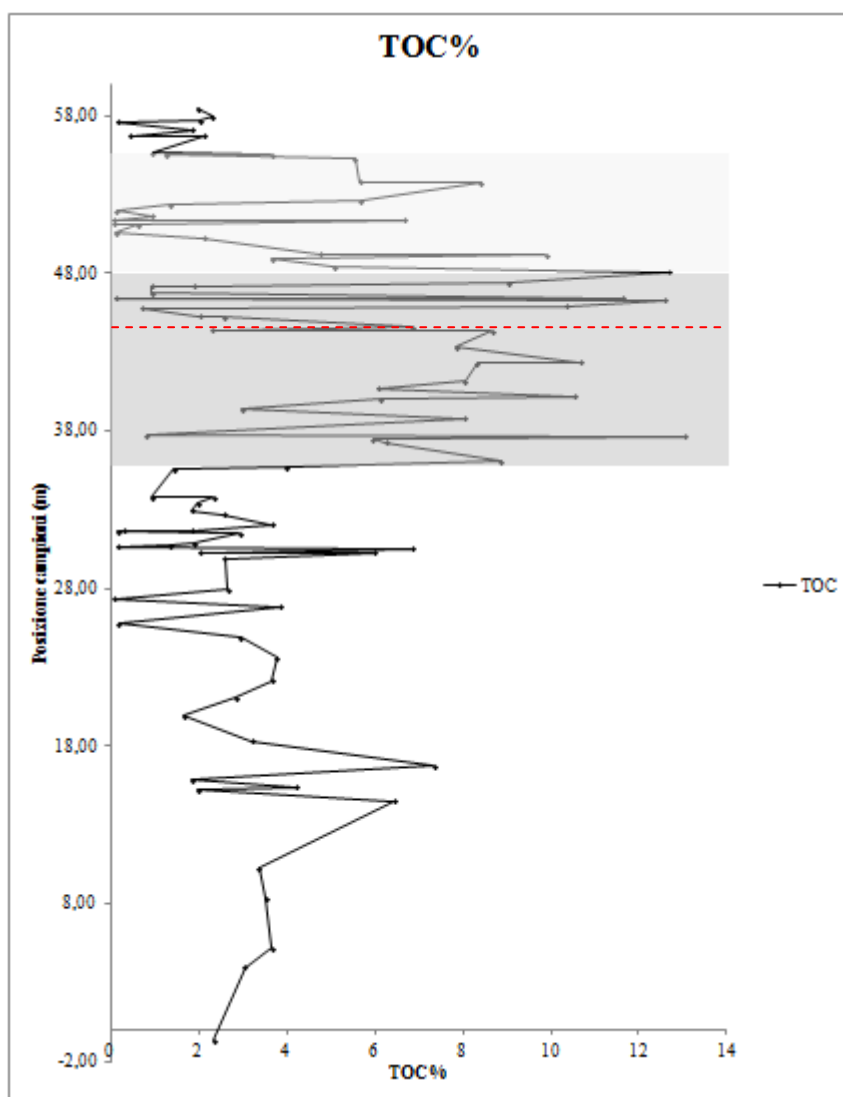
**Tabella 3.2** Riassunto dei parametri statistici utilizzati per il confronto del metodo della muffola col metodo standard dell'acidificazione e per la validazione del metodo della muffola. Il coefficiente di correlazione  $R^2$  è risultato pari a 0,934: esso permette di stabilire l'esistenza di una relazione tra i due metodi. Un valore così elevato è estremamente significativo ed indica un'ottima corrispondenza tra le due metodologie. Il coefficiente di Pearson  $\rho_{x,y}$  è risultato superiore a 0,7 e perciò tra i due metodi è ancora confermata una correlazione molto forte. Questi due parametri, essendo i più significativi nella determinazione della corrispondenza fra i due metodi, sono stati evidenziati in rosso. La covarianza  $\sigma_{x,y}$ , la deviazione standard  $\sigma^2$  ed i limiti dell'intervallo di confidenza delle due metodologie sono riportati per completezza d'informazione (e perché richiesti dalla normativa), tuttavia non sono particolarmente significativi (specialmente l'intervallo di confidenza) nel determinare l'esistenza di una correlazione tra il metodo della muffola e quello standard.

### 3.5 Risultati e discussione dei dati

Si è scelto di illustrare e di discutere il *record* del TOC della sezione di Pignola-Abriola ottenuto con il metodo standard dell'acidificazione. Tuttavia, il TOC ottenuto col metodo della muffola è comunque confrontabile con quello qui discusso.

I valori del TOC della sezione di Pignola-Abriola sono compresi tra un minimo pari allo 0,079% (campione PAi 162, calcare silicizzato, 51,42 m) ed un massimo pari al 13,025% (campione PAi 108, calcare silicizzato, 37,65 m). La media del TOC è pari al 3,917%.

Osservando il *record* del TOC della sezione (Figura 3.) è possibile notare un intervallo, dal campione PAi 104 (35,60 m) al campione GNI 29 (55,70 m) (area delimitata dai due rettangoli grigi in Figura 3.), all'interno del quale la media del TOC risulta visibilmente superiore rispetto a quella di *background*: 5,079% contro il 2,762% del *background* (riferibile all'intervallo compreso tra PAi 0, -0.70 m e PAi 101, 33,80 m). All'interno di questo intervallo si possono notare due *trend* principali: uno tendenzialmente positivo, da 35,60 m (campione PAi 104) a 48,10 m (campione GNI 20), ed uno tendenzialmente negativo, da 48,10 m a 55,70 m (campione GNI 29) (Figura 3.).



**Figura 3.10** Andamento del TOC (%) ricavato col metodo standard dell'acidificazione. In grigio scuro è evidenziato il *trend* positivo della curva, in grigio chiaro il *trend* negativo. La linea rossa tratteggiata indica il limite Norico-Retico.

Sono due le teorie attualmente più accreditate dalla comunità scientifica in grado di spiegare e giustificare un aumento del TOC nei/nelle sedimenti/rocce: lo *stagnation model* ed il *productivity model* (Schlager e Jenkyns, 1976).

Il primo modello assume un tasso di produttività costante ed una scarsa circolazione delle acque legata alla topografia locale (*e.g.*, sbarramento del bacino, Hallam, 1967). In questo caso, il ridotto afflusso di acque ossigenate

implica la formazione di una *oxygen minimum zone*. In queste condizioni di scarsità o assenza di ossigeno, l'ossidazione della materia organica che precipita al fondo viene rallentata o addirittura impedita: di conseguenza, la materia organica si accumula nel sedimento (Schlager e Jenkyns, 1976, Jenkyns, 2010).

Il *productivity model*, invece, assume un aumento repentino del tasso di produttività, tale per cui i processi di ossidazione della materia organica che avvengono nella colonna d'acqua non riescono a compensarlo, comportando così un aumento del seppellimento della materia organica al fondo (Schlager e Jenkyns, 1976; Jenkyns, 2010). L'aumento della produttività organica è solitamente legato ad un aumento dei nutrienti in bacino. Questo, a sua volta, può essere dovuto ad un aumento dell'*input* fluviale oppure ad un'intensificazione dei processi di *upwelling*.

I due modelli non si escludono a vicenda ed entrambi possono concorrere in modo più o meno significativo all'aumento del tasso di seppellimento e preservazione della materia organica.

In base ai dati geochimici disponibili (*i.e.*, TOC,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), si è cercato di capire quale tra i modelli proposti potesse spiegare meglio l'aumento del TOC della sezione di Pignola-Abriola.

L'intervallo della sezione caratterizzato dall'aumento di TOC è correlato ad un aumento di litologie marnose ma soprattutto di *black shale* (nei quali si registrano i valori più alti di TOC). Osservando i campioni provenienti dallo stesso intervallo utilizzati per il *picking* dei conodonti, inoltre, si è inoltre notata la presenza diffusa di pirite (talora framboide), galena, calcopirite ed altri solfuri. L'abbondanza di *black shale* non è un fattore determinante nello stabilire quale dei due processi sia stato più attivo nel Bacino di Lagonegro al limite Norico-Retico, in quanto queste rocce si possono depositare sia in contesti di stratificazione spinta delle acque sia a seguito di un aumento della produttività organica (Tourtelot, 1979). La presenza diffusa di solfuri, tuttavia, può essere giustificata solamente con lo *stagnation model*, in quanto questi minerali si formano tipicamente in condizioni di sotto

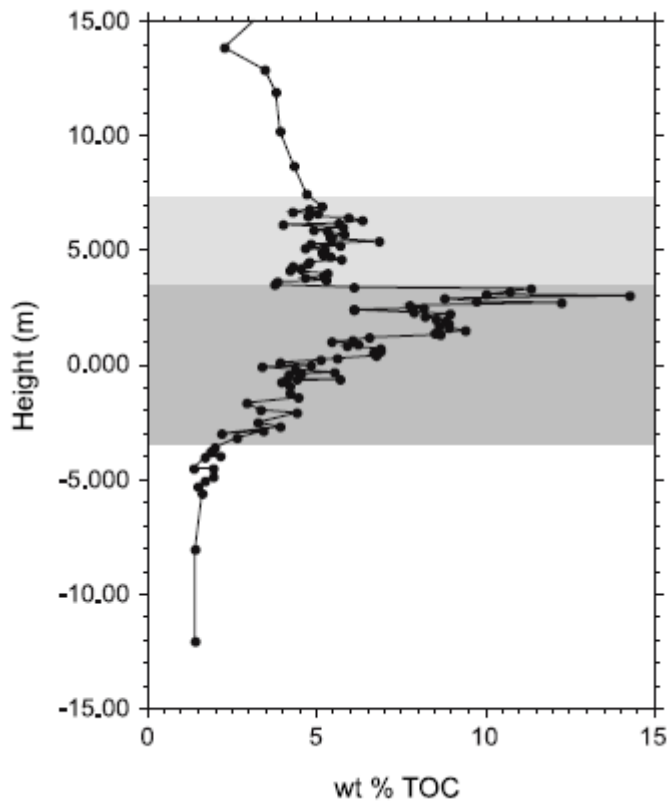
ossigenazione. In base a quest'ultima osservazione, quindi, lo *stagnation model* potrebbe essere stato il meccanismo più efficiente in atto durante la deposizione delle rocce di questo intervallo. Altra evidenza in grado di avvalorare questa ipotesi è la topografia del Bacino di Lagonegro: si trattava infatti di un piccolo bacino, nel margine occidentale della Tetide. Data la sua ridotta estensione e la sua posizione marginale rispetto all'Oceano della Tetide, è plausibile assumere periodi di scarso ricircolo delle acque e, conseguentemente, migrazione della zona di minimo di ossigeno (OMZ, *oxygen minimum zone*) verso profondità maggiori.

La diminuzione del TOC fino a valori di *background* rappresenta evidentemente il ripristino delle condizioni iniziali di equilibrio. Diversi potrebbero essere stati i meccanismi responsabili di questa diminuzione. Assumendo lo *stagnation model* come responsabile principale dell'aumento del TOC nel sedimento, il ripristino delle condizioni iniziali sarebbe avvenuto grazie ad una più efficiente circolazione delle acque, imputabile alle ragioni più varie (*e.g.*, variazioni topografiche del bacino, variazione della circolazione oceanica, variazioni paleoclimatiche). Altri meccanismi vengono spesso chiamati in causa per spiegare il ritorno a condizioni normali: ad esempio la pompa silicatica e la stessa pompa biologica, che sarebbe in grado di abbassare le temperature e ricostituire le condizioni pre-evento.

In bibliografia sono riportati diversi momenti nella storia della Terra (soprattutto durante il Mesozoico) in cui vengono registrati prominenti aumenti del TOC nei sedimenti marini a livello globale: se associati ad altri *proxy* paleoceanografici, questi episodi vengono chiamati eventi anossici oceanici. Questi eventi registrano profondi cambiamenti climatici e paleoceanografici del pianeta e rappresentano il fattore di maggior disturbo del ciclo globale del carbonio (Jenkyns, 2010). L'evento anossico Cenomaniano-Turoniano, ad esempio, è stato riconosciuto in un affioramento nei pressi di Gubbio, negli Appennini Umbro-Marchigiani. Qui affiorano circa 1 m di argilliti nere laminate e sabbie radiolaritiche saccaroidi (il cosiddetto Livello Bonarelli o OAE 2), che tagliano uno strato di calcari rosa e bianchi con selce ricchi di coccoliti pelagici (Bonarelli, 1891; Arthur e Premoli Silva, 1982; Tsikos *et al.*, 2004; Bernoulli e Jenkyns, 2009). Il Livello Bonarelli



presenta valori di TOC superiori al 30%. Altri eventi anossici sono documentati durante l'intervallo Aptiano-Albiano (Cretaceo Inferiore), il Livello Selli (o OAE 1a) e l'evento Paquier (o OAE 1b), che sono infatti ben rappresentati in alcune argilliti ricche in materia organica affioranti nella regione Alpina-Mediterranea. I valori del TOC durante questi eventi sono compresi tipicamente tra 2-18% nel Livello Selli (Coccioni *et al.*, 1987; Pancost *et al.*, 2004; Baudin *et al.*, 1998), mentre possono arrivare localmente a valori superiori al 30% durante l'evento Paquier in Grecia occidentale (Tsikos *et al.*, 2004). I sedimenti che documentano l'OAE 1a (Livello Selli), recuperati dalle carote perforate nello Shatsky Rise (IODP Leg 198 – Oceano Pacifico nord-occidentale) sono straordinariamente ricchi di materia organica (TOC massimo pari a 40%, Dumitrescu e Brassell, 2006). Anche l'evento anossico Toarciano (Giurassico inferiore) in Europa registra un aumento del carbonio organico nei sedimenti, mostrando perciò una curva del TOC simile a quella ricavata per la sezione di Pignola-Abriola (Figura 3.6).



**Figura 3.6** Curva del TOC ricavata da *black shale* Toarciani affioranti sulla costa dello Yorkshire, Inghilterra nordorientale. In grigio scuro è evidenziato il *trend* positivo della curva, in grigio chiaro quello negativo. Fonte: Jenkyns, 2010.

Al fine di illustrare in maniera più esaustiva le variazioni del TOC, si è proceduto allo studio della composizione isotopica dell'azoto ( $\delta^{15}\text{N}$ ) della sezione in esame. I dati ottenuti sono stati poi confrontati con già disponibili del carbonio (*i.e.*,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ).

## 4 Analisi isotopica del $\delta^{15}\text{N}$

### 4.1 Preparazione dei campioni

Per questa analisi sono stati selezionati i campioni più ricchi di materia organica (*i.e.*, quelli con i valori di TOC più elevati,

Tabella 4.1), in quanto gli isotopi dell'azoto sono incorporati nelle rocce principalmente grazie alla fissazione da parte di microrganismi (*e.g.*, fitoplancton) (si veda il paragrafo 4.2).

I campioni sono stati polverizzati previa macinazione al mortaio, ottenendo circa 3 g di polvere per ogni campione.

Le analisi sono state eseguite alla Rutgers University (NJ) dalla Dr.ssa Linda Godfrey (Department of Earth and Planet Science, Rutgers University, Piscataway, NJ) in collaborazione con la Dr.ssa Miriam Katz (Department of Earth and Environmental Science, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY). I campioni sono stati incapsulati ed analizzati utilizzando un GVI Isoprime CF-IRMS. Per calcolare il  $\delta^{15}\text{N}$  è stato necessario rimuovere l'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) generatasi per dissoluzione del carbonato: a questo scopo è stata utilizzata una trappola di askerite. In ogni sequenza di analisi sono state utilizzate capsule multistrato e standard isotopici (IAEA N-1 = 0.43‰, IAEA N-3 = 4.72 ‰, NBS 22 = -30.03‰; Coplen *et al.*, 2006), almeno uno ogni sei campioni da analizzare. Gli standard utilizzati sono uno standard interno (composizione isotopica di un'argillite marina Ordoviciana) ed un sedimento marino recente, B2151. La deviazione standard per il  $\delta^{15}\text{N}$  dello standard del laboratorio durante l'analisi è stata stimata non superiore allo 0,2‰ (Coplen *et al.*, 2006).

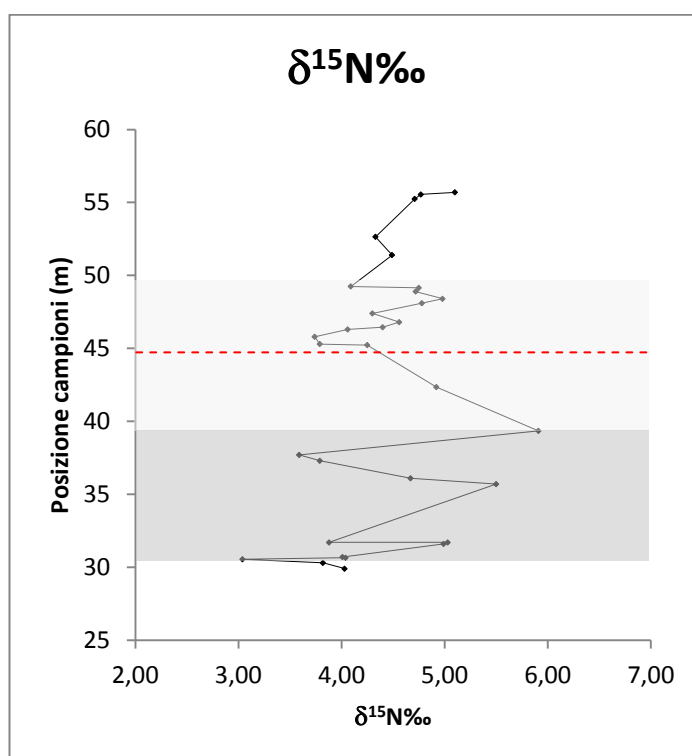
I risultati ottenuti sono riportati in

Tabella 4.1.

PIGNOLA-ABRIOLA SECTION	
Sample	$\delta^{15}\text{N}\%$
GNI 117	
GNI 29	5,10
GNI 28	4,77
GNI 27	4,71
GNI 26	4,33
GNI 102	
GNI 25	4,49
GNI 85	
GNI 24	4,09
GNI 23	4,75
GNI 22	4,72
GNI 21	4,98
GNI 20	4,78
GNI 19B	4,30
GNI 19	4,56
GNI 18	4,40
GNI 17	4,06
GNI 16	3,74
GNI 15	3,79
GNI 14	4,25
GNI 52	
GNI 3	
GNI 2	4,92
GNI 41A	
GNI 37	
GNI 35B	
GNI 1	5,91
GNI 13	3,59
GNI 12	
GNI 11	3,79
GNI 10	4,67
GNI 9	5,50
GNI 8	3,88
GNI 7	5,03
GNI 6	4,99
GNI 5	4,01
GNI 4	4,04
GNI 3	3,04
GNI 2	3,82
GNI 1	4,03

**Tabella 4.1** Risultati dell'analisi del  $\delta^{15}\text{N}$ . Nella prima colonna sono riportati i campioni in ordine stratigrafico, mentre nella seconda colonna sono riportati i valori del  $\delta^{15}\text{N}$ . Le celle vuote si riferiscono a quei campioni il cui contenuto in azoto non era sufficiente per essere rilevato da parte dello strumento.

In Figura 4.1 è riportato l'andamento del  $\delta^{15}\text{N}$ .



**Figura 4.1** Andamento del  $\delta^{15}\text{N}$ . In grigio scuro è evidenziato il *trend* positivo della curva, in grigio chiaro il *trend* negativo. La linea rossa tratteggiata indica il limite Norico-Retico.

## 4.2 Risultati e discussione dei dati

I valori del  $\delta^{15}\text{N}$  della sezione di Pignola-Abriola sono compresi tra un valore minimo pari al 3,04‰ (campione GNI 3, *black shale*, 30,55 m) ed uno massimo pari al 5,91‰ (campione GNP 1, marna, 39,35 m). La media è pari al 4,42‰.

Osservando l'andamento del  $\delta^{15}\text{N}$  (Figura 4.1) si possono notare due *trend* principali: uno positivo, da 30,55 m (campione GNI 3, *black shale*,  $\delta^{15}\text{N}=3,04\text{‰}$ ) a 39,35 m (campione GNP 1, marna,  $\delta^{15}\text{N}=5,91\text{‰}$ ), ed uno negativo, da 39,35 m a 49,25 m (campione GNI 24, calcare marnoso,  $\delta^{15}\text{N}=4,09\text{‰}$ ).

Gli isotopi dell'azoto sono particolarmente sensibili allo stato di ossido-riduzione delle acque ed il loro rapporto può dare utili informazioni circa l'apporto sedimentario in bacino, l'equilibrio tra i *reservoir* atmosferico ed oceanico, gli

equilibri tra la popolazione planctonica e la presenza di particolari processi chimici nei fondali oceanici.

L'azoto può essere introdotto nel *reservoir* oceanico tramite tre meccanismi principali: i) per scambio diretto col *reservoir* atmosferico (meccanismo che coinvolge solamente la superficie dell'acqua e perciò non viene avvertito nel *record* sedimentario), ii) per apporto fluviale, specialmente quando aumenta il *weathering* continentale, e iii) come prodotto delle reazioni di denitrificazione o tipo *anammox* sul fondale oceanico (e.g., Jenkyns, 2010).

Poiché gli organismi assimilano in modo preferenziale l' $^{14}\text{N}$  rispetto all' $^{15}\text{N}$ , in corrispondenza di un *boom* di organismi (e.g., popolazione planctonica), fenomeno spesso associato ad un aumento dell'*input* fluviale (e quindi dei nutrienti), gli organismi assimilano maggiormente l' $^{14}\text{N}$ , inducendo uno *shift* positivo del  $\delta^{15}\text{N}$  (e.g., Jenkyns, 2010).

Allo stesso tempo, un incremento di organismi nella porzione superficiale della colonna d'acqua induce una naturale diminuzione dell'ossigeno disciolto a questa profondità: di conseguenza, gli organismi a respirazione anaerobica, come ad esempio i cianobatteri azoto-fissatori, prevarranno all'interno della popolazione planctonica (Jenkyns, 2010).

Questi batteri sfruttano l'azoto disciolto nell'acqua sottoforma di nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) come accettore finale al posto dell'ossigeno ( $\text{O}_2$ ) per la loro respirazione, inducendo denitrificazione delle acque, con produzione di azoto biatomico ( $\text{N}_2$ ) e protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) che fuggono in atmosfera. Conseguentemente il  $\delta^{15}\text{N}$  delle acque tende ad eguagliare quello atmosferico ( $\delta^{15}\text{N}=0\text{‰}$ ) e ritornare così a valori di *background* (Jenkyns, 2010).

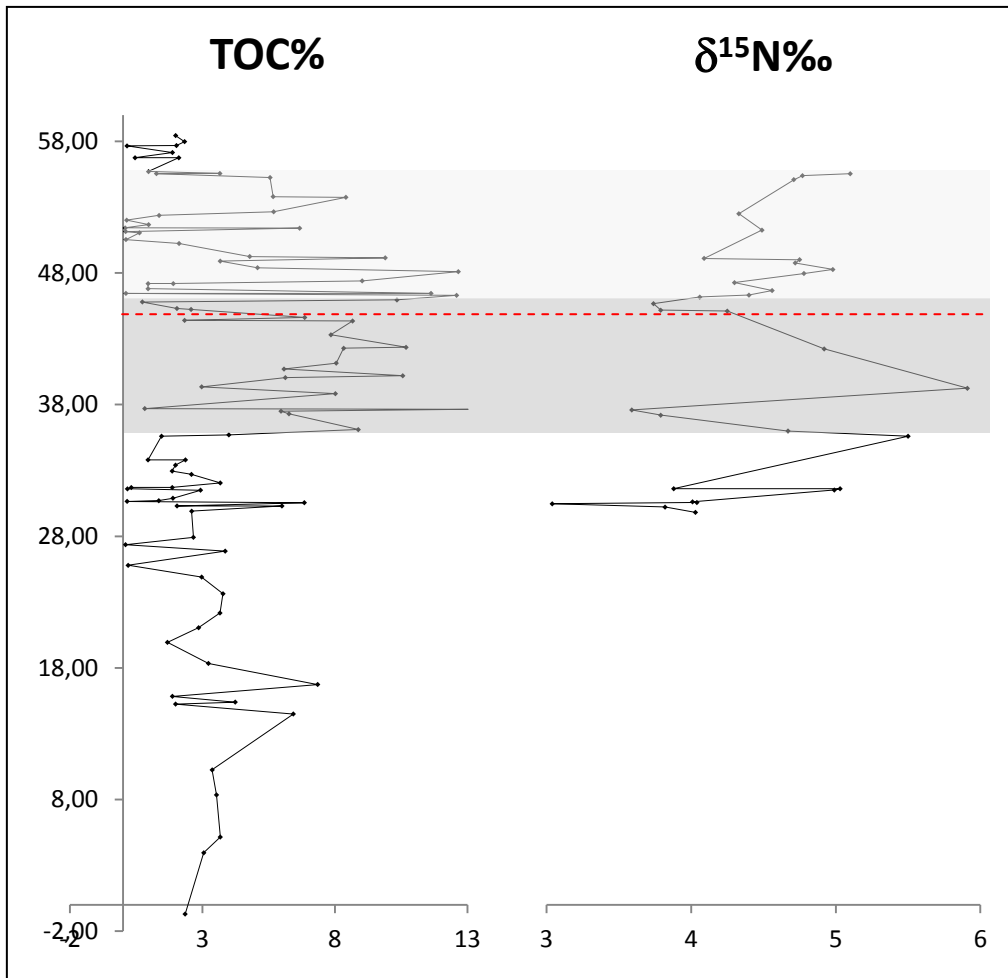
In altri termini, se in un primo momento si registrava un picco positivo del  $\delta^{15}\text{N}$ , ora questo valore diminuirà, producendo un *trend* negativo.

Il *trend* negativo del  $\delta^{15}\text{N}$  può essere spiegato anche considerando solamente la popolazione planctonica e gli organismi in genere, i quali, durante eventi di alta

produttività, assimilano in maniera preferenziale e massiva  $^{14}\text{N}$ , producendo di fatto un impoverimento relativo di  $^{14}\text{N}$  nelle acque. In queste condizioni, il biota marino si vede costretto ad assimilare una maggiore quantità (in senso relativo) di  $^{15}\text{N}$ , facendo così diminuire il valore del  $\delta^{15}\text{N}$  (Jenkyns, 2010).

Questo andamento del  $\delta^{15}\text{N}$  è comune a molti eventi anossici oceanici. I valori dell'azoto ricavati dalle argilliti depositatesi durante un evento anossico sono generalmente compresi tra -4 ed il 2‰: valori considerabilmente inferiori a quelli rilevati nei sedimenti quaternari. Questi valori relativamente bassi caratterizzano i *black shale* degli eventi anossici Cenomaniano-Turoniano, Aptiano-Albiano e Toarciano (Jenkyns *et al.*, 2001, 2007, 2010; Kuypers *et al.*, 2004; Ohkouchi *et al.*, 2006; Dumitrescu e Brassell, 2006; Junium e Arthur, 2007; Kashiyama *et al.*, 2008). Negli stessi sedimenti, inoltre, sono state rinvenute delle membrane lipidiche specifiche (2-methylhopanoidi), testimonianza della presenza di batteri azoto-fissatori, oggi giorno particolarmente abbondanti in aree ad elevata produttività organica superficiale ed impoverite in nitrati, a causa dello sviluppo di una *oxygen minimum zone* molto profonda (Ohkouchi *et al.*, 1997, 2006; Farrimond *et al.*, 2004; Kuypers *et al.*, 2004; Dumitrescu e Brassell, 2006).

Fenomeni simili, caratteristici nella *oxygen minimum zone*, includono la denitrificazione, processo chimico durante il quale l'azoto sostituisce l'ossigeno come principale ossidante della materia organica, e l'ossidazione anaerobica dell'ammonio (processo *anammox*) con rilascio di azoto biatomico ( $\text{N}_2$ ) e/o protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) in atmosfera (Kuypers *et al.*, 2005; Thamdrup *et al.*, 2006; Ward *et al.*, 2009). Queste reazioni sono considerate la causa dell'arricchimento isotopico dei nitrati residuali disciolti, i quali, quando risalgono attraverso le correnti di *upwelling* alla zona fotica, sono trasmessi alla popolazione planctonica, la quale poi entrerà a fare parte del *record* sedimentario. Questa catena di eventi induce una correlazione positiva tra il TOC ed il  $\delta^{15}\text{N}$ , documentata ad esempio negli eventi anossici oceanici del Toarciano e del Cenomaniano-Turoniano in Europa ed altrove (Jenkyns *et al.*, 2001, 2007, 2010) ed è visibile anche nella sezione di Pignola-Abriola (Figura 4.2).

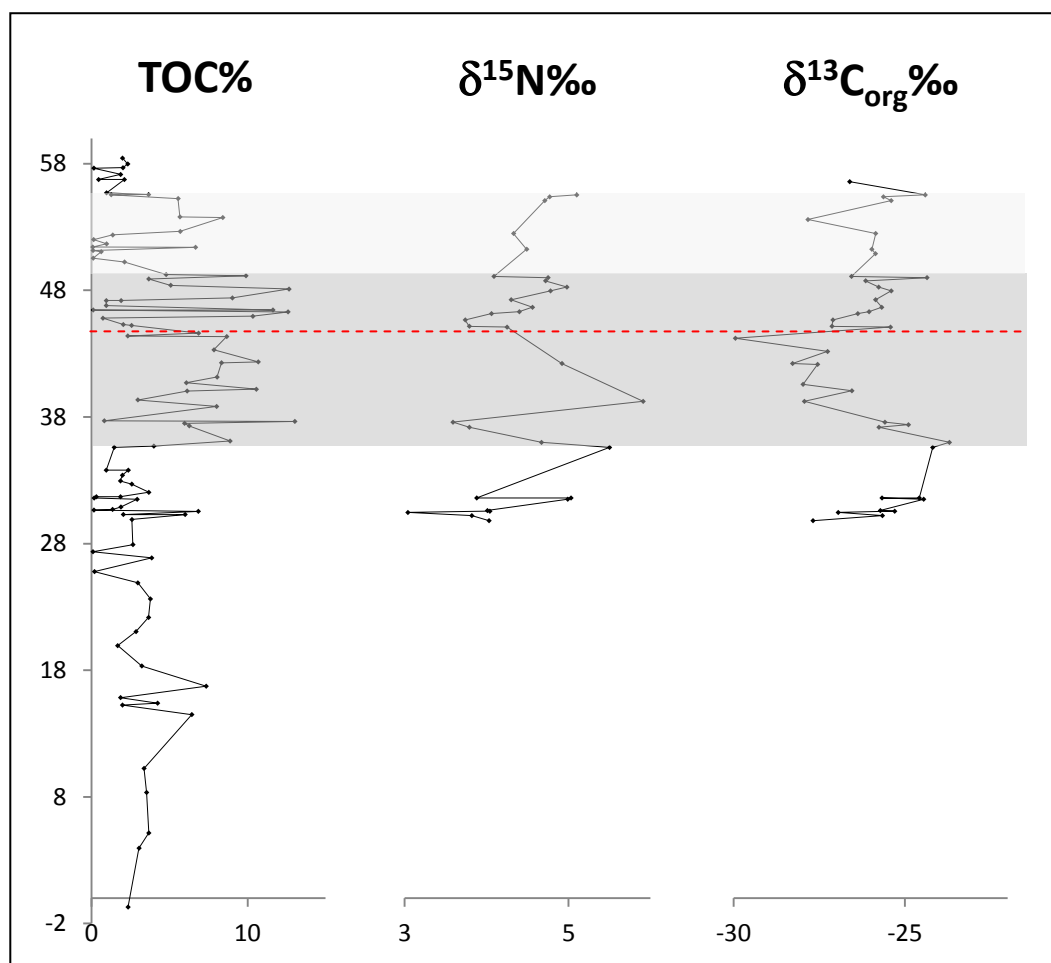


**Figura 4.2** Correlazione tra il TOC ed il  $\delta^{15}\text{N}$ . In grigio scuro è evidenziato il *trend* positivo della curva del TOC, in grigio chiaro il *trend* negativo della curva del TOC. Si noti la correlazione con la curva del  $\delta^{15}\text{N}$ : dove il TOC aumenta, anche il  $\delta^{15}\text{N}$  aumenta e viceversa. La linea rossa tratteggiata indica il limite Norico-Retico.

Particolarmente interessante è la formazione di protossido di azoto durante il processo di denitrificazione ( $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ ): il protossido di azoto è un gas *greenhouse* circa 200 volte più potente dell'anidride carbonica (Lashof e Ahuja, 1990). Processi di denitrificazione diffusa, quindi, potrebbero aver favorito un riscaldamento significativo del clima terrestre durante questi eventi anossici (Jenkyns 2010).



## 5 Interpretazione del TOC, del $\delta^{15}\text{N}$ e del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ : una visione d'insieme e possibilità di studio future



**Figura 5.1** Comparazione delle curve del TOC, del  $\delta^{15}\text{N}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  della sezione di Pignola-Abriola. In grigio scuro è evidenziato il *trend* positivo della curva del TOC, in grigio chiaro il *trend* negativo della curva del TOC. Si noti la correlazione con la curva del  $\delta^{15}\text{N}$ : dove il TOC aumenta, anche il  $\delta^{15}\text{N}$  aumenta e viceversa. Il  $\delta^{13}\text{C}$ , invece, mostra un andamento circa opposto: diminuisce dove il TOC aumenta e viceversa. La linea rossa tratteggiata indica il limite Norico-Retico.

Le curve del TOC e del  $\delta^{15}\text{N}$  ottenute in questo lavoro di tesi saranno ora confrontate con la curva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  e del  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  della sezione.

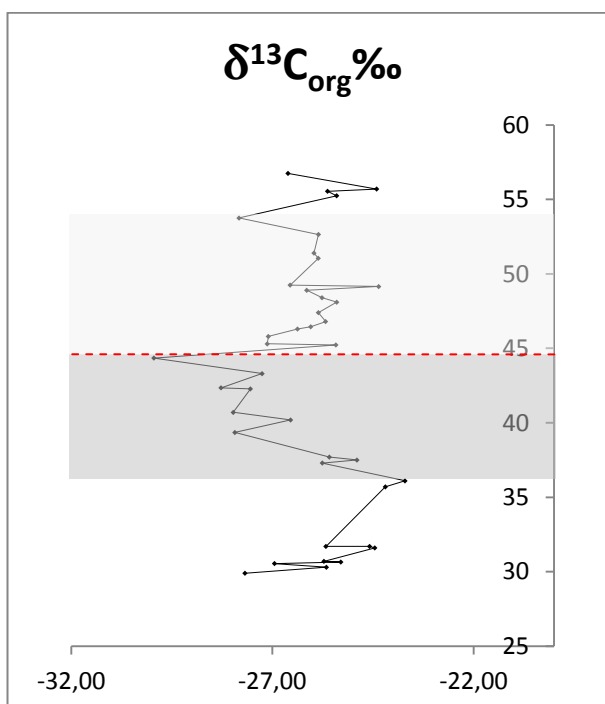
## 5.1 Analisi del $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , risultati e discussione dei dati

PIGNOLA-ABRIOLA SECTION	
Sample	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}\text{‰}$
GNM 117	-26,61
GNI 29	-24,41
GNI 28	-25,63
GNI 27	-25,40
GNM 102	-27,83
GNI 26	-25,85
GNI 25	-25,97
GNM 85	-25,86
GNI 24	-26,56
GNI 23	-24,36
GNI 22	-26,15
GNI 21	-25,77
GNI 20	-25,40
GNI 19B	-25,86
GNI 19	-25,68
GNI 18	-26,05
GNI 17	-26,37
GNI 16	-27,10
GNI 15	-27,13
GNI 14	-25,42
GNM 52	-29,95
GNP 3	-27,26
GNP 2	-28,28
GNM 41A	-27,55
GNM 37	-27,97
GNM 35B	-26,55
GNP 1	-27,93
GNI 13	-25,58
GNI 12	-24,90
GNI 11	-25,76
GNI 10	-23,70
GNI 9	-24,19
GNI 8	-25,67
GNI 7	-24,58
GNI 6	-24,45
GNI 5	-25,72
GNI 4	-25,30
GNI 3	-26,95
GNI 2	-25,66
GNI 1	-27,68

**Tabella 5.1** Risultati dell'analisi del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ . Nella prima colonna sono riportati i campioni in ordine stratigrafico, nella seconda colonna i valori del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ .

I dati del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (Tabella 5.1) sono stati forniti per cortesia del Dr. Manuel Rigo. I valori del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  della sezione di Pignola-Abriola sono compresi tra un minimo

pari a -29,95‰ (campione GNM 52, calcare silicizzato, 44,35 m) ed un massimo pari a -23,70‰ (campione GNI 10, marna, 36,10 m). La media è pari a -26,13‰.



**Figura 5.2** Andamento del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ . In grigio scuro è evidenziato il *trend* negativo della curva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , in grigio chiaro quello positivo. La linea rossa tratteggiata indica il limite Norico-Retico.

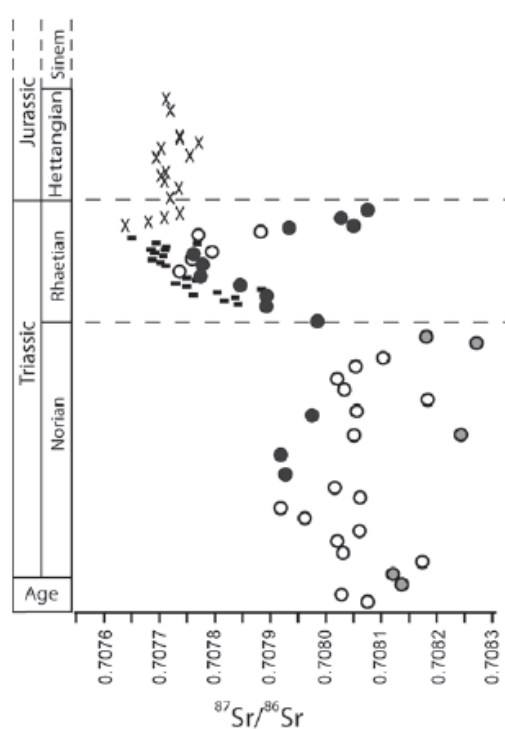
Osservando l'andamento del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (Figura 5.2Figura 5.1) si possono notare due *trend* principali: uno negativo, da 36,10 m (campione GNI 10, marna,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}=-23,70\text{‰}$ ) a 44,35 m (campione GNM 52, calcare silicizzato,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}=-29,95\text{‰}$ ), ed uno positivo, da 44,35 m a 55,70 m (campione GNI 29, *black shale*,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}=-24,41\text{‰}$ ).

La diminuzione nei valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  è causata da un aumento dell'abbondanza dell'isotopo leggero  $^{12}\text{C}$  nelle acque del Bacino di Lagonegro, che quindi registrano una variazione verso valori più negativi di  $\delta^{13}\text{C}$ . Le sorgenti di  $^{12}\text{C}$  che possono produrre un abbassamento dei valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  possono essere diverse: la messa in posto di province magmatiche, le cosiddette LIPs (le quali sono in grado

di immettere grandi quantità di anidride carbonica vulcanogenica in atmosfera e negli oceani, Marzoli *et al.*, 1999, 2004), la dissociazione di gas idrati (i quali, essendo contraddistinti da valori molto negativi di  $\delta^{13}\text{C}$ , quando vengono immessi nel sistema atmosferico-oceanico producono escursioni negative del  $\delta^{13}\text{C}$ , Dickens *et al.*, 1995, 1997), il metamorfismo termogenico del carbonio (Hesselbo *et al.*, 2000; Jahren *et al.*, 2001; Jenkyns, 2001, 2010; Svensen *et al.*, 2004; McElwain *et al.*, 2005; Kuroda *et al.*, 2007) e l'ossidazione massiva di materia organica contenuta nei suoli (Kurtz *et al.*, 2003; Higgins e Schrag, 2006). L'andamento a *step* piuttosto pronunciato della curva della sezione di Pignola-Abriola (Figura 5.2) indica un'introduzione a lungo termine a pulsioni di carbonio leggero nel sistema atmosferico-oceanico: per questa ragione, la più plausibile fonte di  $^{12}\text{C}$  in bacino potrebbe essere stata la presenza di un'importante (con possibili ripercussioni globali) attività magmatica, che ha tipicamente carattere pulsivo, sebbene a lungo termine. Anche un aumento della produttività primaria già nella fase di discesa del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  potrebbe spiegare l'andamento a *step* di questa curva. Un aumento della produttività tende a sequestrare  $^{12}\text{C}$  in forma di materia organica e perciò ad aumentare progressivamente il contenuto di  $^{13}\text{C}$  nelle acque. L'effetto finale, considerato nel lungo termine, è quello di aumentare i valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , controbilanciando così i picchi negativi dovuti all'*input* di carbonio leggero (Jenkyns, 2010).

Un'ulteriore prova a sostegno dell'assunzione della messa in posto di un'attività magmatica al limite Norico-Retico nel Bacino di Lagonegro è fornita dalla composizione isotopica dello stronzio (Callegaro *et al.*, 2012). Come illustrato nel lavoro di Callegaro *et al.* (2012), infatti, la messa in posto della CAMP (*Central Atlantic Magmatic Province*) sarebbe avvenuta già nel Retico inferiore. Durante questo periodo, il *weathering* dei primi basalti della CAMP introdusse stronzio ed osmio non radiogenico ( $^{86}\text{Sr}$  e  $^{186}\text{Os}$ ) in bacino, inducendo uno *shift* negativo dei rapporti  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  delle acque oceaniche (Figura 5.3, dove è illustrato solo l'andamento dello stronzio). L'aumento del rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  nel Retico superiore potrebbe indicare invece un aumento delle precipitazioni e quindi del

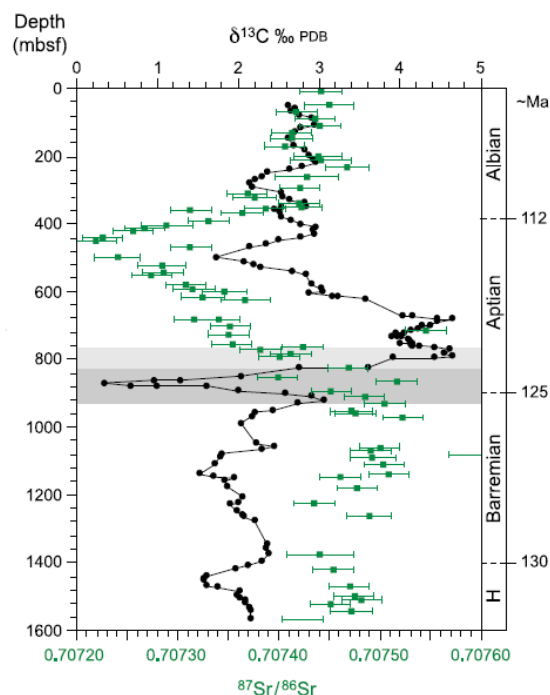
*weathering* della crosta continentale (Cohen and Coe, 2007; Kuroda *et al.*, 2010; Callegaro *et al.*, 2012), il quale introdurrebbe stronzio radiogenico in bacino. Questo aumento, inoltre, potrebbe riflettere anche un momento di stasi dell'attività della CAMP (Callegaro *et al.*, 2012). Quest'ultima assunzione, in particolare, sostiene e spiega ulteriormente l'andamento a *step* della curva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  della sezione di Pignola-Abriola.



**Figura 5.3** Variazioni isotopiche dello stronzio calcolate su fossili provenienti dal Bacino di Lagonegro e risalenti all'intervallo Norico-Hettangiano. Cerchi neri:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  calcolato su conodonti del Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova, CAI<2; cerchi grigi contornati in nero:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  calcolato su conodonti del Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova, CAI>2; cerchi bianchi e rettangoli: conodonti e brachiopodi di Korte *et al.* (2003); croci: ostriche da Jones *et al.* (1994). Fonte: Callegaro *et al.* (2012).

L'escursione positiva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  registrata nella seconda metà della curva (Figura 5.2, rettangolo grigio chiaro) è invece verosimilmente spiegabile con un aumento della produttività, oppure con un *silicate weathering* chimico molto attivo o ancora con una diminuzione dell'attività magmatica.

*Trend* simili nella curva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  si ritrovano anche in letteratura e sono associati ad eventi anossici oceanici. La curva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  dell'evento anossico Aptiano (Livello Selli o OAE 1a), per esempio, è caratterizzata da uno *shift* negativo registrato nei livelli stratigraficamente più bassi (alla base dei *black shale*), in seguito al quale la curva del  $\delta^{13}\text{C}$  ritorna verso valori più positivi che rimangono registrati nei livelli più alti delle successioni (Menegatti *et al.*, 1998; Jenkyns e Wilson, 1999; Jenkyns, 2001, 2010) (Figura 5.4).

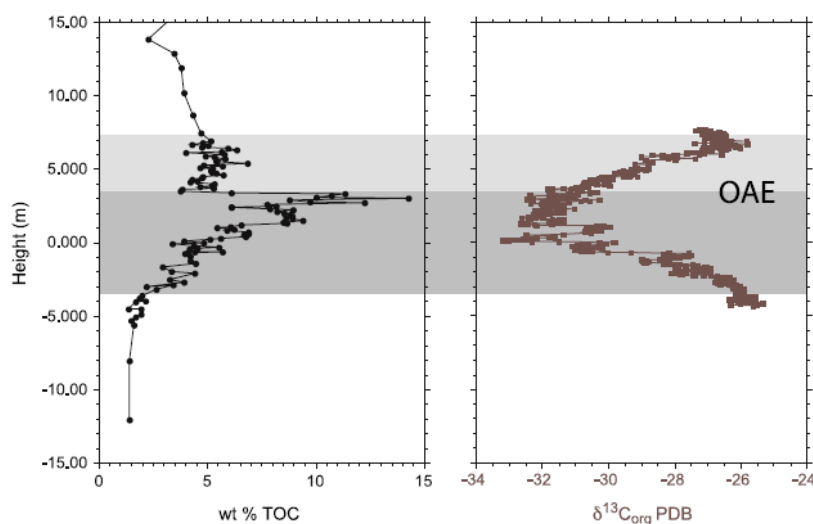


**Figura 5.4** Curva del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  e del  $\delta^{87}\text{Sr}$  della sezione di Resolution Guyot, dorsale oceanica medio-Pacificca (sito ODP 866). Notasi la firma caratteristica dell'evento anossico oceanico Aptiano (escursione negativa del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  seguita da un'escursione positiva) (Jenkyns and Wilson, 1999; Jones and Jenkyns, 2001). Fonte: Jenkyns, 2010.

L'evento anossico Toarciano mostra un trend simile: un andamento tendenzialmente positivo interrotto da uno *shift* negativo infine seguito da una variazione verso valori più positivi. In molte località Europee, l'aumento del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  avviene in corrispondenza dell'aumento del TOC (Jenkyns e Clayton,

1997; Jenkyns *et al.*, 2001; Hermoso *et al.*, 2009; Sabatino *et al.*, 2009) (Figura 5.5).

Una caratteristica distintiva dell'escursione negativa del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  degli eventi Aptiano e Toarciano (Figura 5.4 e Figura 5.5) è il pronunciato andamento a *step* della curva (simile a quello della sezione di Pignola-Abriola), il quale indica un'introduzione a pulsioni di carbonio leggero nel sistema atmosferico-oceanico (Menegatti *et al.*, 1998; Jenkyns, 2010; Kemp *et al.*, 2005).



**Figura 5.5** Curva del TOC e del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  ricavata da *black shale* Toarciani affioranti sulla costa dello Yorkshire, Inghilterra nordorientale. Fonte: Jenkyns, 2010.

## 5.2 Interpretazione geochemica della sezione

I dati finora ottenuti (TOC,  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) nella sezione di Pignola-Abriola (Figura 5.1) sembrano suggerire condizioni di anossia al limite Norico-Retico nel Bacino di Lagonegro. Attorno a questo limite, infatti, si registra un aumento nei valori di TOC,  $\delta^{15}\text{N}$  ed una diminuzione di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , come già illustrato rispettivamente nei paragrafi 3.5, 4.2 e 5.1.

In condizioni di anossia, infatti, l'espansione e l'intensificazione della *oxygen minimum zone* impedisce l'ossidazione della materia organica che precipita al fondo e si accumula e preserva nel sedimento (Schlager e Jenkyns, 1976, Jenkyns, 2010): il *record* sedimentario registrerà dunque un aumento di TOC. L'espansione della *oxygen minimum zone* induce contemporaneamente la crisi di alcuni biota: in particolare, all'interno della popolazione planctonica, saranno gli organismi a respirazione anaerobica a prevalere, come ad esempio i cianobatteri azoto-fissatori (Jenkyns, 2010). Questi batteri inducono denitrificazione delle acque, con conseguente diminuzione del  $\delta^{15}\text{N}$  (Jenkyns, 2010). Si nota infatti in Figura 5.1 che durante la fase di aumento del TOC (riquadro grigio scuro), il  $\delta^{15}\text{N}$  in un primo momento aumenta, ma, raggiunto un massimo pari a 5,91‰ (39,35 m), inizia a diminuire. Questa fase di diminuzione del  $\delta^{15}\text{N}$  corrisponde alla fase di aumento di TOC, ovvero alla fase di espansione ed intensificazione della *oxygen minimum zone*, in accordo con quanto già discusso.

Più complicata è l'interpretazione delle correlazioni esistenti tra  $^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , TOC e  $\delta^{15}\text{N}$ . Come già detto, l'espansione e l'intensificazione della *oxygen minimum zone* può essere causata da un picco di produttività primaria della popolazione planctonica, che, aumentando il *biological oxygen demand* (BOD), è in grado di consumare tutto o gran parte dell'ossigeno disponibile, producendo un'intensificazione e/o una migrazione della OMZ (Jarvis *et al.*, 1988; Leary *et al.*, 1989; Ruddiman William F., 2007). In generale, gli organismi fitoplanctonici assimilano in modo preferenziale  $^{12}\text{C}$  rispetto a  $^{13}\text{C}$ , quindi in corrispondenza di un picco di produttività si avrà un aumento di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  delle acque oceaniche (Ruddiman William F., 2007). Questo segnale può essere osservato anche nel  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , poiché, sebbene questi organismi preferiscano assumere  $^{12}\text{C}$ , in condizioni di prolungata alta produttività (che produce un arricchimento relativo in  $^{13}\text{C}$  nelle acque) inizieranno ad assimilare relativamente più  $^{13}\text{C}$ , inducendo perciò un aumento nei valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ . Di conseguenza, in condizioni di anossia in bacino ci si aspetta una corrispondenza tra l'aumento dei valori di TOC e l'aumento dei valori di  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  (Ruddiman William F., 2007; Jenkyns, 2010).



Tuttavia, nella sezione di Pignola-Abriola il *record* del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  mostra una diminuzione del rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , che continua anche in corrispondenza all'inizio dell'aumento di TOC. Quest'apparente "anomalia" è spiegabile assumendo una qualche sorgente di carbonio leggero che immette  $^{12}\text{C}$  in bacino. Dato l'andamento a *step* della curva che riflette un'immissione discontinua e a carattere pulsivo di  $^{12}\text{C}$  in bacino, l'ipotesi più accreditata è quella della presenza di un'intensa attività magmatica che introduce anidride carbonica vulcanogenica nel reservoir atmosferico-oceanico (Hesselbo *et al.*, 2000; Jahren *et al.*, 2001; Jenkyns, 2001, 2010; McElwain *et al.*, 2005; Kuroda *et al.*, 2007). Questa ipotesi è inoltre avvalorata dal fatto che un'intensa attività magmatica produce un aumento di nutrienti in bacino (e.g., Higgings *et al.*, 2012), il quale può indurre un picco di produttività, con conseguente espansione della *oxygen minimum zone* e dunque imposizione di condizioni anossiche in bacino (e.g., Jenkyns, 2010).

In questo modo è possibile assumere condizioni di anossia nel Bacino di Lagonegro e spiegare l'andamento del profilo del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ .

Sarebbe interessante valutare se queste condizioni di anossia, limitate al Bacino di Lagonegro, siano riferibili ad un evento anossico oceanico, e quindi a condizioni di anossia dei fondali oceanici estesa a scala globale.

Secondo Jenkyns (2010), infatti, per evento anossico si intende un discreto intervallo di tempo geologico (centinaia di migliaia di anni, Wilson e Norris, 2001; Erba, 2004; Sageman *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008; Suan *et al.*, 2008; Voigt *et al.*, 2008; Sabatino *et al.*, 2009; Jenkyns, 2010), durante il quale gli oceani furono caratterizzati da un'espansione ed intensificazione della *oxygen minimum zone*: una condizione geochimica particolare accompagnata da un aumento dell'accumulo di materiale organico sui fondali oceanici. Gli OAE erano originariamente definiti e riconosciuti in base alla presenza di sedimenti marini ricchi di materia organica, principalmente *black shale*. Tuttavia, studi recenti (e.g., Tsikos *et al.*, 2004) hanno mostrato come la definizione di un OAE sia strettamente legata al contenuto in materia organica (e.g., TOC,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ), piuttosto

che alla semplice presenza di determinate litologie. Sebbene gli eventi anossici oceanici si manifestino in modo diverso da luogo a luogo, e localmente sia addirittura possibile che i depositi ad essi associati siano “poveri” in materia organica (specialmente nelle facies di *shallow water* o in facies molto profonde), in linea di massima è possibile assumere un aumento della produttività organica sincrono ed a livello globale, che a sua volta richiede una maggiore disponibilità di nutrienti nella zona fotica in tutti gli oceani per centinaia di migliaia di anni.

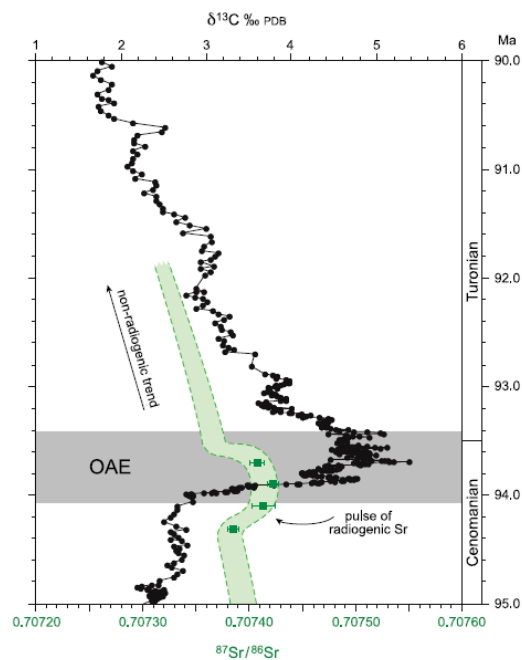
La durata di un evento anossico si può definire sulla base della curva del TOC: l’inizio ed il termine dell’evento si collocano rispettivamente dove il TOC inizia ad aumentare e dove inizia a diminuire, tornando verso valori di *background* (Jenkyns, 2010).

Per dimostrare la possibilità di un evento anossico oceanico al limite Norico-Retico, dunque, sarebbe necessario confrontare le curve di TOC,  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  della sezione di Pignola-Abriola con quelle di altre sezioni di altri bacini, integrandole possibilmente con le curve di  $\delta^{87}\text{Sr}$ ,  $\delta^{187}\text{Os}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ .

Questi indicatori geochimici, infatti, possono essere molto utili per identificare un evento anossico oceanico.

In particolare, i rapporti  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  possono avere un differente comportamento, a seconda dei processi più efficaci in atto durante l’evento anossico: questi rapporti tendono ad aumentare nelle acque oceaniche se l’aumento del *weathering* continentale è il processo predominante (Elderfield, 1986; Peucker-Ehrenbrink e Ravizza, 2000; Jenkyns, 2010, Callegaro *et al.*, 2012), tendono invece a diminuire quando gli *input* vulcanogenico ed/od idrotermale sono predominanti (Bralower *et al.*, 1997; Jones e Jenkyns, 2001). Ciò è dovuto al fatto che il *weathering* di rocce silicatiche continentali aumenta la concentrazione di stronzio ed osmio radiogenico ( $^{87}\text{Sr}$  ed  $^{187}\text{Os}$ ) nelle acque oceaniche, facendo aumentare così il valore dei rapporti  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ; la messa in posto di una provincia magmatica, invece, aumenta la concentrazione degli isotopi non radiogenici ( $^{86}\text{Sr}$  ed  $^{186}\text{Os}$ ), facendo diminuire il  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ed il

$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$  (e.g., Jons e Jenkyns, 2000; Cohen e Coe, 2007; Callegaro *et al.*, 2012). La letteratura riporta come in molti casi un evento anossico oceanico sia conseguenza della messa in posto di una provincia magmatica (LIPs, Jenkyns, 2010): il *record* dello Sr del Livello Bonarelli in alcune sezioni dell'Appennino meridionale mostra un aumento dello  $^{87}\text{Sr}$  in corrispondenza dell'evento Cenomaniano-Turoniano (OAE 2) (Frijia e Parente, 2008, Figura 5.6). L'andamento dello stronzio della sezione di Pignola-Abriola è riportato nel paragrafo 5.1.



**Figura 5.6** Curve del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dell'evento Cenomaniano-Turoniano. Fonte: Jenkyns, 2010.

Il *record* del  $\delta^{18}\text{O}$  può essere utilizzato come paleotermometro per la valutazione di variazioni di temperatura. I dati a disposizione ricavati da carbonati inorganici o da altri *proxy* alternativi, hanno permesso di stabilire che gli OAE avvengono durante intervalli di *greenhouse world* e, in particolare, si raggiungono massimi di temperatura durante le fasi di *climax* degli OAE (Jenkyns, 2010). Nel caso dell'evento Cenomaniano-Turoniano, ad esempio, gli isotopi dell'ossigeno ottenuti da *chalk* pelagici (e da brachiopodi ben conservati contenuti al loro

interno) nord europei suggeriscono che le temperature alle medie latitudini aumentarono di circa 6-7°C durante il tardo Cenomaniano fino a raggiungere un massimo nel Turoniano medio (Jenkyns *et al.*, 1994; Voigt *et al.*, 2006; Jenkyns, 2010). Nel caso dell'evento Albiano (OAE 1b), invece, i dati ricavati dal *bulk* hanno permesso di identificare un aumento di circa 8°C nelle paleotemperature durante l'evento Paquier. Gli isotopi dell'ossigeno ricavati dalle carote estratte dall'Oceano Atlantico (ODP 1049) indicano in modo analogo un riscaldamento della superficie dell'oceano seguito da un raffreddamento (Erbacher *et al.*, 2001; Jenkyns, 2010). I dati ad alta risoluzione degli isotopi dell'ossigeno ricavati da alcuni siti DSDP nella catena medio Pacifica, basati su campioni a basso contenuto di carbonato e scarsamente diagenizzati, suggeriscono un pulso di riscaldamento rapido di circa 8°C durante il periodo antecedente l'evento Aptiano (OAE 1a), seguito poi da un *trend* di raffreddamento (Ando *et al.*, 2008; Jenkyns, 2010). Di conseguenza, se nel Bacino di Lagonegro, al limite Norico-Retico, è avvenuto effettivamente un episodio di anossia riferibile ad un evento anossico oceanico, si attende una curva del  $\delta^{18}\text{O}$  con evidenze simili a quelle sopra descritte.

## Conclusioni

L'analisi biostratigrafica sulla base di associazioni a conodonti della sezione di Pignola-Abriola ha migliorato la precedente biostratigrafia, ponendo la prima comparsa di *Misikella hernsteini* nel campione PR 16 (24,90 m) ed integrandola con il ritrovamento della specie *Misikella buseri* (prima comparsa nel campione FIG 40, 56,60 m) e di esemplari appartenenti al genere *Zieglericonus* (porzione superiore della successione, a partire dal campione GNC 100, 55,93 m). Sono state inoltre riconosciute due nuove specie appartenenti al genere *Misikella*, identificate con nomenclatura aperta specie *Misikella* sp. A, la cui comparsa è documentata a partire dal campione GNC 100 (55,93 m) e in totale sono stati individuati 52 esemplari, e *Misikella* sp. B, 28 esemplari, comparsa dal campione FIG 38 (54,20 m).

L'analisi del TOC è stata effettuata confrontando il metodo standard dell'attacco acido col metodo della muffola proposto dal Dr. G. Concheri. Il metodo standard prevede l'eliminazione del carbonio inorganico del materiale per reazione con acido cloridrico diluito al 10%. Il metodo della muffola, invece, comporta la rimozione del carbonio organico presente nel materiale tramite riscaldamento in muffola a 550°C. Il confronto tra le due metodologie analitiche svolto su campioni polverizzati di 100 mg mostra l'ottima corrispondenza fra i due metodi. Le opportune valutazioni statistiche sono state eseguite nel rispetto della normativa UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 e riportano un coefficiente di determinazione  $R^2$  pari a 0,934 ed un indice di Pearson  $\rho_{X,Y}$  pari a 0,967. Entrambi i risultati sono altamente significativi ed indicano chiaramente che le due metodologie analitiche si equivalgono. Il metodo della muffola, tuttavia, presenta diversi vantaggi rispetto al metodo standard, in quanto evita l'uso di sostanze acide dannose per l'uomo, l'ambiente ed i macchinari ed è potenzialmente applicabile anche a litologie non carbonatiche.

Oltre alle analisi di TOC, sono state eseguite analisi geochimiche su materia organica di  $\delta^{15}\text{N}$  della sezione di Pignola-Abriola, le quali hanno permesso di delineare condizioni di anossia nel Bacino di Lagonegro al limite Norico-Retico. Il *record* del TOC, infatti, mostra il tipico andamento -prima positivo e poi negativo- osservato durante gli eventi anossici oceanici. Per dimostrare la presenza di un evento anossico oceanico al limite Norico-Retico, tuttavia, si rende necessaria la correlazione su base geochimica (*e.g.*, almeno TOC e  $\delta^{13}\text{C}$ ) con altre sezioni localizzate in aree diverse ed in contesti deposizionali differenti, in modo tale da confermare l'estensione globale del fenomeno. Il *record* del  $\delta^{15}\text{N}$  mostra anch'esso un andamento riconducibile a quello documentato durante gli eventi anossici oceanici descritti in letteratura, esibendo un *trend* positivo seguito da uno negativo. Per avvalorare l'ipotesi di condizioni anossiche nel Bacino di Lagonegro, i dati geochimici ottenuti in questo lavoro di tesi sono stati confrontati con quelli del  $\delta^{13}\text{C}$  già disponibili: il *dataset* ottenuto conferma il quadro sopra descritto ed è ancora una volta confrontabile con i dati riportati in letteratura riguardo gli eventi anossici oceanici. La curva del  $\delta^{13}\text{C}$ , infatti, mostra un andamento antitetico rispetto a quelle del TOC e del  $\delta^{15}\text{N}$ , presentando un *trend* negativo seguito da un *trend* positivo.

## Ringraziamenti

Sono molte le persone che vorrei ringraziare per avermi guidata, accompagnata e sostenuta durante la bellissima e travagliata esperienza che è stata il lavoro di tesi.

In primo luogo ringrazio il mio relatore, il Dr. Manuel Rigo, per avermi dato la possibilità di mettermi alla prova con delle tematiche affascinanti, stimolanti e riguardanti gli argomenti che ho sempre studiato con più passione. Lo vorrei ringraziare anche per la comprensione e l'attenzione che non mi hai mai fatto mancare.

Ringrazio anche la mia correlatrice, la Dr.ssa Claudia Agnini, per la sua attenzione e la sua cura dei dettagli (specialmente per gli schemi ed i diagrammi!). Ed ovviamente per i suoi cioccolatini e le sue caramelle, sostegno fondamentale durante i pomeriggi trascorsi al microscopio!

Un ringraziamento speciale va al “*dream team* Agripolis”, al mio correlatore Dr. Giuseppe Concheri ed al Dr. Fabio Stellan, per avermi permesso di lavorare nel loro laboratorio e coi quali è stato un piacere ed un onore lavorare assieme. Grazie per avermi fatta sentire sempre accolta e a mio agio, e per avermi sostenuta col vostro aiuto e appoggio.

Ringrazio i tecnici di laboratorio del Dipartimento, il Dr. Lorenzo Franceschini e la Dr.ssa Carlotta Betto, che hanno sopportato per settimane intere il ronzio del minidriller e le percussioni del martello. Scusate ancora per il mortaio!

Ringrazio il Dr. Matteo Maron, per il suo aiuto nella creazione della colonna stratigrafica.

Ringrazio la mia famiglia, mia mamma, zie, zii e cugini, perché mi hanno sempre incoraggiata e mi hanno sempre fatto capire che sono orgogliosi di me, e questo per me è importante.

Infine ringrazio la persona più importante di tutte, quella che veramente mi è stata vicina in qualsiasi, e sottolineo qualsiasi, situazione. Non serve dire molto, sarebbe troppo: un grazie vale più di mille parole. Grazie amore mio.



## Appendice A

PIGNOLA-ABRIOLA SECTION					
Sample	C tot	C inorg	TOC muff	TOC acid	acid-muff
PAi 191	11,392	10,984	0,408	1,984	1,576
PAi 189	10,479	10,345	0,134	2,321	2,187
PAi 187	8,878	8,649	0,229	2,014	1,785
GNM 119	11,240	10,929	0,311	0,149	-0,162
PAi 185	2,850	2,325	0,525	1,863	1,338
GNM 117	11,439	11,026	0,413	0,452	0,039
PAi 184	9,178	8,698	0,48	2,103	1,623
GNI 29	1,293	0,024	1,269	0,96	-0,309
PAi 180	7,893	6,828	1,065	3,654	2,589
GNI 28	1,067	0,044	1,023	1,259	0,236
GNI 27	5,417	0,060	5,357	5,548	0,191
PAi 173	10,740	6,458	4,282	5,663	1,381
GNM 102	7,508	1,326	6,182	8,41	2,228
GNI 26	5,107	0,022	5,085	5,684	0,599
PAi 168	0,950	0,689	0,261	1,359	1,098
PAi 166	0,312	0,254	0,058	0,136	0,078
PAi 164	1,320	0,985	0,335	0,963	0,628
PAi 162	0,539	0,421	0,118	0,079	-0,039
GNI 25	6,031	0,036	5,995	6,664	0,669
PAi 160	0,360	0,235	0,125	0,096	-0,029
GNM 85	0,858	0,302	0,556	0,618	0,062
PAi 157	1,059	0,895	0,164	0,107	-0,057
PAi 155	4,347	3,251	1,096	2,113	1,017
GNI 24	4,775	0,380	4,395	4,78	0,385
GNI 23	8,300	0,067	8,233	9,895	1,662
GNI 22	3,178	0,022	3,156	3,667	0,511
GNI 21	4,446	0,051	4,395	5,074	0,679
GNI 20	12,045	0,156	11,889	12,653	0,764
GNI 19b	8,389	0,337	8,052	9,024	0,972
Pai 146dark	4,189	3,243	0,946	1,895	0,949
PAi 146bright	0,050	0,019	0,031	0,945	0,914
GNI 19	0,959	0,032	0,927	0,943	0,016
GNI 18	9,955	0,020	9,935	11,623	1,688
PAi 143	0,329	0,149	0,18	0,106	-0,074
GNI 17	10,950	0,186	10,764	12,589	1,825
PAi 142	11,448	3,965	7,483	10,337	2,854
GNI 16	1,108	0,082	1,026	0,728	-0,298
GNI 15	2,034	0,064	1,97	2,032	0,062
GNI 14	2,154	0,022	2,133	2,566	0,433
PAi 136	10,683	6,380	4,304	6,856	2,552
PAi 134	1,519	1,073	0,446	2,321	1,875
GNM 52	9,919	3,311	6,608	8,663	2,055
GNP 3	8,842	1,774	7,068	7,845	0,777
GNP 2	8,615	0,012	8,602	10,681	2,079
GNM 41A	6,973	0,013	6,96	8,327	1,367
PAi 119	10,483	4,324	6,159	8,045	1,886
GNM 37	8,603	3,235	5,368	6,074	0,706
GNM 35B	14,779	4,817	9,962	10,557	0,595
PAi 116	8,622	3,987	4,635	6,125	1,49
GNP 1	1,757	0,020	1,738	2,967	1,229
PAi 111	11,692	4,482	7,21	8,014	0,804
GNI 13	0,711	0,019	0,693	0,818	0,125
PAi 108	14,876	3,118	11,758	13,025	1,267
GNI 12	5,026	0,020	5,005	5,96	0,955
GNI 11	5,814	0,039	5,775	6,261	0,486
GNI 10	8,302	0,041	8,261	8,876	0,615

Sample	C tot	C inorg	TOC muff	TOC acid	acid-muff
GNI 9	6,105	2,398	3,707	3,992	0,285
PAi 104	8,815	7,915	0,9	1,451	0,551
PAi 101	8,490	8,224	0,266	0,941	0,675
PARC 1	1,107	0,843	0,264	2,354	2,09
PARC 3	0,443	0,346	0,097	1,979	1,882
PARC 6	0,879	0,651	0,228	1,853	1,625
PARC 7	6,565	5,961	0,604	2,58	1,976
PARC 10	3,514	2,916	0,598	3,668	3,07
GNI 8	2,298	0,624	1,674	1,855	0,181
GNI 7	0,726	0,546	0,18	0,309	0,129
GNI 6	0,724	0,660	0,064	0,164	0,1
PARC 12	0,764	0,388	0,376	2,923	2,547
PARC 15	1,123	0,820	0,303	1,88	1,577
GNI 5	1,901	0,948	0,954	1,348	0,394
GNI 4	0,060	0,044	0,016	0,152	0,136
GNI 3	6,631	0,071	6,56	6,841	0,281
PARC 16	2,860	2,771	0,089	2,036	1,947
GNI 2	6,249	0,467	5,782	5,996	0,214
GNC 1	2,326	0,054	2,272	2,589	0,317
PAi 76	9,483	8,506	0,976	2,654	1,678
PAi 74	0,339	0,177	0,162	0,092	-0,07
PAi 72	11,256	8,540	2,715	3,854	1,139
PAi 68	2,788	2,633	0,155	0,191	0,036
PAi 65	10,183	8,265	1,918	2,966	1,048
PAi 60	12,278	10,012	2,266	3,771	1,505
PAi 55	2,054	0,017	2,037	3,657	1,62
PAi 50	11,070	9,460	1,609	2,851	1,242
PAi 46	2,564	2,383	0,181	1,674	1,493
PAi 41	10,255	10,029	0,226	3,221	2,995
PAi 38	8,993	3,810	5,183	7,345	2,162
PAi 35	6,632	6,421	0,21	1,861	1,651
PAi 32	7,964	5,865	2,099	4,233	2,134
PAi 31	8,361	8,184	0,177	1,981	1,804
PAi 29	12,972	8,534	4,438	6,425	1,987
PAi 19	12,158	10,888	1,27	3,364	2,094
PAi 16	7,047	5,632	1,415	3,526	2,111
PAi 11	12,579	11,106	1,473	3,668	2,195
PAi 9	9,813	8,506	1,307	3,045	1,738
PAi 0	10,029	9,336	0,693	2,341	1,648

**Tabella A** Nella prima colonna sono riportati i campioni in ordine stratigrafico, nella seconda colonna sono riportate le misure del carbonio totale ( $C_{tot}$ ) eseguite al CNS, nella terza colonna invece sono riportate le misure del carbonio inorganico ( $C_{inorg}$ ) eseguite al CNS previa muffolata. Nella quarta colonna sono riportati i valori del carbonio organico totale (TOC) di ogni campione, ottenuti per differenza tra il carbonio totale ( $C_{tot}$ ) ed il carbonio inorganico ( $C_{inorg}$ ). Nella quinta colonna sono riportati i valori del carbonio organico totale (TOC) ottenuti col metodo standard dell'acidificazione. Nell'ultima colonna sono state riportate le differenze fra i valori del TOC ottenuto col metodo standard dell'acido ed i valori del TOC ottenuti col metodo della muffola. Si può apprezzare una certa discrepanza fra i due risultati: in linea di massima, i valori del carbonio organico totale (TOC) ottenuti col metodo standard dell'acidificazione risultano leggermente superiori rispetto a quelli ottenuti col metodo della muffola, fatta eccezione per alcuni campioni (PAi 74, GNI 16, PAi 143, PAi 157, PAi 160, PAi 162, GNI 29, GNI 119).

## Appendice B

PIGNOLA-ABRIOLA SECTION			
Black shale	Marne e calcare marnosi	Calcari dolomitizzati	Calcari silicizzati
id sample	id sample	id sample	id sample
GNI 1	PA i 104	PAi 0	PA i 32
GNI 2	PA i 166	PAi 9	PA i 35
GNI 3	GNI 6	PAi 11	PA i 38
GNI 4	GNI 7	PAi 16	PA i 41
GNI 5	GNI 8	PAi 19	PA i 46
GNI 11	GNI 9	PAi 29	PA i 50
GNI 12	GNI 10	PAi 31	PA i 55
GNI 13	GNI 15		PA i 60
GNI 14	GNI 23		PA i 65
GNI 16	GNI 24		PA i 68
GNI 17	GNI 26		PA i 72
GNI 18	GNP 1		PA i 74
GNI 19	GNP 2		PA i 76
GNI 19B	GNP 3		PA i 101
GNI 20			PA i 108
GNI 21			PA i 111
GNI 22			PA i 116
GNI 25			PA i 119
GNI 27			PA i 134
GNI 28			PA i 136
GNI 29			PA i 142
			PA i 143
			PA i 146 Bright
			PA i 146 Dark
			PA i 155
			PA i 157
			PA i 160
			PA i 162
			PA i 164
			PA i 168
			PA i 173
			PA i 180
			PA i 184
			PA i 185
			PA i 187
			PA i 189
			PA i 191
			GNM 35B
			GNM 37
			GNM 41A
			GNM 52
			GNM 85
			GNM 102
			GNM 117
			GNM 119
			PARC 1
			PARC 3
			PARC 6
			PARC 7
			PARC 10
			PARC 12
			PARC 15
			PARC 16

**Tabella B** Elenco dei campioni suddivisi per litologia.



# Appendice C

**Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005**

**Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura**

**Sezione 5: Requisiti Tecnici**

**5.4 Metodi di prova e di taratura e validazione dei metodi**

**5.4.5 Validazione dei metodi**

5.4.5.1 La validazione è la conferma attraverso esame e l'apporto di evidenza oggettiva che i requisiti particolare per l'utilizzazione prevista siano soddisfatti.

5.4.5.2 Il laboratorio deve validare i metodi non normalizzati, i metodi sviluppati/progettati dal laboratorio, i metodi normalizzati utilizzati al di fuori del proprio scopo e campo di applicazione prefissato, come pure estensioni e modifiche di metodi normalizzati per confermare che i metodi siano adatti all'utilizzazione prevista. La validazione deve essere estesa in modo da soddisfare le esigenze di una data applicazione o di un campo di applicazione. [...]

5.4.5.3 Il campo e l'accuratezza dei valori ottenibili da metodi validati (per esempio l'incertezza dei risultati, i limiti di rilevazione, la selettività del metodo, la linearità, la ripetibilità e/o la riproducibilità, la robustezza nei confronti di influenze esterne e/o la sensibilità incrociata nei confronti di interferenze provenienti dalla matrice del campione/oggetto da provare), così come valutati per l'utilizza previsto, devono corrispondere alle esigenze del cliente. [...]

Le tecniche utilizzate per la determinazione delle prestazioni di un metodo possono essere una o più delle seguenti:

- Taratura utilizzando campioni o materiali di riferimento
- Confronto dei risultati ottenuti con altri metodi (standard o validati)

- Confronti interlaboratorio
- Valutazione sistematica dei fattori che influenzano il risultato
- Stima dell'incertezza dei risultati sulla base di una conoscenza teorica dei principi teorici del metodo e di una esperienza pratica

Documenti guida e di riferimento:

- UNICHIM (Manuale 179/0, 179/1, 179/2)
- EURACHEM
- Documenti ARPA Emilia Romagna
- Documenti ISTISAN

## Appendice D

PIGNOLA-ABRIOLA SECTION									
Sample	TOC% 10mg		TOC% 30mg		Sample	TOC% 10mg		TOC% 30mg	
	Muffola	Acido	Muffola	Acido		Muffola	Acido	Muffola	Acido
PA i 0	0,940	0,746	0,227	0,230	GNM 37	0,594	0,698	0,278	0,266
PA i 9	0,358	0,345	0,271	0,294	PA i 119	0,474	0,645	0,058	0,058
PA i 11	0,567	0,638	0,358	0,255	GNM 41A	0,242	0,590	0,242	0,260
PA i 16	0,446	0,540	0,349	0,311	GNP 2	0,048	0,097	0,658	0,645
PA i 19	0,585	0,566	0,320	0,400	GNP 3	0,168	0,306	0,193	0,261
PA i 29	0,366	0,413	0,352	0,380	GNM 52	0,501	0,644	0,416	0,446
PA i 31	0,747	0,560	0,312	0,251	PA i 134	0,823	0,923	0,761	0,753
PA i 32	0,423	0,554	1,061	0,913	PA i 136	0,692	0,854	0,271	0,254
PA i 35	0,341	0,677	0,319	0,311	GNI 14	0,882	1,156	0,278	0,376
PA i 38	0,370	0,539	0,834	0,838	GNI 15	0,799	1,009	0,317	0,377
PA i 41	0,335	0,491	0,756	0,612	GNI 16	0,602	1,084	0,167	0,151
PA i 46	0,558	0,561	0,356	0,113	PA i 142	0,618	0,839	1,039	0,973
PA i 50	0,448	0,598	0,388	0,299	GNI 17	0,620	1,118	1,060	0,971
PA i 55	0,738	0,677	1,227	1,016	PA i 143	0,640	0,803	0,314	0,369
PA i 60	0,678	0,498	0,201	0,121	GNI 18	0,952	1,327	0,343	0,366
PA i 65	0,725	0,694	0,578	0,110	GNI 19	0,629	0,736	0,736	0,752
PA i 68	0,384	0,464	0,407	0,102	PA i 146 Bright	0,679	0,640	0,678	0,764
PA i 72	0,445	0,532	0,232	0,102	PA i 146 Dark	0,691	0,884	0,256	0,261
PA i 74	0,467	0,520	0,311	0,198	GNI 19b	0,876	0,940	0,335	0,350
PA i 76	0,389	0,429	0,245	0,102	GNI 20	0,543	0,831	0,213	0,347
GNI 1	2,272	2,402	0,312	0,197	GNI 21	0,417	0,633	0,332	0,340
GNI 2	1,488	1,482	0,343	0,198	GNI 22	0,672	0,947	0,838	0,862
PARC 16	0,489	0,687	0,490	0,399	GNI 23	0,632	0,895	2,613	2,435
GNI 3	1,619	1,639	0,846	0,604	GNI 24	0,778	1,160	1,424	1,043
GNI 4	2,865	2,800	0,654	0,114	PA i 155	0,427	0,585	0,195	0,246
GNI 5	0,950	1,026	0,753	0,526	PA i 157	0,510	0,760	1,339	1,046
PARC 15	0,454	0,574	0,412	0,296	GNM 85	0,396	0,736	2,155	1,947
PARC 12	0,560	0,674	0,578	0,394	PA i 160	0,457	0,685	0,145	0,245
GNI 6	0,401	0,631	0,978	0,793	GNI 25	0,349	0,776	0,454	0,444
GNI 7	0,260	0,500	0,438	0,388	PA i 162	0,467	0,893	0,108	0,131
GNI 8	0,794	0,825	0,559	0,495	PA i 164	0,336	0,732	0,135	0,243
PARC 10	0,881	0,828	0,655	0,585	PA i 166	0,426	0,576	0,621	0,343
PARC 7	0,419	0,519	0,915	0,710	PA i 168	0,220	0,406	0,673	0,642
PARC 6	0,577	0,665	0,344	0,310	GNI 26	1,129	1,548	0,711	0,744
PARC 3	1,128	1,519	0,617	0,602	GNM 102	0,244	0,580	0,102	0,139
PARC 1	1,130	1,181	0,644	0,663	PA i 173	0,102	0,631	0,480	0,352
PA i 101	0,129	0,310	0,610	0,790	GNI 27	0,714	0,654	0,296	0,259
PA i 104	0,702	0,716	0,832	0,881	GNI 28	0,931	0,837	0,265	0,163
GNI 9	0,441	0,687	0,914	0,879	PA i 180	0,389	0,797	0,395	0,263
GNI 10	0,331	0,429	0,560	0,567	GNI 29	1,121	1,314	0,152	0,173
GNI 11	0,793	1,183	0,652	0,466	PA i 184	0,431	0,867	0,318	0,377
GNI 12	0,403	0,666	0,544	0,565	GNM 117	0,602	0,634	0,139	0,284
PA i 108	0,354	0,612	0,115	0,165	PA i 185	0,249	0,742	0,136	0,080
GNI 13	0,681	0,850	0,066	0,059	GNM 119	0,420	0,741	0,211	0,210
PA i 111	0,675	0,732	0,243	0,364	PA i 187	0,192	0,341	0,220	0,190
GNP 1	0,094	0,125	0,337	0,299	PA i 189	0,191	0,552	0,141	0,274
PA i 116	0,233	0,626	0,241	0,354	PA i 191	0,107	0,384	0,991	0,883
GNM 35B	0,965	0,739	0,387	0,362					

**Tabella D** Valori di TOC ottenuti con campioni da 10 mg e 30 mg.





## Bibliografia

Amodeo F. (1999), *Il Triassico terminale–Giurassico del Bacino Lagonegrese. Studi stratigrafici sugli Scisti Silicei della Basilicata (Italia meridionale)*, Memoires de Geologie (Lausanne), vol. 33, pp. 1–123.

Ando A., Kaiho K., Kawahata H. and Kakegawa T. (2008), *Timing and magnitude of early Aptian extreme warming: Unraveling primary  $d18O$  variation in indurated pelagic carbonates at Deep Sea Drilling Project Site 463, central Pacific Ocean*, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., vol. 260, pp. 463–476

Arthur M.A. and Premoli Silva I. (1982), *Development of widespread organic carbon - rich strata in the Mediterranean Tethys*, in Nature and Origin of Cretaceous Carbon-Rich Facies, edited by S.O. Schlanger and M.B. Cita, pp. 7-54, Academic, London

Baudin F., Fiet N., Coccioni R. and Galeotti S. (1998), *Organic matter characterisation of the Selli Level (Umbria -Marche Basin, central Italy)*, Cretaceous Res., vol. 19, pp. 701-714

Bazzucchi P., Bertinelli A., Ciarapica G., Marcucci M., Passeri L., Rigo M., Roghi G. (2005), *The Late Triassic–Jurassic stratigraphic succession of Pignola (Lagonegro-Molise Basin, Southern Apennines, Italy)*, Bollettino Società Geologica Italiana, vol. 124, pp. 143–153

Bernoulli D. and Jenkyns H.C. (2009), *Ancient oceans and continental margins of the Alpine-Mediterranean Tethys: Deciphering clues from Mesozoic pelagic sediments and ophiolites*, Sedimentology, vol. 56, pp. 149-190

Bonarelli G. (1891), *Il territorio di Gubbio*, Notizie geologiche, Tipografia Economica, Roma

Bralower T.J., Fullagar P.D., Paull C.K., Dwyer G.S. and Leckie R.M. (1997), *Mid-Cretaceous strontium-isotope stratigraphy of deep-sea sections*, Geol. Soc. Am. Bull., vol. 109, pp. 1421-1442

Callegaro S., Rigo M., Chairaida M., Marzoli A. (2012), *Latest Triassic marine Sr isotopic variations, possible causes and implications*, Terra Nova, vol. 24, pp. 130-135

Carter E.S. (1993), *Biochronology and Paleontology of uppermost Triassic (Rhaetian) radiolarians, Queen Charlotte Islands, British Columbia, Canada*, Memoires de Geologie (Lausanne), vol. 11, pp. 1-176

Coccioni R., Nesci O., Tramontana C.F., Wezel C.F. and Moretti E. (1987), *Descrizione di un livello guida "Radiolaritico Bituminoso Ittiolitico" alla base delle Marne a Fucoidi nell'Appennino Umbro-Marchigiano*, Boll. Soc. Geol. Ital., vol. 106, pp. 183-192

Cohen A.S., Coe A.L. and Kemp D.B. (2007), *The Late Palaeocene–Early Eocene and Toarcian (Early Jurassic) carbon isotope excursions: A comparison of their time scales, associated environmental changes, causes and consequences*, J. Geol. Soc., vol. 164, pp. 1093-1108

Coplen T.B., Brand W.A., Gehre M., Gröning M., Meijer H.A.J., Toman B., Verkouteren R.M. (2006), *New Guidelines for  $\delta^{13}\text{C}$  Measurements*, Analytical Chemistry, vol. 78, pp. 2439-2441

Cowen R. (2000), *The K-T extinction, History of Life*, Blackwell Science

Dickens G. R., Castillo M. M., Walker J.C.G. (1997), *A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of methane hydrate*, Geology, vol. 25, pp. 259-262

Dickens G. R., O'Neil J.R., Rea D.K., Owen R.M. (1995), *Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene*, Paleoceanography, vol. 10, pp. 965-971

Di Leo P., Martino C., Mastandrea A., Perri E. (2003), *Kubler index and Conodont color alteration index as thermal indicators from Lower Triassic to Jurassic pelagic successions of the Lucanian Apennine, Southern Italy*. In Passeri L. (ed.): International Workshop: 'Late Triassic–Early Jurassic events in the framework of the Pangea break-up', Abstracts, vol. 34-35, 30 September to 1 October 2003, Capri, Università degli Studi di Perugia

Drobne K. (1996), *The Role of impact processes in the geological and biological evolution of planet Earth: abstracts geology of West Slovenia, field guide*, international workshop, September 27-October 2, Postojna, Slovenia

Dumitrescu M. and Brassell S.C. (2006), *Compositional and isotopic characteristics of organic matter for the early Aptian oceanic anoxic event at Shatsky Rise, ODP Leg 198*, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 235, pp. 168-191

Elderfield H. (1986), *Strontium isotope stratigraphy*, *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, vol. 57, pp. 71-90

Epstein A.G., Epstein J.B., Harris L.D (1977), *Conodont color alteration an index to organic metamorphism*, US Geological Survey Professional Paper, vol. 995, pp. 1-27

Erba E. (2004), *Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events*, *Mar. Micropaleontol.*, vol. 52, pp. 85-106

Erbacher J., Huber B.T., Norris R.D. and Markey M. (2001), *Increased thermohaline stratification as a possible cause for an ocean anoxic event in the Cretaceous period*, *Nature*, vol. 409, pp. 325-327

Farrimond P., Talbot H.M., Watson D.F., Schulz L.K. and Wilhelms A. (2004), *Methylhopanoids: Molecular indicators of ancient bacteria and a petroleum correlation tool*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 68, pp. 3873-3882

French B.M. (1998), *Traces of catastrophe: a handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures*, Houston: Lunar and planetary institute, LPI contribution, vol. 954

Frijia G. and Parente M. (2008), *Strontium isotope stratigraphy in the upper Cenomanian shallow-water carbonates of the southern Apennines: Short-term perturbations of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  during the oceanic anoxic event 2*, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 261, pp. 15-29

Giordano N., Rigo M., Ciarapica G, Bertinelli A. (2010), *New biostratigraphical constraints for the Norian/Rhaetian boundary: data from Lagonegro Basin, Southern Apennines, Italy*, *Lethaia*, vol. 43, pp. 573-586

Hallam A. (1967), *The depth significance of shales with bituminous laminae*, Marine Geology, vol. 5, pp. 481-493

Hermoso, M., Le Callonnec L., Minoletti F., Renard M. and Hesselbo S.P. (2009), *Expression of the Early Toarcian negative carbon-isotope excursion in separated carbonate microfactions (Jurassic, Paris Basin)*, Earth Planet. Sci. Lett., vol. 277, pp. 194-203

Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. (2001), *Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results*, Journal of Paleolimnology, vol. 25, pp. 101-110

Hesselbo S.P., Gröcke D.R., Jenkyns H.C., Bjerrum C.J., Farrimond P., Morgans Bell H.S. and Green O.R. (2000), *Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event*, Nature, vol. 406, pp. 392-395

Higgins J.A, Schrag D.P (2006), *Beyond methane: towards a theory for the Paleocene–Eocene thermal maximum*, Earth Planet, Sci. Lett. vol. 245, pp. 523–537

Jahren A.H., Arens N.C., Sarmiento G., Guerrero J. and Amundson R. (2001), *Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous*, Geology, vol. 29, pp. 159-162

Jarvis I., Carson G.A., Cooper M.K.E., Hart M.B., Leary P.N., Tocher B.A., Horne D., Rosenfeld A. (1988), *Microfossil assemblages and the Cenomanian–Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event*, Cretaceous Research, vol. 9, pp. 3–103

Jenkyns H.C., Gale A.S. and Corfield R.M. (1994), *Carbon and oxygen-isotope stratigraphy of the English Chalk and Italian Scaglia and its palaeoclimatic significance*, Geol. Mag., vol. 131, pp. 1-34

Jenkyns H.C. and Clayton C.J. (1997), *Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: Chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event*, Sedimentology, vol. 44, pp. 687-706

Jenkyns H.C. and Wilson P.A. (1999), *Stratigraphy, paleoceanography, and evolution of Cretaceous Pacific guyots: Relics from a greenhouse Earth*, Am. J. Sci., vol. 299, pp. 341-392

Jenkyns H.C., Gröcke D. R. and Hesselbo S.P. (2001), *Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the early Toarcian oceanic anoxic event*, Paleoceanography, vol. 16, pp. 593-603

Jenkyns H.C., Matthews A., Tsikos H. and Erel Y. (2007), *Nitrate reduction, sulfate reduction, and sedimentary iron isotope evolution during the Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event*, Paleoceanography, vol. 22, PA3208

Jenkyns H.C. (2010), *Geochemistry of oceanic anoxic events*, Geochemistry Geophysics Geosystems G<sup>3</sup>, published by AGU and the Geochemical Society, vol. 11

Jones C.E. and Jenkyns H.C. (2001), *Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous*, Am. J. Sci., vol. 301, pp. 112-149

Junium C.K. and Arthur M. A. (2007), *Nitrogen cycling during the Cretaceous, Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event II*, Geochem. Geophys. Geosyst., vol. 8, Q03002

Kashiyama Y., Ogawa N.O., Kuroda J., Shiro M., Nomoto S., Tada R., Kitazato H. and Ohkouchi N. (2008), *Diazotrophic cyanobacteria as the major photoautotrophs during mid-Cretaceous oceanic anoxic events: Nitrogen and carbon isotopic evidence from sedimentary porphyrin*, Org. Geochem., vol. 39, pp. 532-549

Kemp D.B., Coe A.L., Cohen A.S. and Schwark L. (2005), *Astronomical pacing of methane release in the early Jurassic period*, Nature, vol. 437, pp. 396-399

Kozur H., Mock R. (1974), *Zwei neue Conodonten-Arten aus der Trias des Slowakischen Karstes*, Cas. Miner. Geol., vol. 19, 2, pp. 135-139

Kozur H., Mock R. (1991), *New Middle Carnian and Rhaetian conodonts from Hungary and the Alps. Stratigraphic importance and tectonic implications for the Buda Mountains and adjacent areas*, Jb. Geol. B.-A., vol. 134, pp. 271-297

Kuroda J., Ogawa N.O., Tanimizu M., Coffin M.F., Tokuyama H., Kitazato H. and Ohkouchi N. (2007), *Contemporaneous massive subaerial volcanism and Late Cretaceous oceanic anoxic event 2*, Earth Planet, Sci. Lett., vol. 256, pp. 211–223

Kuroda J., Hori R.S., Suzuki K., Grocke D.R., Ohkouchi N. (2010), *Marine osmium isotope record across the Triassic-Jurassic boundary from a Pacific pelagic site*, Geology, vol. 38, pp. 1095–1098

Kurtz A., Kump L.R., Arthur M.A., Zachos J.C., Paytan A (2003), *Early Cenozoic decoupling of the global carbon and sulfur cycles*, Paleoceanography, vol. 18, pp. 1090

Kuypers M.M.M., van Breugel Y., Schouten S., Erba E. and Sinninghe Damsté J.S. (2004), *N<sub>2</sub>-fixing cyanobacteria supplied nutrient N for Cretaceous oceanic anoxic events*, Geology, vol. 32, pp. 853–856

Kuypers M.M.M., Lavik G., Woebken D., Schmid M., Fuchs B.M., Amann R., Jørgensen B.B. and Jetten M.S.M. (2005), *Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., vol. 102, pp. 6478–6483

Lashof D.A. and Ahuja D.R. (1990), *Relative contribution of greenhouse gas emissions to global warming*, Nature, vol. 344, pp. 529–531

Leary P.N., Carson G.A., Cooper M.K.E., Hart M.B., Horne D., Jarvis I., Rosenfeld A., Tocher B.A. (1989), *The biotic response to the late Cenomanian oceanic anoxic event; integrated evidence from Dover, SE England*, Geological Society of London Journal, vol. 146, pp. 311–317

Li Y.-X., Bralower T.J., Montañez I.P., Osleger D.A., Arthur M.A., Bice D.M., Herbert T.D., Erba E. and Premoli Silva I. (2008), *Toward an orbital chronology for the early Aptian oceanic anoxic event (OAE1a, ~120 Ma)*, Earth Planet, Sci. Lett., vol. 271, pp. 88–100

Marzoli A., Renne P.R., Piccirillo E.M., Ernesto M., Bellieni G., De Min A. (1999), *Extensive 200 million-year-old continental flood basalts of the central Atlantic magmatic province*, Science, vol. 284, pp. 616–618

- Marzoli A., Bertrand H., Knight K.B., Cirilli S., Buratti N., Vérati C., Nomade S., Renne P.R., Youbi N., Martini R., Allenbach K., Neuwerth R., Rapaille C., Zaninetti L., Bellieni G. (2004), *Synchrony of the Central Atlantic magmatic province and the Triassic-Jurassic boundary climatic and biotic crisis*, *Geology*, vol. 32-11 (11), pp. 973–976
- McElwain J.C., Wade-Murphy J. and Hesselbo S.P. (2005), *Changes in carbon dioxide during an oceanic anoxic event linked to intrusion into Gondwanan coals*, *Nature*, vol. 435, pp. 479–482
- Melosh H.J. (1989), *Impact cratering: a geological process*, Oxford University Press, Oxford monographs on geology and geophysics, vol. 11
- Menegatti A.P., Weissert H., Brown R.S., Tyson R.V., Farrimond P., Strasser A. and Caron M. (1998), *High resolution  $\delta^{13}C$  stratigraphy through the early Aptian “Livello Selli” of the Alpine Tethys*, *Paleoceanography*, vol. 13, pp. 530–545
- Miconnet P. (1982), *Precisions stratigraphiques et tectoniques dans un secteur du Lagonegro (Italie meridionale)*, *Annales de la Société Géologique du Nord*, vol. 102, pp. 17–24.
- Ohkouchi N., Kawamura K., Wada E. and Taira A. (1997), *High abundances of hopanoids and hopanoic acids in Cretaceous black shales*, *Ancient Biomol.*, vol. 1, pp. 183–192
- Ohkouchi N., Kashiyama Y., Kuroda J., Ogawa N. O. and Kitazato H. (2006), *The importance of diazotrophic cyanobacteria as primary producers during Cretaceous oceanic anoxic event 2*, *Biogeosciences*, vol. 3, pp. 467–478
- Pancost R.D., Crawford N., Magness S., Turner A., Jenkyns H.C. and Maxwell J.R. (2004), *Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events*, *J. Geol. Soc.*, vol. 161, pp. 353–364
- Passeri L., Bertinelli A., Ciarapica G. (2005), *Palaeogeographic meaning of the late Triassic–Early Jurassic Lagonegro units*, *Bollettino Società Geologica Italiana*, vol. 124, pp. 231–245.

Peucker-Ehrenbrink B. and Ravizza G. (2000), *The marine osmium isotope record*, Terra Nova, vol. 12, pp. 205-219

Preto N., Kustatscher E., Wignall P.B. (2010), *Triassic climates – state of the art and perspectives*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 290, pp. 1-10

Rigo M., De Zanche V., Gianolla P., Mietto P., Preto N., Roghi G. (2005), *Correlation of Upper Triassic sections throughout the Lagonegro Basin*, Bollettino Società Geologica Italiana, vol. 124, pp. 293-300

Rigo M., Preto N., Roghi G., Tateo F., Mietto P. (2007), *A rise in the Carbonate Compensation Depth of western Tethys in the Carnian (Late Triassic): Deep-water evidence for the Carnian Pluvial Event*, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 287, pp. 188-205

Rigo M., Joachimski MM (2010), *Palaeoecology of Late Triassic conodonts: Constraints from oxygen isotopes in biogenic apatite*, Acta Palaeontologica Polonica, vol. 55 (3), pp. 471–478.

Rigo M., Preto N., Franceschi M., Guaiumi C. (2012), *Stratigraphy of the Carnian-Norian Calcari con Selce Formation in the Lagonegro Basin, Southern Apennines*, Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, vol. 118, pp. 134-154

Roghi G. (2004), *Palynological investigations in the Carnian of the Cave del Predil area (Julian Alps, NE Italy)*, Review of Palaeobotany and Palynology, vol. 132, pp. 1-35

Ruddiman William F. (2007), 2nd Edition., *Earth's Climate (Past and Future)*, W.H. Freeman And Company, ch 11, pp. 207-232

Sabatino N., Neri R., Bellanca A., Jenkyns H.C., Baudin F., Parisi G. and Masetti D. (2009), *Carbon-isotope records of the early Jurassic (Toarcian) oceanic anoxic event from the Valdorbia (Umbria–Marche Apennines and Monte Mangart (Julian Alps) sections: Palaeoceanographic and stratigraphic implications*, Sedimentology, vol. 56, pp. 1307-1328

Sageman B.B., Meyers S.R. and Arthur M.A. (2006), *Orbital time scale and new C-isotope record for Cenomanian-Turonian boundary stratotype*, Geology, vol. 34, pp. 125-128



- Scandone P. (1967), *Studi di geologia lucana: la serie calcareo-silicomarnosa*, Bollettino Società Naturalisti Napoli, vol. 76, pp. 1–175
- Schlager S.O., Jenkyns H.C. (1976), *Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences*, Geologie en Mijnbouw, vol. 55, pp. 179-184
- Simms M.J., Ruffell A.H. (1989), *Synchronicity of climatic change and extinctions in the Late Triassic*, Geology, pp. 265-268
- Spudis P.D. (1993), *The geology of multi-ring impact basins: the Moon and other planets*, Cambridge University Press, Cambridge planetary science series, vol. 8
- Svensen H, Planke S, Malthes-Sorensen A, Jamtveit B, Myklebust R, Eidem T.R, Rey S.S (2004), *Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming*, Nature, vol. 429, pp. 524–527
- Suan G., Pittet B., Bour I., Mattioli E., Duarte L.V. and Mailliot S. (2008), *Duration of the Early Toarcian carbon isotope excursion deduced from spectral analysis: Consequence for its possible causes*, Earth Planet. Sci. Lett., vol. 267, pp. 666-679
- Thamdrup B., Dalsgard T., Jensen M.M., Ulloa O., Farias L. and Escribano R. (2006), *Anaerobic ammonium oxidation in the oxygen-deficient waters off northern Chile*, Limnol. Oceanogr., vol. 51, pp. 2145-2156
- Tourtelot H.A. (1979), *Black shale – its deposition and diagenesis*, Clays and Clay Minerals, vol. 27, pp. 313-321
- Tsikos H. et al. (2004), *Carbon-isotope stratigraphy recorded by the Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event: Correlation and implications based on three key localities*, J. Geol. Soc., vol. 161, pp. 711-719
- Voigt S., Gale A.S. and Voigt T. (2006), *Sea-level change, carbon cycling and palaeoclimate during the Late Cenomanian of northwest Europe; an integrated palaeoenvironmental analysis*, Cretaceous Res., vol. 27, pp. 836-858
- Voigt S., Erbacher J., Mutterlose J., Weiss W., Westerhold T., Wiese F., Wilmsen M. and Wonik T. (2008), *The Cenomanian-Turonian of the Wunstorf section– (north Germany):*

*Global stratigraphic reference section and new orbital time scale for oceanic anoxic event 2*, *Newsl. Stratigr.*, vol. 43, pp. 65–89

Ward B.B., Devol A.H., Rich J.J., Chang B.X., Bulow S.E., Naik H., Pratihary A. and Jayakumar A. (2009), *Denitrification as the dominant nitrogen loss process in the Arabian Sea*, *Nature*, vol. 461, pp. 78–81

Wilson P.A. and Norris R.D. (2001), *Warm tropical ocean surface and global anoxia during the mid-Cretaceous period*, *Nature*, vol. 412, pp. 425–429

## **Sitografia**

[www.earthscienceworld.org](http://www.earthscienceworld.org)

[www.elementar.de](http://www.elementar.de)

[www.astm.org/Standards/D7348.htm](http://www.astm.org/Standards/D7348.htm)