

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE



Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Geologia
Tecnica

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Caratterizzazione geochemica della parte basale della
carota sedimentaria PCS (Pleistocene Inferiore di Crosia,
Calabria Ionica)

Relatore: Prof. Luca Capraro

Correlatrice: Dott.ssa Elena Zanola

Laureanda: Beatrice Morelli

Matricola: 1206460

ANNO ACCADEMICO: 2021/2022

INDICE

INDICE	5
1. INTRODUZIONE	9
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO	11
2.1 LA GEOLOGIA DEL BACINO DI CROSA	11
2.2 STRATIGRAFIA E STRATIGRAFIA SEQUENZIALE DEL BACINO DI CROSA	13
3. ISOTOPI STABILI	21
3.1 INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI STABILI	21
3.2 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO	23
3.2.1 LA STORIA DEGLI ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO	25
3.3 GLI ISOTOPI DELL'OSSIGENO COME PROXY PALEOCLIMATICI	28
3.4 GLI ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO	30
4. I FORAMINIFERI	37
4.1 BIOLOGIA E SISTEMATICA	37
4.2 IMPORTANZA PALEOCLIMATICA	39
4.3 I FORAMINIFERI BENTONICI	39
4.4 <i>Uvigerina peregrina</i>	41
5. I NANNOFOSSILI CALCAREI	43
5.1 I NANNOFOSSILI CALCAREI	43
5.2 IL GENERE <i>GEPHYROCAPSA</i> NELLA BIOSTRATIGRAFIA	45
6. IL PLEISTOCENE NEL MEDITERRANEO	49
6.1 CRONOSTRATIGRAFIA DEL PLEISTOCENE	49
6.2 STRATIGRAFIA ISOTOPICA DELL'OSSIGENO (<i>OXYGEN ISOTOPIC STRATIGRAPHY, OIS</i>)	52
6.3 ASTROCRONOLOGIA	54

6.4 INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO DELLA SEZIONE	57
7. IL MEDITERRANEO ED IL SAPROPEL.....	63
7.1 IL MEDITERRANEO IN BREVE	63
7.2 CENNI SULLA CIRCOLAZIONE DEL MEDITERRANEO	65
7.3 IL SAPROPEL	69
8. MATERIALI E METODI	75
8.1 LA PARTE BASALE DELLA CAROTA PCS.....	75
8.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING	76
8.3 PICKING.....	79
8.4 LA SPETTROMETRIA DI MASSA	80
8.5 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER LE ANALISI ISOTOPICHE	83
8.6 ANALISI MEDIANTE LO SPETTROMETRO DI MASSA	83
9. RISULTATI	85
9.1 RECORD DELL'OSSIGENO	85
9.2 RISULTATI DELLE ANALISI BASATE SUI NANNOFOSSILI CALCAREI.....	86
10. DISCUSSIONE	91
10.1 IL DATO BIOSTRATIGRAFICO.....	92
11. CONCLUSIONI.....	97
12. BIBLIOGRAFIA.....	101

1. INTRODUZIONE

Questo Elaborato si propone di caratterizzare dal punto di vista isotopico e cronostratigrafico un intervallo di circa 6 m nella porzione inferiore della carota sedimentaria PCS, prelevata nei dintorni di Crosia (Calabria Ionica).

Nello specifico, sono stati prelevati e analizzati allo spettrometro di massa i gusci del foraminifero bentonico infaunale *Uvigerina peregrina* in 67 campioni, mentre sono stati considerati 55 campioni per l'analisi biostratigrafica del contenuto in nannofossili calcarei.

L'intervallo considerato per l'analisi isotopica ha permesso di migliorare in modo significativo il dettaglio dei dati acquisiti in precedenza, confermandone i trend a lungo termine. Il dato è stato quindi integrato con le curve ottenute in occasione di precedenti lavori di Tesi (Reghellin, 2010; Michieletto, 2019; Abudubali, 2020; Poletto 2021; Chiesa, 2021).

Le analisi biostratigrafiche hanno permesso di confermare la cronologia già proposta in precedenza, escludendo possibili modelli cronologici alternativi suggeriti dalla peculiare anatomia della curva isotopica.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO

2.1 LA GEOLOGIA DEL BACINO DI CROSIA

L'area in studio è ubicata alle pendici del versante nord-orientale del Massiccio della Sila, lungo la costa ionica della Calabria settentrionale (Figura 2.1.1). La zona non presenta rilievi particolarmente elevati, nonostante la sua topografia molto varia, vi sono infatti delle colline che raggiungono quote comprese tra i 200 ed i 300 metri s.l.m.

La delimitazione dell'area è costituita ad Ovest dal fiume Trionto ed a Nord dalla linea di costa che presenta un andamento spaziale NW-SE condizionato fortemente dalla presenza di linee di svincolo tettonico (Van Dijk e Okkes, 1991; Carobene, 2003).



Figura 2.1.1: Immagine presa da Google Earth®, localizzazione dell'area in studio, nel Sud Italia (stella gialla).

La costa è caratterizzata dall'assenza di falesie e da un pendio che scende gradualmente verso il mare.

L'Arco calabro in sé è costituito dal Massiccio della Sila, assieme ai Massicci delle Serre e dell'Aspromonte, che rappresentano quindi una dorsale che attraversa longitudinalmente la regione con una direttrice quasi NE-SW.

Questa dorsale costituisce un sistema montuoso complesso originatosi da unità tettoniche con vergenza europea, sovrascorse nell'intervallo tra il Cretaceo Inferiore ed il Paleocene e che, a partire dal Miocene Inferiore, si accavallano sulla catena appenninica in fase di genesi (Gasperi, 1995). A partire dal Pliocene Medio una fase tettonica distensiva porta le due catene, ormai saldate tra loro, a sovrainporsi verso Est al di sopra dei loro corrispettivi depositi di avanfossa (Carobene, 2003).

Geologicamente e strutturalmente, quindi, l'Arco Calabro non appartiene alla catena appenninica, infatti a differenza di quest'ultima, l'Arco Calabro è costituito principalmente da rocce cristalline appartenenti alla placca europea; mentre la catena appenninica è caratterizzata dalla prevalenza di falde sedimentarie con vergenza N-E, appartenenti al blocco africano.

La separazione di questi due "blocchi" è costituita da una superficie di discontinuità strutturale che si sviluppa in direzione E-W, nell'area meridionale del Massiccio calcareo del Pollino.

La porzione Nord-vergente della catena è formata da due Unità: una porzione inferiore composta da Unità ofiolitifere metamorfosate (crosta oceanica della Tetide in subduzione) e da una parte superiore rappresentata da Unità metamorfiche del margine continentale europeo (basamento cristallino varisico). Nell'area orientale della zona in studio nella Sila, è presente la Falda di Longobucco, priva di metamorfismo alpino e costituita da lembi di copertura sedimentaria di età Meso-Cenozoica (Gasperi, 1995).

L'area di Crosia-Calopezzati è posta tra il Bacino di Crotona a sud, con un'età tardo Neogenica ed il coevo Bacino di Crati settentrionale, di cui fa anche parte il sub-bacino di Rossano (Ogniben, 1962). Entrambi i sopracitati bacini si trovano al di sopra del prisma di accrezione Calabro, il cosiddetto "*Calabrian accretional wedge*", di cui la parte più interna è stata sottoposta ad una fase distensiva durante il Pliocene Medio-Superiore, probabilmente collegata all'apertura del Tirreno Sud ed una successiva fase di compressione nel Pliocene Inferiore (Van Dijk, 1992 e 1993; Sheepers, 1994). La tettonica regionale

successiva del Medio-Pleistocene è stata interessata da una fase di rilascio di tensione (“*stress release*”) caratterizzata da una tettonica transpressionale che portò alla rottura dello *slab* in subduzione con una conseguente nuova fase di assestamento isostatico del territorio (Van Dijk, 1992 e 1993; Sheepers, 1994; Van Dijk e Sheepers, 1995).

Infine, queste condizioni portarono quindi ad un generale sollevamento dell’area come risposta isostatica (Massari *et al.*, 2001).

2.2 STRATIGRAFIA E STRATIGRAFIA SEQUENZIALE DEL BACINO DI CROSIA

Le variazioni litologiche trovate nell’area di Crosia-Calopezzati che indicano la sequenza sedimentaria del prisma d’accrezione, analizzate sia in senso verticale che orizzontale (dal mare verso l’entroterra), mostrano nel complesso un *Trasgressive System Tract* (TST) che culmina in un *Highstand System Tract* (HST), il quale è sopraggiunto prima dell’emersione dell’area (Bigazzi e Carobene, 2004). I depositi di *Highstand* risultano essere troncati da una superficie erosiva su cui si sono imposti quattro ordini diversi di terrazzi marini (Carobene, 2003) originatesi successivamente alla caduta del livello relativo del mare (Gozzer, 2011).

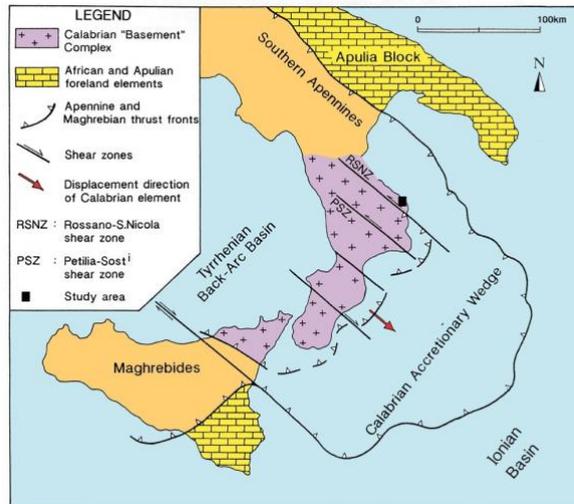


Figura 2.2.1: Mappa strutturale del Sud Italia (da Massari et al., 2002) e la localizzazione dell'area in studio (quadrato nero pieno).

La fase trasgressiva invece, coincide con la persistente fase di subsidenza legata probabilmente all'importante fase estensiva avvenuta durante il Pliocene Medio e Superiore, succeduta a sua volta da una fase di sollevamento tettonico iniziata nel Pleistocene Medio (Figura 2.2.1).

Quest'ultima fase di regressione forzata viene ripetutamente interrotta da episodici innalzamenti del livello relativo del mare, i quali portarono alla formazione dei diversi ordini dei terrazzi marini sopra citati (Gozzar, 2011).

Da un punto di vista prettamente stratigrafico, i depositi più antichi affioranti nell'area esaminata sono composti da arenarie quarzoso-feldspatiche ben cementate di età comunemente riferita al Miocene Superiore, anche se non certa ed indicative di ambiente marino costiero (Carobene, 2003). Questi depositi arenacei hanno uno spessore che varia da circa 60 m nella porzione meridionale dell'area, che costituisce il substrato della successione marina Plio-Pleistocenica, dove dominano le litologie sabbiose ed aumenta a 250 m circa nella parte settentrionale dove regnano delle facies pelitiche; questi dati si deducono da dei pozzi realizzati dal comune stesso di Crosia per la ricerca di acqua a scopi agricoli (Gozzar, 2011).

I campioni considerati in questo Elaborato provengono dalla zona settentrionale, dove vi è la prevalenza di depositi pelitici che sono circoscritti alla base ed al tetto da corpi sabbiosi che rappresentano rispettivamente la fase di trasgressione e di regressione della successione. Come accennato in precedenza, lo spessore dell'unità argillosa intercalata diminuisce in modo rapido ma graduale anche in senso orizzontale infatti, appena all'esterno dell'abitato di Crosia, i due corpi sabbiosi sono separati solo da un sottile drappo di siltiti argillose.

Queste rapide variazioni di facies che intercorrono su brevi distanze ed enfatizzate dalla presenza di *slumping* massivi al margine del Bacino, suggeriscono che il Bacino di Crosia-Calopezzati fosse un golfo dimensionalmente ridotto e con bordi molto inclinati controllati tettonicamente (Gozzer, 2011).

Una descrizione schematica della successione stratigrafica dell'area in esame è proposta da Sagalla (2007) ed è rappresentata in Fig. 2.2.2:

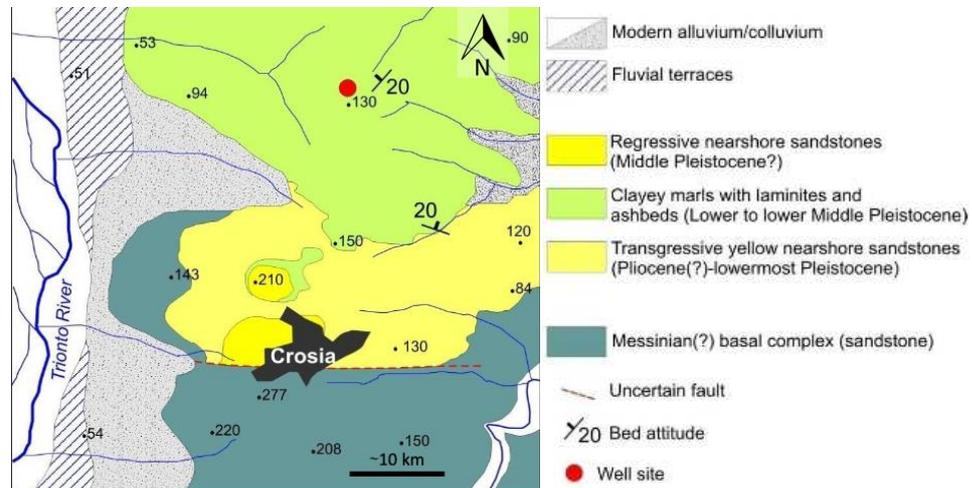


Figura 2.2.2: Mappa geologica semplificata del settore di Crosia (a scala approssimata) con le principali unità identificate nell'area e la località del sito di perforazione della carota PCS (cerchio rosso) da Gozzer, 2011.

Dalla base al tetto quindi:

- Complesso basale Messiniano
- Arenarie giallastre trasgressive (Pliocene-Pleistocene Inferiore)
- Marne argillose contenenti laminiti e livelli cineritici (Pleistocene Inferiore-Medio)
- Arenarie regressive (Pleistocene Medio)
- Terrazzi marini (Pleistocene Medio-Superiore)

Questa successione, come detto, è sigillata al tetto da quattro ordini diversi di terrazzi marini (Carobene, 2003) sviluppatasi durante la fine del Pleistocene Medio. La copertura sedimentaria più recente è invece costituita da depositi alluvionali e colluviali di versante. I dati biostratigrafici raccolti nel corso degli ultimi anni (Segalla, 2007; Reghellin, 2012; Gozzer, 2011) (Fig. 2.2.3) hanno permesso di circoscrivere l'età della porzione argillosa della successione in esame all'intervallo compreso tra il tetto della *Large Gephyrocapsa Zone*, al *Marine Isotope Stage* (MIS) 38-37 (~ 1.25 Ma) ed il tetto della *Pseudoemiliana lacunosa Zone* al MIS 12-11 (~ 0.4 Ma), (Raffi *et al.*, 2006).

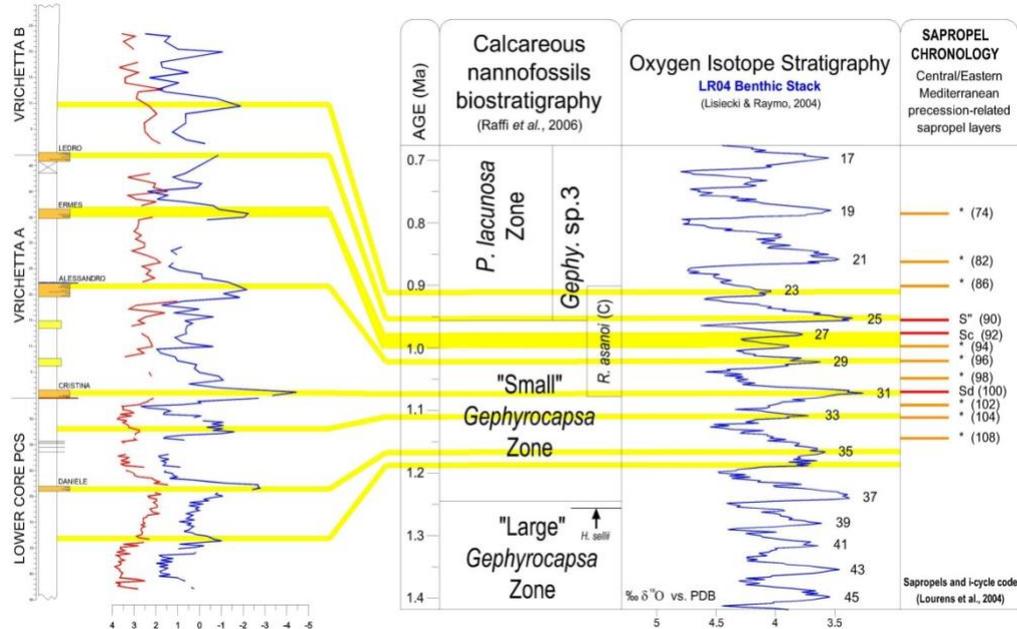


Figura 2.2.3: Correlazione tra i maggiori eventi isotopici e gli strati di sapropel riconosciuti nella successione di Croazia ed i riferimenti stratigrafici standard. La parte più bassa della successione locale è stata ricostruita attraverso l'investigazione della carota PCS, la parte sommitale dallo studio della sezione di "Vrichetta" (alla sinistra). Da Reghellin, 2010.

Di questo intervallo molto lungo, la parte che affiora al meglio e inoltre più documentata, è quella compresa tra il probabile MIS 31 (~ 1.05 Ma) ed il MIS 25 (tra 9.59 Ma e 9.36 Ma), (Lisiecki e Raymo, 2005.), riconoscibile facilmente su base biostratigrafica (esplosione della *Gephyrocapsa sp.3*, base della *Pseudoemiliana lacunosa Zone*, ~ 0.95 Ma), (Raffi *et al.*, 2006).

Questa porzione di stratigrafia è esposta, in maniera continuativa, sui versanti delle colline che aggradano verso mare nella parte settentrionale di Croazia. In particolare la sezione di riferimento è quella denominata "Vrichetta" (Figg. 2.2.4 e 2.2.5), dove affiorano una serie di orizzonti laminitici (Rohling *et al.*, 2015) talvolta associati ad orizzonti piroclastici.

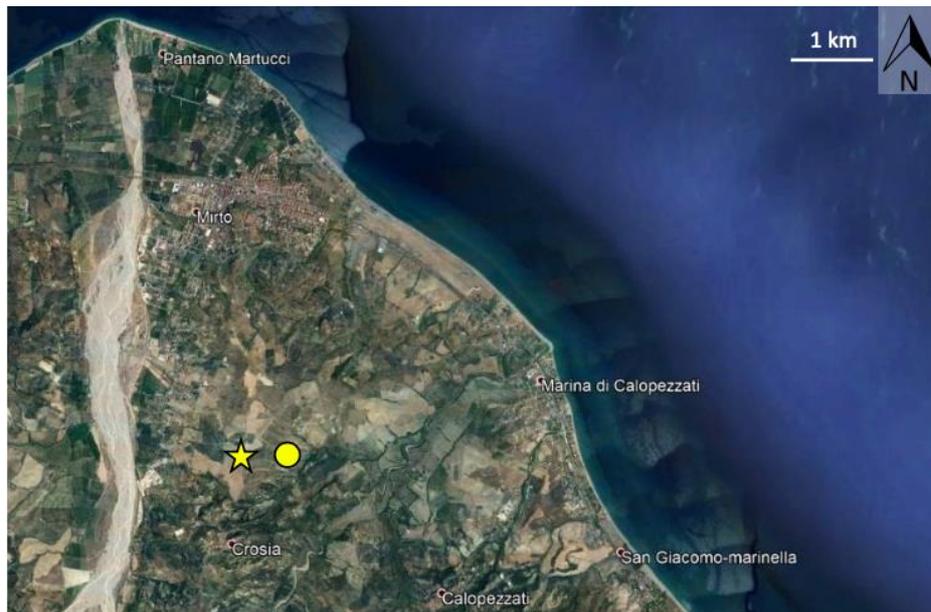


Figura 2.2.4: Area in studio da Google Earth®; posizione di “Vrichetta” (punto giallo) ed il sito d’estrazione della carota PCS (stella gialla).



Figura 2.2.5: Panoramica della sezione “Vrichetta” fotografata sul campo, le striature marroni rappresentano gli orizzonti laminitici (da Michieletto, 2019).

Questi ultimi, facilitano l'identificazione ed il riconoscimento delle singole laminiti e forniscono uno strumento utile per la correlazione a scala bacinale (Lourens, 2004). Il nome di questa sezione è dovuto alla sua vaga somiglianza con la famosa sezione di "Vrica", dove è stato definito il GSSP del Calabriano (Aguirre e Pasini, 1985).

La sezione "Vrichetta" tuttavia, non comprende anche la parte basale della successione, cioè quella che divide il probabile MIS 31 dalle sabbie trasgressive al letto.

Per ovviare a questo problema, nel 2011 è stata recuperata nei dintorni della città di Crosia una carota sedimentaria, denominata PCS che copre l'intera successione affiorante e che arriva a lambire le sabbie basali, senza però attraversarle (Figg. 2.2.4 per la localizzazione geografica e 2.2.6 per le correlazioni).

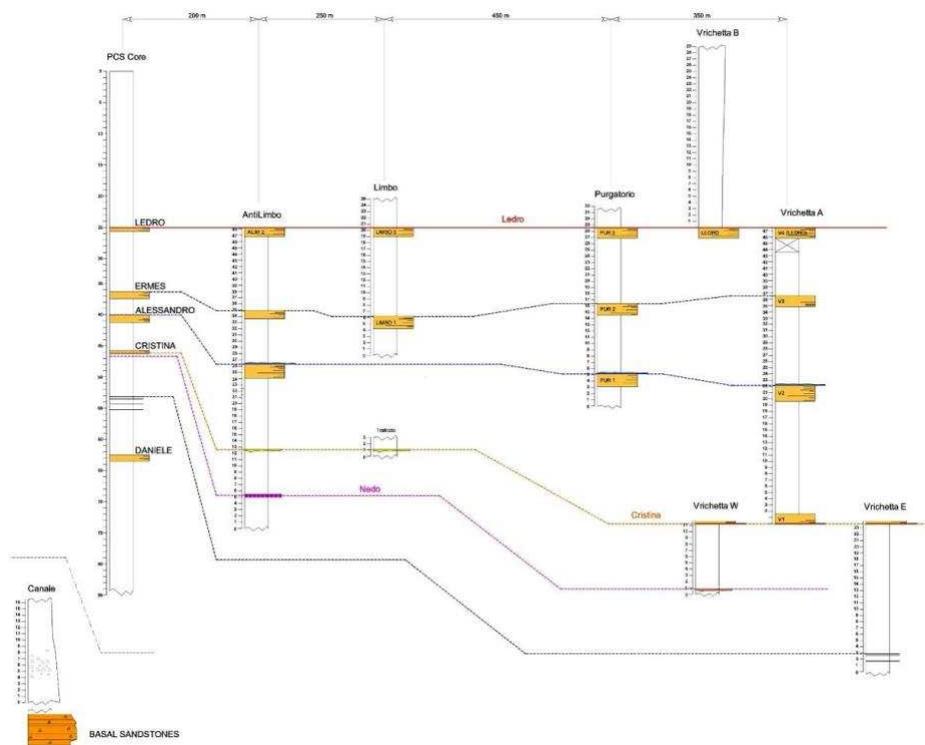


Figura 2.2.6: Schema stratigrafico della successione di Crosia lungo un ideale transetto verso mare (a destra) che mostra l'espansione stratigrafica in zona "Vrichetta" e la rastremazione presso l'abitato di Crosia, dove è stata recuperata la carota PCS (da Reghellin, 2010).

Il pozzo per il carotamento è stato effettuato in una posizione più prossimale rispetto a quella della “Vrichetta”, così da sfruttare la rastremazione della stratigrafia verso l’entroterra.



Figura 2.2.7: A sinistra: panoramica sull’abitato di Crosia con, in primo piano, il sito di perforazione. A destra: aspetto dei segmenti sommitali della carota PCS; ogni “spezzone” è lungo 1 m. La parte frammentata corrisponde al regolite (da Reghellin, 2010).

La comparazione tra i profili sinora descritti infatti, mostra come la carota PCS esponga la massima condensazione stratigrafica dell’area in esame, pur mantenendo la gran parte della storia che è stata osservata anche a “Vrichetta”. I dati magnetostratigrafici dovrebbero inoltre fornire ulteriori conoscenze cronostratigrafiche tuttavia, le proprietà magnetiche dei sedimenti nell’area di Crosia sono risultate essere molto scarse a causa dell’abbondanza di grigite, un solfito che è molto comune nelle successioni che ospitano sapropel (Sagnotti *et al.*, 2010). Tutte insieme, le informazioni correlate tra loro, a questo punto, portano ad un tasso medio di accumulo di sedimento dell’ordine di circa 20-30 cm/anno, in linea con quelli calcolati per il vicino Bacino di Crotone (Capraro *et al.*, 2011, 2017).

3. ISOTOPI STABILI

3.1 INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI STABILI

La materia è composta da unità fondamentali chiamate atomi, i quali sono costituiti da un nucleo centrale denso circondato da un *cluster* di elettroni che possiedono una carica negativa. All'interno del proprio nucleo un atomo contiene un certo numero di protoni e di neutroni, con carica positiva e neutra rispettivamente; solitamente infatti un atomo non possiede una carica e perciò il suo numero di protoni bilancia spesso il numero degli elettroni e quest'ultimo numero è definito *numero atomico* (Z). Questo numero atomico determina perciò il comportamento di un atomo sottoposto ad interazioni chimiche e ne identifica l'elemento chimico a cui appartiene. Nel nucleo di atomi del medesimo elemento chimico si possono tuttavia trovare un numero di neutroni diverso rispetto al numero dei protoni, portando quindi alla coesistenza di atomi dello stesso elemento ma con un diverso *numero di massa* (A), dove la lettera "A" indica appunto la somma tra protoni e neutroni di un dato elemento.

Un isotopo è, per l'appunto, una specie di un atomo di un elemento chimico che è caratterizzato dallo stesso numero atomico e dalla stessa posizione presso la tavola periodica; il quale ha comportamento chimico quasi uguale ma che si differenzia dagli altri atomi per massa atomica e proprietà fisiche. In natura è frequente trovare elementi chimici con uno o più isotopi, alcuni di questi sono poi naturalmente stabili, mentre la maggior parte risulta instabile o radioattiva, ovvero quel fenomeno che porta al rilascio spontaneo di energia durante il processo di decadimento verso elementi stabili o più stabili. Gli isotopi instabili sono impiegati di frequente nelle misurazioni assolute del tempo geologico (come il metodo K-Ar, U-Pb, etc.), mentre gli isotopi stabili svolgono un ruolo fondamentale negli studi paleoclimatici e paleoambientali poiché vengono coinvolti nei cicli bio-geo-chimici e nella formazione di rocce e minerali

caratteristici (Bigeleisen, 1965). Gli isotopi stabili sono comunque caratterizzati da un rapporto tra il numero di neutroni e di protoni compreso tra 1.0 e 1.5.

La differenza di massa tra gli isotopi stabili dello stesso elemento chimico è alla base della distinzione tra gli isotopi più “leggeri” e gli isotopi più “pesanti”, che, come accennato, adottano comportamenti chimico-fisici diversi nel corso delle differenti reazioni (Cooke e Rohling, 2003).

Infatti piccole differenze di massa tra due isotopi si traducono in un differente comportamento tra la parte dell’isotopo “leggera” e quella “pesante”, inclusa la velocità alla quale esse vibrano. Tale velocità si sviluppa a differente energia dissociativa e questo porta alla formazione di legami più deboli tra gli isotopi “leggeri” rispetto a quelli che si formano tra gli isotopi “pesanti”. Questa differenza si traspone con il fenomeno del frazionamento isotopico, ovvero nella differente distribuzione degli isotopi tra i reagenti e/o prodotti durante le trasformazioni fisico-chimiche a cui l’isotopo stesso è sottoposto in natura o in laboratorio. Questa differenza di distribuzione viene calibrata dal fattore di frazionamento “ α ”, il quale viene definito come il rapporto (R) tra le concentrazioni relative di un isotopo pesante in due campioni:

$$\alpha = R_A/R_B (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_A / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_B \quad (\text{esempio per l'isotopo dell'O})$$

L’intensità di frazionamento varia a seconda della temperatura ed è maggiore a temperature inferiori quando la differenza di comportamento tra isotopi “leggeri” e “pesanti” è massima, mentre questa differenza tende a scomparire alle alte temperature; inoltre più elevata sarà la differenza di massa relativa tra gli isotopi, tanto più marcato sarà il frazionamento isotopico. Il frazionamento avviene principalmente sia a causa di reazioni di scambio isotopico, che in seguito ad effetti cinetici, nel primo caso si tratta di processi che dipendono da un frazionamento isotopico definito all’equilibrio ed in questo frangente si tratta di processi fortemente dipendenti quasi esclusivamente dalla temperatura.

Nel secondo caso, gli effetti cosiddetti cinetici implicano delle deviazioni dall'equilibrio a causa della differente velocità di reazione delle specie isotopiche (Cooke e Rohling, 2003).

3.2 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO

L'ossigeno è l'elemento chimico più abbondante della crosta terrestre ed è il terzo elemento più abbondante dell'universo, dopo l'idrogeno e l'elio (H ed He). Esso è composto da quindici isotopi totali di cui solo tre sono stabili, il più abbondante di questi è l' ^{16}O che è comunemente noto come ossigeno "leggero" (~99.76% in massa, 8 protoni ed 8 neutroni); l'ossigeno "pesante" invece è rappresentato dall' ^{18}O che è molto più raro (~0.20% in massa, 8 protoni e 10 neutroni), mentre l'ultimo isotopo ^{17}O è talmente rarefatto da poter non essere preso in considerazione (~0.04% in massa, 8 protoni e 9 neutroni).

Le abbondanze assolute di questi isotopi sono di difficile misurazione, tuttavia è possibile esprimere una misura quantitativa attraverso il Rapporto Isotopico (R) del campione: $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ come differenza rispetto ad uno *standard* di riferimento a composizione nota. La deviazione risultante verrà perciò espressa come notazione δ in ‰ ("per mille").

L'equazione che permette di esprimere il valore sopra descritto è la seguente:

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

se il valore di δ risultasse positivo, allora il campione in studio presenterebbe un arricchimento in isotopi "pesanti" rispetto allo *standard* di riferimento, se invece il δ dovesse risultare negativo, allora il campione avrà subito un impoverimento di isotopi "pesanti" e quindi un arricchimento in isotopi "leggeri" (Cooke e Rohling, 2003).

La composizione isotopica dell'idrosfera e dell'atmosfera cambiano mediante il ciclo idrologico ed infatti, l'ossigeno dell'acqua oceanica viene sottoposto a frazionamento isotopico localmente e globalmente attraverso i processi di evaporazione, trasporto di vapore, precipitazione e dilavamento.

Le molecole d'acqua composte da ossigeno "leggero" ($H_2^{16}O$) sono coinvolte in maniera maggioritaria nei processi di evaporazione poiché hanno una pressione di vapore leggermente maggiore rispetto alle molecole d'acqua con ossigeno "pesante" ($H_2^{18}O$); di conseguenza il vapore acqueo sarà caratterizzato da un arricchimento nell'isotopo "leggero" rispetto all'acqua marina. Al contrario, in presenza di precipitazioni, le nubi rilasceranno con più facilità gocce d'acqua arricchita nell'isotopo "pesante" dell'ossigeno. Il ciclo idrologico porta ad un ampio meccanismo di frazionamento isotopico noto come "Distillazione di Rayleigh" (Gat, 1966) che può essere descritto come segue: l'acqua, leggermente impoverita di ^{18}O , evapora dagli oceani alle basse latitudini e si muove come agglomerato di nubi verso latitudini più elevate dove si condensa e precipita come pioggia composta principalmente da molecole $H_2^{18}O$; conseguentemente le nubi, che si scaricano gradualmente dall'isotopo "pesante, si arricchiscono sempre più di molecole leggere $H_2^{16}O$. Inoltrandosi verso latitudini sempre maggiori, le nuvole scaricheranno quindi precipitazioni progressivamente più "leggere", infatti le precipitazioni piovose o nevose presso le zone artiche o antartiche sono quelle maggiormente impoverite nell'isotopo pesante. Questo effetto di progressivo impoverimento all'aumentare della latitudine viene infatti chiamato "Effetto Latitudinale" (Dansgaard, 1964).

Le calotte glaciali immagazzineranno la componente più "leggera" dell'acqua e registreranno valori di ^{18}O molto bassi che sono solitamente compresi tra -30 e -50‰ (Epstein *et al.*, 1953; Craig e Gordon, 1965; Gat *et al.*, 2001). Considerando quindi le altre componenti del sistema idrologico queste verranno consequenzialmente arricchite maggiormente di acqua "pesante" rispetto alle calotte glaciali polari. Le modificazioni nel volume delle calotte glaciali, che risultano dall'alternanza tra fasi di clima più freddo e clima più caldo, influiscono sia sul livello globale medio del mare ma anche e soprattutto sulla composizione isotopica globale delle acque oceaniche. Tali oscillazioni possono essere registrate attraverso le variazioni dei rapporti isotopici dell'ossigeno all'interno dei gusci calcitici di organismi marini come i foraminiferi.

3.2.1 LA STORIA DEGLI ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO

Il lavoro pioneristico di H. Urey nel 1947 sottolineò l'importanza della distribuzione isotopica dell'ossigeno in funzione della temperatura nel campo degli studi paleoclimatici. Egli intuì che la composizione isotopica dell'ossigeno dei gusci carbonatici di alcuni fossili marini (in questo caso molluschi) potevano restituire informazioni utili sulle paleotemperature del passato, poiché comprese che, per alcune specie, il frazionamento isotopico avveniva all'equilibrio con l'acqua oceanica. Urey sostenne che la concentrazione degli isotopi stabili nel carbonato di calcio dipendesse soprattutto dalla temperatura e dalla composizione della soluzione acquosa in cui avveniva la precipitazione della calcite stessa. Da queste prime postulazioni ne seguì una prima equazione, chiamata Equazione di Epstein, delle paleotemperature (Epstein *et al.*, 1951) la quale descriveva una relazione diretta tra la temperatura dell'acqua marina ed il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite e dell'acqua marina:

$$T = 16.5 - 4.3 (\delta_{\text{carbonate}} - \delta_{\text{seawater}}) + 0.14 (\delta_{\text{carbonate}} - \delta_{\text{seawater}})^2$$

dove il δ_{carb} indica il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite, il δ_{sw} indica il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua e la T ne indica la temperatura.

Per ottenere il valore di T si può facilmente misurare il δ_{carb} dei gusci fossili, tuttavia non è possibile misurare il δ_{sw} per gli oceani del passato; a tal fine è stata introdotta una congruenza ($\delta_{\text{past sw}} = \delta_{\text{present sw}} = 0$), che considera ed omogenizza i valori di composizione isotopica degli oceani del passato con quelli del presente.

La formula sopra scritta rappresenta la prima equazione pubblicata, la quale venne poi in seguito emendata e modificata con il proseguire degli studi e degli approfondimenti (Epstein *et al.*, 1953; Horibe ed Oba, 1972; Grossman e Ku, 1986).

Un implemento agli studi sui gusci dei foraminiferi, che posseggono importanti vantaggi rispetto all'analisi del guscio dei molluschi, venne apportato in seguito allo sviluppo di nuove tecniche per la perforazione del fondale oceanico; come

verrà approfondito nei capitoli successivi, i foraminiferi sono solitamente abbondanti, ubiquitari e presenti con continuità all'interno di sedimenti di mare aperto, tutte peculiarità che gli conferiscono caratteristiche ottimali per l'impiego in studi paleoclimatici.

Uno dei primi studiosi che ha impiegato gli isotopi stabili dell'ossigeno per ricerche paleoclimatiche è stato Cesare Emiliani nel 1955, egli studiò la temperatura dell'oceano attraverso gli isotopi utilizzando i gusci dei foraminiferi planctonici e questo è stato possibile grazie al fatto che nei gusci di alcune specie di questi organismi vi sia il carbonato di calcio (CaCO_3). Questo autore scoprì inoltre che il frazionamento isotopico, per alcune specie, avviene all'equilibrio con le acque marine circostanti e che quindi, in altre parole, nei gusci l'abbondanza degli isotopi è la medesima di quella presente nelle acque nel momento della precipitazione del carbonato.

Emiliani dedusse quindi che le fluttuazioni dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ rispecchiassero le variazioni climatiche che sarebbero potute essere correlate alle fasi glaciali-interglaciali già ben note in ambiente continentale.

Queste evidenze dimostravano e confermavano la validità del $\delta^{18}\text{O}$ come *proxy* del clima passato, tuttavia molti studiosi criticavano ancora la correlazione diretta tra $\delta^{18}\text{O}$ e la temperatura evidenziando come punto critico l'approssimazione sopracitata ($\delta_{\text{past sw}} = \delta_{\text{present sw}} = 0$) che portava a risultati poco convincenti, ad esempio variazioni di temperatura inverosimili delle acque superficiali marine (*Superficial Sea Temperature*, SST) anche alle basse latitudini. Urey ed i suoi collaboratori infatti non avevano considerato un altro fattore chiave capace d'influenzare la composizione isotopica delle acque oceaniche, ovvero la distillazione di Rayleigh e l'"effetto stoccaggio" delle calotte glaciali.

Durante i periodi glaciali, come già accennato, elevate quantità di isotopo "leggero" (^{16}O) vengono infatti immagazzinate nelle calotte polari in accrescimento, portando quindi le acque ad avere una composizione isotopica

arricchita in isotopi “pesanti” (^{18}O) ($\delta_{\text{seawater}} > \text{Standard Mean Ocean Waters} - \text{SMOW}_{\text{standard}}$). Viceversa, durante le fasi interglaciali, le calotte polari si sciolgono ed il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque oceaniche torna gradualmente a valori più “leggeri” simili a quelli attuali ($\delta_{\text{seawater}} \approx \text{SMOW}_{\text{standard}}$).

Nel 1967, N. J. Shackleton provò ad impiegare nei suoi studi dei foraminiferi bentonici invece che planctonici e scoprì che il segnale isotopico risultante aveva subito un’influenza principalmente dovuta alle variazioni di volume di ghiaccio ed un’ulteriore, seppur inferiore, influenza da parte delle paleotemperature all’epoca della calcificazione.

I foraminiferi planctonici infatti, vivendo nella colonna d’acqua superficiale, tendono a rispondere rapidamente a variazioni di temperatura locale e registrano più facilmente delle condizioni ambientali locali come il *runoff*, le precipitazioni e l’evaporazione. I foraminiferi bentonici invece, vivendo a contatto o all’interno del fondale oceanico, vengono solo minimamente influenzati dalle fluttuazioni di temperatura causate da fattori ambientali. La temperatura in oceano diminuisce in funzione della profondità fino alla sua stabilizzazione (sotto al termoclino) presso un valore costante, si può quindi dire che i fondali oceanici siano dunque ambienti abbastanza tamponati e caratterizzati da temperature pressoché stabili a $T \approx 1^\circ\text{C}$. Considerando quindi la temperatura come un valore costante, l’equazione di Epstein può quindi essere risolta per δ_{sw} come incognita. Infine, Shackleton confrontò i dati del $\delta^{18}\text{O}$ ottenuti dai foraminiferi bentonici e planctonici raccolti negli stessi sondaggi e notò i medesimi *pattern* di variazione con uno scarto quasi costante, quest’ultimo dovuto al fatto che la composizione isotopica dei foraminiferi bentonici risultava essere sensibilmente più pesante.

3.3 GLI ISOTOPI DELL'OSSIGENO COME PROXY PALEOCLIMATICI

Le evidenze sopra citate portano in luce come l'effetto glaciale controlli più del 90% della risposta nel segnale globale oceanico del $\delta^{18}\text{O}$ rispetto alla variabilità ambientale (Charles e Fairbanks, 1990).

Gli isotopi stabili dell'ossigeno vengono utilizzati principalmente come *proxy* (“indicatori”) di paleotemperature e di variazioni paleoclimatiche. I *proxy* sono dei “raccoltori” di informazioni sui climi passati e contengono i dati in modo indiretto, necessitando quindi di un'interpretazione per un corretto utilizzo delle informazioni che racchiudono; questi cosiddetti indicatori sono solitamente contenuti all'interno di “archivi” climatici. Nello specifico di questo Elaborato, il *proxy* è rappresentato dai gusci del foraminifero bentonico chiamato *Uvigerina peregrina*, il quale si trova all'interno di sedimenti marini e, sempre nello specifico, in sedimenti mediterranei che fungono da “archivio”.

Per determinare quantitativamente il rapporto isotopico di un campione, come già detto, si utilizza la sua comparazione con uno *standard* affinché si conosca perfettamente il rapporto isotopico di quest'ultimo rispetto al campione da valutare e si può utilizzare la formula già citata:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} (\text{‰}) = (\text{R}_{\text{samp}} - \text{R}_{\text{std}}) / \text{R}_{\text{std}} \times 1000$$

Lo *standard* impiegato nelle comparazioni con i vari campioni è il PDB (*Pee Dee Belemnite*) nel caso di carbonati, che si riferisce alla composizione della *Belemnitella americana* Cretacica (nella formazione di *Pee Dee*, California) e definita con un $\delta^{18}\text{O}$ ed un $\delta^{13}\text{C}$ uguali a zero (Epstein *et al.*, 1953); mentre per le acque marine viene comunemente utilizzato lo *standard* della SMOW (*Standard Mean Ocean Waters*) il quale rappresenta il valore medio della composizione isotopica delle acque degli oceani attuali. Questi *standard* sono stati anche affiancati, ed alle volte proprio sostituiti, da degli *standard*

equivalenti artificiali, chiamati rispettivamente VPDB e VSMOW dove la “V” sta per Vienna. È inoltre possibile impiegare degli *standard* “personalizzati”, ovvero interni, anche se i risultati delle analisi vengono comunque fatti riferire a *standard* certificati per garantire l’uniformità dei risultati (Craig, 1957).

L’immagazzinamento di acqua dolce negli acquiferi e nei ghiacciai è altresì fondamentale, aggiungendovi poi anche lo scioglimento stagionale risultante dalle variazioni locali e dal mixing di acque con differenti storie isotopiche e relazioni geo-chimiche (Cooke e Rohling, 2003).

L’evaporazione e la condensazione, come già detto, sono due processi che condizionano molto il rapporto dell’ossigeno “pesante” e dell’ossigeno “leggero” all’interno dell’oceano.

Durante gli intervalli glaciali, all’inizio della crescita delle calotte glaciali, viene immagazzinato sempre più l’isotopo “leggero” sotto forma di neve o ghiaccio sul continente, mentre gli isotopi “pesanti” tenderanno a rimanere nell’oceano a causa sia della loro minor tendenza all’evaporazione, che per l’effetto del *rain-out*; quest’ultimo infatti favorisce il ritorno dell’acqua “pesante” nell’oceano per via delle precipitazioni locali immediatamente successive ai fenomeni di evaporazione e condensazione. Comparando questa ipotetica situazione glaciale con lo *standard* attuale, la concentrazione relativa dell’ossigeno “pesante” nelle acque aumenta come anche la concentrazione della controparte nel ghiaccio e/o neve. Al contrario, all’aumentare della temperatura e quindi in una fase generalmente interglaciale, le calotte glaciali tenderanno a sciogliersi permettendo il ritorno dell’acqua dolce in oceano e riducendo di conseguenza la sua salinità ed aumentando il livello globale relativo dell’oceano. Rispetto ai periodi glaciali la concentrazione relativa dell’ossigeno “leggero” negli oceani aumenta, indicando quindi un innalzamento globale delle temperature, lo scioglimento delle calotte glaciali parziale o totale e la minor salinità delle acque oceaniche.

I gusci dei foraminiferi, per concludere, forniscono quindi uno straordinario *proxy* d’informazioni sulla composizione isotopica delle acque oceaniche del

passato e questo perché, come detto, molte specie secernono un guscio carbonatico con composizione in equilibrio con l'acqua nella quale essi vivono (Schimiedl e Mackensen, 1997; Guichard *et al.*, 1999; Ohkushi *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2007; Nagai *et al.*, 2010; Diester-Haass *et al.*, 2011).

3.4 GLI ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO

Il carbonio è il quindicesimo elemento più abbondante della crosta terrestre ed è il quarto più abbondante dell'intero universo. È presente principalmente come due isotopi stabili, più un altro isotopo radioattivo; il carbonio stabile “leggero” è rappresentato dal ^{12}C il quale è circa il 98.9% del totale, mentre il carbonio stabile “pesante” è il ^{13}C che rappresenta il restante 1.1%. L'isotopo radioattivo del carbonio è il ^{14}C e questo ha un tempo di dimezzamento di circa 5760 anni e per questo motivo viene spesso impiegato per esempio nella stima dell'età assoluta dei reperti archeologici.

Il carbonio totale (C_{tot}) è contenuto all'interno di serbatoi chiamati *reservoirs* ed è presente sotto forma di materia organica (C_{org}) ed inorganica (carbonati) soprattutto sotto forma di carbonati di calcio e magnesio (CaCO_3 e MgCaCO_3). Il *reservoir* maggiore di carbonio presente è rappresentato dalla litosfera, sotto forma di rocce e sedimenti, che immagazzina circa 66 milioni di Gt (*miliardi di tonnellate*) e che viene rappresentato sotto forma di materia organica dispersa, idrocarburi, carbone ma soprattutto carbonati. L'oceano profondo è il secondo *reservoir* in ordine d'importanza di massa e con la sua capienza di 38.000 Gt, contiene circa il 95% del carbonio totale del sistema oceano-atmosfera. L'oceano superficiale invece contiene circa 1.000 Gt di carbonio; quantità minori sono inoltre presenti in atmosfera presso i composti di CO_2 e CH_4 (anidride carbonica e gas metano) ed in quantità ancor più scarse nei suoli e nella biosfera sotto forma di materia organica (Ruddiman, 2008).

Nelle masse d'acqua oceaniche il carbonio è rappresentato prevalentemente da tre forme chimiche diverse: il *Particulate Organic Carbon* (POC), il *Dissolved Inorganic Carbon* (DIC) ed il *Dissolved Organic Carbon* (DOC). Il primo, POC,

è rappresentato dagli organismi viventi e dai composti organici discreti e costituisce la parte più piccola del carbonio presente in oceano (~13-23 Gt). Il DOC è presente come materia organica disciolta per quantità di circa 685 Gt, mentre la maggioranza del carbonio oceanico è rappresentata da composti disciolti inorganici, ovvero dal DIC, con circa 38.000 Gt (Melières e Merechal, 2010). Quest'ultima componente del carbonio inorganico può essere a sua volta ulteriormente suddivisa in: CO₂ disciolta (1%), ione bicarbonato HCO₃⁻ (91%), ione carbonato C²⁻₃ (8%) e dal trascurabile acido carbonico H₂CO₃ (<0,008%). Esiste inoltre una relazione tra queste forme chimiche che può essere così espressa:

$$\text{DIC} : \text{DOC} : \text{POC} = 2000 : 35 : 1 \text{ (Melières e Marechal, 2010).}$$

Può quindi essere introdotto il *Total Dissolved Inorganic Carbon* (TDIC) cioè la somma del DIC delle acque superficiali e di quelle profonde. Le variazioni dei rapporti tra le specie chimiche sopra citate (DIC, DOC e POC) possono determinare delle variazioni concomitanti del pH dell'acqua e sono regolati dall'equazione di equilibrio che segue:



Secondo questa relazione, un assorbimento di CO₂ provocherebbe un aumento della pressione di CO₂ nell'acqua (pCO₂) e quindi uno sbilanciamento della reazione a favore dello ione bicarbonato promuovendo la dissoluzione dello ione carbonato abbassando di conseguenza il pH (Ridgwell e Zeebe, 2005; Gattuso e Hansson, 2011). Flussi continui di CO₂ da un *reservoir* ad un altro costituiscono il cosiddetto ciclo bio-geo-chimico del carbonio attraverso il quale il carbonio stesso può cambiare il proprio stato da inorganico ad organico e viceversa (ad esempio durante processi come la fotosintesi) anche se, in ogni caso, tutte le migrazioni di carbonio risultano da un processo di frazionamento isotopico.

Questi flussi di carbonio operano su scale temporali estremamente diverse, infatti generalmente la velocità dei flussi è inversamente proporzionale alla dimensione dei *reservoirs* (Ruddiman, 2008).

Tra la litosfera e gli altri *reservoirs*, ad esempio, avvengono scambi di carbonio molto lenti i quali coinvolgono fenomeni come il vulcanesimo, l'idrolisi dei silicati e la dissoluzione dei carbonati; anche tra l'oceano superficiale e quello profondo i flussi sono caratterizzati da tempi lenti, mentre i flussi veloci avvengono principalmente tra l'atmosfera e la biosfera, soprattutto attraverso la fotosintesi e la respirazione, e tra l'atmosfera e l'oceano superficiale.

In particolare, i flussi tra l'atmosfera e l'oceano superficiale avvengono sotto forma sia di flussi di CO₂ dall'oceano all'atmosfera (*intake*), sia dall'atmosfera all'oceano (*uptake*). Dato che la solubilità della CO₂ nelle acque oceaniche dipende dalla temperatura, dalla salinità e dalla pressione atmosferica, il suo rilascio da parte dell'oceano verso l'atmosfera è predominante in corrispondenza delle zone tropicali di *upwelling*, il quale porta le acque profonde e ricche di nutrienti ed anidride carbonica a risalire in superficie presso zone a temperature più elevate. L'assorbimento di CO₂ avviene invece prevalentemente presso le regioni polari ove le basse temperature dell'acqua determinano una solubilità maggiore della CO₂. Gli scambi di carbonio tra l'oceano superficiale e profondo, tuttavia, avvengono con tempi più lunghi (da pochi anni fino a milioni di anni) poiché viene a crearsi una vera e propria barriera fisica tra le masse d'acqua di diversa profondità, questa barriera è dovuta a marcate differenze di temperatura, salinità e densità (termoclino, aloclino e picnoclino rispettivamente) che favoriscono la separazione e ne ostacolano il mescolamento.

I flussi rapidi che occorrono tra atmosfera ed oceano superficiale sono fortemente correlati ai processi di produttività biologica (Vogel *et al.*, 1970). Nella zona fotica (circa primi 100 m. di colonna d'acqua) la CO₂ dissolta come parte del DIC è utilizzata dagli stessi organismi marini per la produzione di tessuti organici e gusci carbonatici.

I processi di fotosintesi infatti rimuovono preferibilmente il carbonio “leggero”, ^{12}C , dalla CO_2 dissolta nell’acqua e da questo processo di frazionamento isotopico la materia organica risultante sarà impoverita di ^{13}C ed il DIC dell’acqua marina superficiale verrà quindi, al contrario, arricchito in ^{13}C . Quasi il 90% del C_{org} prodotto in oceano per mezzo della fotosintesi viene riutilizzato nella zona superficiale da batteri aerobici; l’altra parte della percentuale viene consumata da batteri chemiosintetici presso la zona definita *Oxygen Minimum Zone* (OMZ), che rappresenta la fascia nella colonna d’acqua a più bassa saturazione di ossigeno. L’ultima parte restante della materia organica composta da carbonio arricchito in ^{12}C affonda gradualmente, per gravità, verso l’oceano profondo sotto forma principalmente di “pioggia pelagica” e si accumula presso il fondale marino insieme al sedimento dove viene ossidata progressivamente. I processi di ossidazione e di respirazione provocano quindi il rilascio di CO_2 arricchita di ^{12}C . Si viene perciò a creare un gradiente verticale per il $\delta^{13}\text{C}$ tra acque profonde e superficiali, con gradienti più marcati che indicano una maggior produttività presso la superficie (Shackleton *et al.*, 1983). Dato che parte della CO_2 dissolta, come accennato, viene usata per creare gusci in calcite o aragonite dagli organismi marini, gli organismi con habitat planctonico avranno gusci arricchiti in ^{13}C “pesante” (maggiore $\delta^{13}\text{C}$), vivendo nella colonna d’acqua superficiale e fotica, mentre gli organismi bentonici saranno caratterizzati da gusci di ^{12}C e quindi isotopicamente più “leggeri” (minore $\delta^{13}\text{C}$) (Woodruff *et al.*, 1980; Faul *et al.*, 2000).

Occorre comunque considerare che il processo di *upwelling* oceanico riporta continuamente il carbonio dall’oceano all’atmosfera e questo processo viene anche chiamato “*ocean carbon pump*” (Volk e Hoffer, 1985); da ciò ne consegue che la variabilità a lungo termine del $\delta^{13}\text{C}$ sia controllata dai meccanismi complessi che provocano la circolazione globale oceanica (Kroopnick *et al.*, 1972; Broecker e Maier-Reimer, 1992; Lynch-Stieglitz e Fairbanks, 1994).

L'età delle diverse masse d'acqua può perciò essere stimata mediante la misurazione del gradiente orizzontale del $\delta^{13}\text{C}$ delle acque profonde; questo gradiente, in effetti, riflette la quantità di materia organica che è stata ossidata nelle acque di fondo, la quale è in funzione del tempo di permanenza della massa d'acqua nel dominio abissale e dalla sua velocità di ossidazione che, a sua volta, è direttamente proporzionale alla temperatura, dato che con un aumento della stessa di soli 10°C la velocità di respirazione raddoppia (Swart, 1983; Cooke e Rohling, 2003). Di conseguenza, le masse d'acqua profonde saranno caratterizzate da valori elevati di $\delta^{13}\text{C}$, paragonabili a quelli presenti durante la formazione della massa d'acqua stessa. Stando così le cose, sarebbe possibile ricostruire la circolazione delle masse d'acqua per mezzo della stima della loro età a partire dalla loro regione di formazione (Cooke e Rohling, 2003). Ad esempio, le masse d'acqua abissali delle regioni a Nord dell'Atlantico hanno restituito valori di $\delta^{13}\text{C}$ relativamente alti (stimati $\sim +1\%$ secondo Kroopnick *et al.*, 1972), caratteristici di acque definite "giovani", mentre i valori delle acque registrate nel Nord Pacifico sono mediamente bassi ($\sim -0,2\%$ secondo Broecker e Peng, 1982), indicativi di acque cosiddette "vecchie".

Esistono, tuttavia, altri fattori che sono responsabili delle variazioni di $\delta^{13}\text{C}$, molti sono legati all'attività della biosfera mentre altri sono relativi a fenomeni di *weathering* e/o seppellimento che possono coinvolgere le rocce ricche di materia organica, come ad esempio i *black shales*.

Mediante la misurazione dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ nei gusci dei foraminiferi planctonici e bentonici raccolti nei relativi campioni è, come già accennato, possibile ricostruire: la geometria dei gradienti verticali degli oceani del passato, le variazioni nella produttività primaria, la circolazione oceanica e soprattutto la periodicità di fasi glaciali ed interglaciali (Shackleton, 1977).

Infatti, durante periodi di massima glaciale la copertura di vegetazione terrestre tenderà a diminuire, favorendo quindi un trasporto fluviale dei nutrienti

sospesi verso il mare e questo porterà quindi ad un definitivo aumento nella produttività di quel bacino. In generale la presenza di calotte glaciali estese riduce la presenza di biomassa e di conseguenza viene favorito il trasporto diretto dei nutrienti in oceano che vanno ad aumentare conseguenzialmente la produttività primaria. Perciò, l'ossidazione della materia organica diverrà più intensa portando quindi ad un aumento del gradiente verticale del $\delta^{13}\text{C}$. Al contrario, in periodi interglaciali, la trattenuta di nutrienti da parte del biota continentale porta ad una riduzione forzata della produttività marina e di conseguenza ad una diminuzione del gradiente verticale del $\delta^{13}\text{C}$ (Ruddiman, 2008). Infine, tutti questi processi vengono comunque complicati da un numero di fattori locali e regionali come il mixing di masse d'acqua, la quantità di carbonio organico sequestrato sui continenti, la percentuale di precipitazioni, i differenti regimi climatici e la risposta biologica all'interno del bacino considerato.

4. I FORAMINIFERI

4.1 BIOLOGIA E SISTEMATICA

I foraminiferi sono organismi unicellulari, eucarioti eterotrofi diffusi soprattutto in ambiente marino anche se non mancano forme di acque dolci. Sulla base del loro modo di vita possono essere suddivisi in due grandi gruppi: foraminiferi bentonici che vivono all'interfaccia acqua sedimento (epifaunali) o all'interno di quest'ultimo (infaunali) e foraminiferi planctonici che vivono all'interno della colonna d'acqua andando quindi a costituire all'interno della microfauna rispettivamente lo zoobenthos e zooplankton marino. I Foraminifera debbono il loro nome alla presenza di un *foramen*, ovvero di un foro che collega attraverso la parete (chiamata *septa*) ciascuna delle camere che nel loro insieme formano il loro guscio. La classificazione dei foraminiferi generalmente accettata è quella di Loeblich e Tappan (1964). L'Ordine Foraminiferida appartiene al Regno Proctista, Sottoregno Protozoa, Phylum Sacromastigophora, Subphylum Sarcodina, Superclasse Rhizopoda e Classe Granuloreticulosea. La loro cellula è contenuta all'interno di un guscio di composizione variabile e caratterizzato da diverse forme e strutture, tuttavia mancanti di tessuti ed organi. Sono organismi caratterizzati da estroflessioni ectoplasmatiche chiamate *pseudopodi*, che svolgono varie funzioni come la predazione, il movimento, il galleggiamento, etc. I foraminiferi presentano un ampio spettro di strategie trofiche. Si passa infatti da forme erbivore a quelle carnivore. In particolare si nutrono di molecole organiche, batteri, diatomee e altre alghe unicellulari oltre che di piccoli animali come ad esempio i copepodi.

La classificazione dei foraminiferi a livello sopragenerico si basa principalmente sulla composizione e struttura della parete del guscio, ma importante per la classificazione generica è anche la tassa (modalità di avvolgimento del guscio) e la morfologia del guscio oltre che il tipo di apertura. Sulla base della composizione e della struttura del guscio si riconoscono rare forme con parete

del guscio costituita da materia organica (tectina) o silicea. Molto più numerosi sono i foraminiferi caratterizzati da parete del guscio costituita, da materiale agglutinato di vario tipo o da carbonato di calcio (calcite o più raramente aragonite). Sulla base della microstruttura dei gusci calcitici si riconoscono foraminiferi con microstruttura della parete microgranulare/pseudo-fibroso, porcellanacea o ialina (granulare/fibroso). La morfologia generale dei gusci è molto variabile e spesso complessa, in quanto riflette l'ecologia e le differenti strategie trofiche di questi organismi. Le dimensioni del guscio variano da circa 50 micron fino a 20 centimetri. Sono state descritte oltre 50.000 specie di foraminiferi con una distribuzione stratigrafica che va dal Cambriano fino al presente.

Alcune specie di foraminiferi sono caratterizzate da relazione simbiotiche con alcuni tipi di alghe unicellulari come Diatomee e Dinoflagellati

I foraminiferi, in particolare quelli planctonici, per la loro abbondanza e cosmopolitismo sono utili strumenti per la datazione delle rocce. Tuttavia la stretta relazione dei foraminiferi con l'ambiente circostante li porta a svolgere un ruolo fondamentale nell'esplorazione geologica e nella ricostruzione paleoambientale e paleoclimatica. Infatti sono estremamente sensibili alla variazione delle condizioni ambientali come variazioni nella salinità, nella temperatura, nella profondità dell'acqua, nella luce, etc.

4.2 IMPORTANZA PALEOCLIMATICA

Oltre all'importanza biostratigrafica questi organismi rivestono un ruolo fondamentale nell'ambito degli studi paleoclimatici e paleoambientali.

In particolare, la composizione chimica dei gusci calcitici, viene considerata un *proxy* ottimale per la determinazione delle condizioni fisico-chimiche delle masse d'acqua nelle quali è avvenuta la sua precipitazione e la calcificazione. Infatti, la composizione isotopica del guscio che si forma, tramite la precipitazione della calcite, durante il ciclo vitale dell'organismo è in equilibrio con l'acqua marina circostante nella quale precipita. Di conseguenza i rapporti isotopici misurati nel guscio riflettono quelli relativi all'acqua marina nella quale l'organismo lo ha prodotto. Le analisi geochemiche che solitamente si effettuano sui gusci dei foraminiferi riguardano oltre il rapporto tra O^{16}/O^{18} e C^{12}/C^{13} anche il rapporto tra gli isotopi del Magnesio e del Calcio (Mg/Ca), gli isotopi del Boro ed il suo rapporto con il Calcio (B/Ca) e gli isotopi del Neodimio ed il suo rapporto con il Calcio (Nd/Ca) (Corliss *et al.*, 1986; Lea D.W., 1999).

Nel presente lavoro di Tesi, le analisi eseguite hanno riguardato gli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio provenienti da gusci di foraminiferi, bentonici.

4.3 I FORAMINIFERI BENTONICI

Come accennato, i foraminiferi bentonici sono organismi che vivono sul o all'interno del fondale marino e che si trovano in ambienti che vanno dalle paludi costiere ai fondali abissali oceanici. Nello specifico sono detti foraminiferi epifaunali quelli che vivono sul fondale marino ancorati ad esso (sessili) o liberi di muoversi (vagili). Al contrario i foraminiferi infaunali sono quelli che vivono all'interno del substrato a differenti profondità (foraminiferi superficiali, fino a 2 cm, foraminiferi intermedi, da 2 a 4 cm ed i foraminiferi profondi a più di 4 cm di profondità.). La distribuzione verticale dei foraminiferi bentonici infaunali (Fig. 4.3.1) è fortemente condizionata dalla quantità di materia organica presente all'interno del sedimento e dalla presenza di ossigeno.

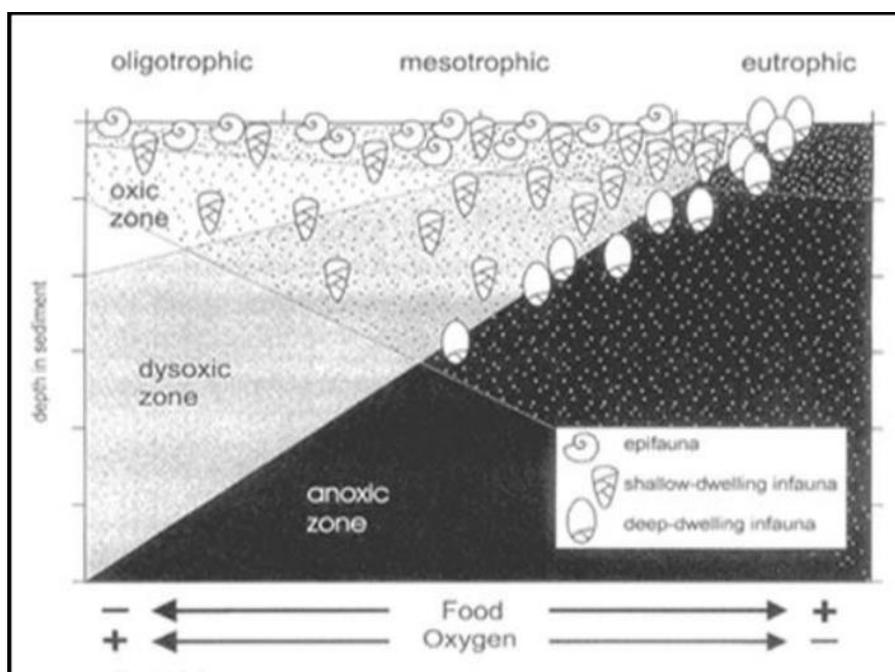


Figura 4.3.1: Diagramma della variabilità verticale di distribuzione dei foraminiferi bentonici infaunali, sulla base della quantità di ossigeno presente all'interno del sedimento (da Van der Zwaan et al., 1990).

La disponibilità della materia organica a sua volta è controllata dal flusso di nutrienti, dalla velocità di decomposizione della stessa e dalla presenza di eventuali apporti terrigeni che porterebbero alla diluizione della materia organica. La presenza di ossigeno invece è legata alla sua concentrazione nell'acqua marina e alla sua eventuale sottrazione mediante processi ossidativi come la respirazione. Questi due fattori (disponibilità di materia organica e ossigeno), legati tra loro da un rapporto di proporzionalità inversa e da una stretta dipendenza con la variazione della profondità, sono fortemente limitanti per la distribuzione ed abbondanza dei foraminiferi bentonici infaunali (Fig. 4.3.1)

4.4 *Uvigerina peregrina*

Le curve isotopiche prodotte in studi precedenti eseguiti sulla carota PCS di Crosia-Calopezzati (Reghellin, 2010; Michieletto, 2019) e prese in considerazione nel presente Elaborato, si basano principalmente su analisi condotte su *Uvigerina peregrina* (Cushman, 1923), un foraminifero bentonico infaunale superficiale che vive all'interno del fondale marino a meno di 2 cm di profondità e che spesso si trova all'interno di sedimento fangoso o comunque fine (Murray, 1991; Corliss, 1991).

La specie è facilmente identificabile per il guscio di natura calcitica, con struttura ialina, tassa triseriata, apertura terminale all'apice del collo e ornamentazioni a coste longitudinali. (Fig. 4.4.1). Le affinità paleoecologiche del genere *Uvigerina* la indicano come una forma che vive preferenzialmente in masse d'acqua fredde (anche con temperature inferiori agli 0° C) e a profondità molto variabili. Seppur presente in ambienti di piattaforma continentale (~ -100 m. s.l.m.) diventa predominante in ambienti di mare profondo di piana abissale vicini alla profondità della *Carbonate Compensation Depth* (CCD, ~ - 4500 m. s.l.m) e disossici. È particolarmente diffusa alle medie ed alte latitudini ed ha un'elevata tolleranza alle basse temperature. Il microhabitat ideale per questa specie, è un ambiente con elevati flussi di materia organica e bassa concentrazione di ossigeno proprio delle zone di *upwelling* (Altenbach e Sarnthein, 1989).



Figura 4.4.1: *Uvigerina peregrina* dall'Ovest dell'Africa, Slope della Mauritania
(fonte: <https://foraminifera.eu/single.php?no=1012184&aktion=suche>).

5. I NANNOFOSSILI CALCAREI

5.1 I NANNOFOSSILI CALCAREI

Col termine nannofossili calcarei si intendono resti fossili di natura calcitica di alghe unicellulari fitoplanctoniche di dimensioni inferiori a 63 μm generalmente ricoperti da “scaglie” (coccoliti/nannoliti). La prima segnalazione di nannofossili calcarei si deve a C. G. Ehrenberg (1836) mentre il termine fu coniato da Lohmann (1902), il quale li intese, a differenza del primo, come resti carbonatici di origine “organica” di dimensioni comprese tra 1 e 40 μm . La maggior parte di questi organismi sono riconducibili alle Haptophyta ed in particolare ai Coccolithophorida caratterizzati dalla presenza di una copertura esterna (coccosfera) costituita da una serie di “placchette” calcaree che, da un punto di vista morfo-strutturale, vengono chiamate coccoliti quando sono.

Dal punto di vista biologico la cellula dei coccolitoforidi che ha forma sferica od ovale è costituita da un nucleo, l'apparato di Golgi e due cromatofori di colore bruno-giallastro. La motilità della cellula è assicurata dalla presenza di due filamenti chiamati flagello ed haptonema. Per quanto concerne i coccoliti non è ancora ben nota la loro funzione e si è ipotizzato che possano fornire protezione alla cellula contro danni e predazione e/o regolino la quantità di luce entrante nella cellula e/o la flottazione grazie all'adozione di particolari forme e geometrie. La capacità di queste microalghe, che nel loro complesso nel vivente sono note come nanнопlancton calcareo, di compiere la fotosintesi clorofilliana determina la loro posizione all'interno della colonna d'acqua che può arrivare al massimo a 150-200 m di profondità: limite inferiore di compensazione della luce. Dal punto di vista ecologico il nanнопlancton calcareo è essenzialmente marino, anche se alcune, poche specie (e.g., *Emiliana huxleyi*) sono state trovate in ambienti di acqua dolce e/o salmastra. Inoltre, all'interno delle comunità di fitoplancton questo gruppo prolifera soprattutto in ambienti oligotrofici (Baumann *et al.*, 2005). Le spoglie del nanнопlancton calcareo alla sua morte

vanno a costituire la pioggia pelagica che si deposita nei fondali marini. In seguito grazie a diversi processi geologici essa darà origine a sedimenti calcarei ricchi di questi resti (in alcuni casi il 100% della roccia). Grazie alle modalità di sedimentazione (attraverso *fecal pellets* o aggregati) è possibile trovare, a differenza dei foraminiferi, coccoliti/nannoliti in sedimenti depositati in prossimità della profondità di compensazione dei carbonati (CCD)

La prima segnalazione di nannofossili calcarei, nel record geologico, è alla fine del Triassico, mentre la loro radiazione e diversificazione avviene all'inizio del Giurassico. A partire dal Cretaceo grazie alla loro abbondanza, diversificazione e cosmopolitismo diventano uno dei gruppi di microfossili maggiormente utilizzati per la datazione delle rocce. Per il Cenozoico l'eccezionale potenzialità biostratigrafica dei nannofossili calcarei è stata messa in evidenza da Bramlette e Riedel (1954). Successivamente grazie al lavoro di diversi Autori (e.g., Martini, Bukry, Okada, Rio, Backman, Raffi I.) sono stati messi a punto diversi schemi biostratigrafici integrati con numerosi biorizzonti aggiuntivi per risolvere in modo adeguato questo intervallo di tempo dal punto di vista cronologico/cronostratigrafico

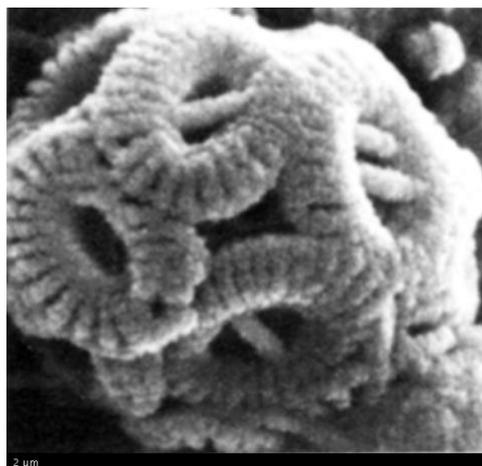


Figura 5.1.1: Immagine a microscopio di una Coccolitofores costituita da placcoliti di *Gephyrocapsa* spp. (fonte: <https://www.mikrotax.org/Nannotax3/index.php?taxon=Gephyrocapsa%20sp.&module=Coccolithophores>).

5.2 IL GENERE *GEPHYROCAPSA* NELLA BIOSTRATIGRAFIA

Tra i nannofossili calcarei il *taxon* che meglio caratterizza dal punto di vista biostratigrafico l'epoca Pleistocene è il genere *Gephyrocapsa*. Infatti questo intervallo di tempo è scandito principalmente dal susseguirsi di biorizzonti basati su questo genere. Nello specifico il lavoro Rio (1982) ripreso successivamente da diversi autori (e.g., Williams et al., 1988; Rio et al., 1990, Raffi et al., 1993 e Backman et al 2012), suggerisce che la suddivisione dei *gephyrocapsidi* in morfogruppi in base alla loro dimensione media possa rappresentare un parametro biometrico utile per correlare successioni del Pleistocene inferiore anche per aree geograficamente distanti. Tuttavia, oltre questo parametro oggettivo, per la suddivisione in morfogruppi del genere *Gephyrocapsa* vengono presi in considerazione altri parametri come apertura dell'area centrale e la posizione della barra centrale rispetto all'asse minore della forma. Su queste basi Raffi et al. (1993, 1996) che rielaborano i concetti tassonomici messi a punto da Rio (1982) distinguono:

- 1- *Gephyrocapsidi* con dimensioni $< 4 \mu\text{m}$, che vengono chiamate “small *Gephyrocapsa*”.
- 2- *Gephyrocapsidi* con dimensioni $\geq 4 \mu\text{m}$ e $\leq 5.5 \mu\text{m}$, con l'area centrale aperta, chiamate *Gephyrocapsa oceanica* s.l. e corrispondenti a “medium *Gephyrocapsa*” (*sensu* Rio, 1982)
- 3- *Gephyrocapsidi* con dimensioni $> 5.5 \mu\text{m}$ ed area centrale aperta, chiamate “large *Gephyrocapsa*”.
- 4- *Gephyrocapsidi* con dimensioni comprese tra 4-6 μm , con area centrale aperta ed una barra quasi parallela all'asse corto del placcolite, chiamate *Gephyrocapsa omega* e corrispondenti a “*Gephyrocapsa* sp.3” (*sensu* Rio, 1982)

In questa tesi per il suo potenziale biostratigrafico particolare attenzione è stata posta sul morfogruppo *Gephyrocapsa* sp.3 (*sensu* Rio, 1982). In letteratura questa forma è riferibile alla *G. parallela* di Takayama e Sato (1987), alla *G. oceanica* “vertical bridge” di Matsuoka e Okada (1989) ed alla *G. omega* di Raffi *et al.* (1993). La comparsa della *Gephyrocapsa* sp.3 messa in luce per la prima volta da Di Stefano e Rio (1981) nello stratotipo del Siciliano viene utilizzata da Rio *et al.* (1990) per definire, nel Mediterraneo, la base della Zona a *Pseudoemiliana lacunosa*. Da notare che in letteratura, la comparsa *Gephyrocapsa* sp.3 coincide con il rientro nel *record* stratigrafico anche delle forme di *Gephyrocapsa* $\geq 4 \mu\text{m}$ assenti invece nella sottostante Zona a small *Gephyrocapsa*. In termini di stratigrafia isotopica la comparsa di questo morfogruppo avviene a seconda delle latitudini tra il MIS 29 ed il MIS 25 (~1.2 e 0.95 Ma) e viene interpretata come un evento migratorio verso le medie-alte latitudini.

All'interno di *Gephyrocapsa* sp.3 Zanotto (2008; dati inediti), distingue su basi morfologiche e biometriche due diversi morfotipi:

- *Gephyrocapsa* sp.3a: caratterizzata da un profilo ellittico e con dimensioni comprese tra $\geq 4 \mu\text{m}$ e $\leq 4.5 \mu\text{m}$.
- *Gephyrocapsa* sp.3b: caratterizzata da un profilo subellittico e con dimensioni comprese tra $>4.5 \mu\text{m}$ e $\leq 5.5 \mu\text{m}$.

Nel Mediterraneo peculiare è la distribuzione del plesso *Gephyrocapsa* sp.3 che è presente, a partire dal MIS29, in modo più o meno abbondante, in tutti gli interglaciali fino al MIS 15 dopo di che in quest'area la specie si estingue. Fa eccezione il MIS19 dove la forma è virtualmente assente a vantaggio di *G. oceanica* s.l. (*medium Gephyrocapsa sensu* Rio 1982) che prolifera. All'interno di questa distribuzione la comparsa di *Gephyrocapsa* sp.3a avviene in corrispondenza della comparsa del plesso *Gephyrocapsa* sp.3 (MIS 29/27) ed è

il solo morfotipo presente nel MIS 25 e 23 mentre a partire dal MIS 21 entra nel record stratigrafico anche *Gephyrocapsa* sp.3b che diventa la forma dominante a discapito di *Gephyrocapsa* sp.3a a partire dal MIS 17 (Zanotto, 2008).

6. IL PLEISTOCENE NEL MEDITERRANEO

6.1 CRONOSTRATIGRAFIA DEL PLEISTOCENE

In Fig. 6.1.1 sono riportati i riferimenti essenziali per l'inquadramento cronologico, climatico e glacio-eustatico per il Pleistocene. Da sinistra a destra sono indicati:

- Scala Cronostratigrafica Standard.
- Scala Cronometrica (età stimata degli eventi geologici).
- Scala delle Inversioni di Polarità Geomagnetica (*Geomagnetic Polarity Time Scale*, GPTS), questa mostra la storia del campo magnetico terrestre ed i suoi cambiamenti. In colore nero sono indicate le condizioni attuali definite "normali", mentre in colore bianco sono identificate le "inversioni" del campo magnetico.
- Scala Biostratigrafica Standard basata sui nannofossili calcarei provenienti dal Mediterraneo (Rio *et al.*, 1990). Rappresenta il riferimento migliore per suddividere il record stratigrafico del Mediterraneo Pleistocenico in intervalli brevi ed identificati da associazioni caratteristiche di microfossili.
- Curva degli Isotopi Stabili dell'Ossigeno realizzata mediante uno *stack* di record di dati ottenuti mediante analisi sui gusci dei foraminiferi bentonici (Lisiecki e Raymo, 2005).
- Cronologia del Sapropel nel Mediterraneo (Lourens, 1996; Lourens, 2004).
- Zonazione Paleoclimatica degli ultimi 2 Ma (Berger e Wefer, 1992); la quale mostra particolari eventi climatici succedutisi nel Pleistocene e che lo suddividono in tre intervalli dominati da regimi climatici differenti.

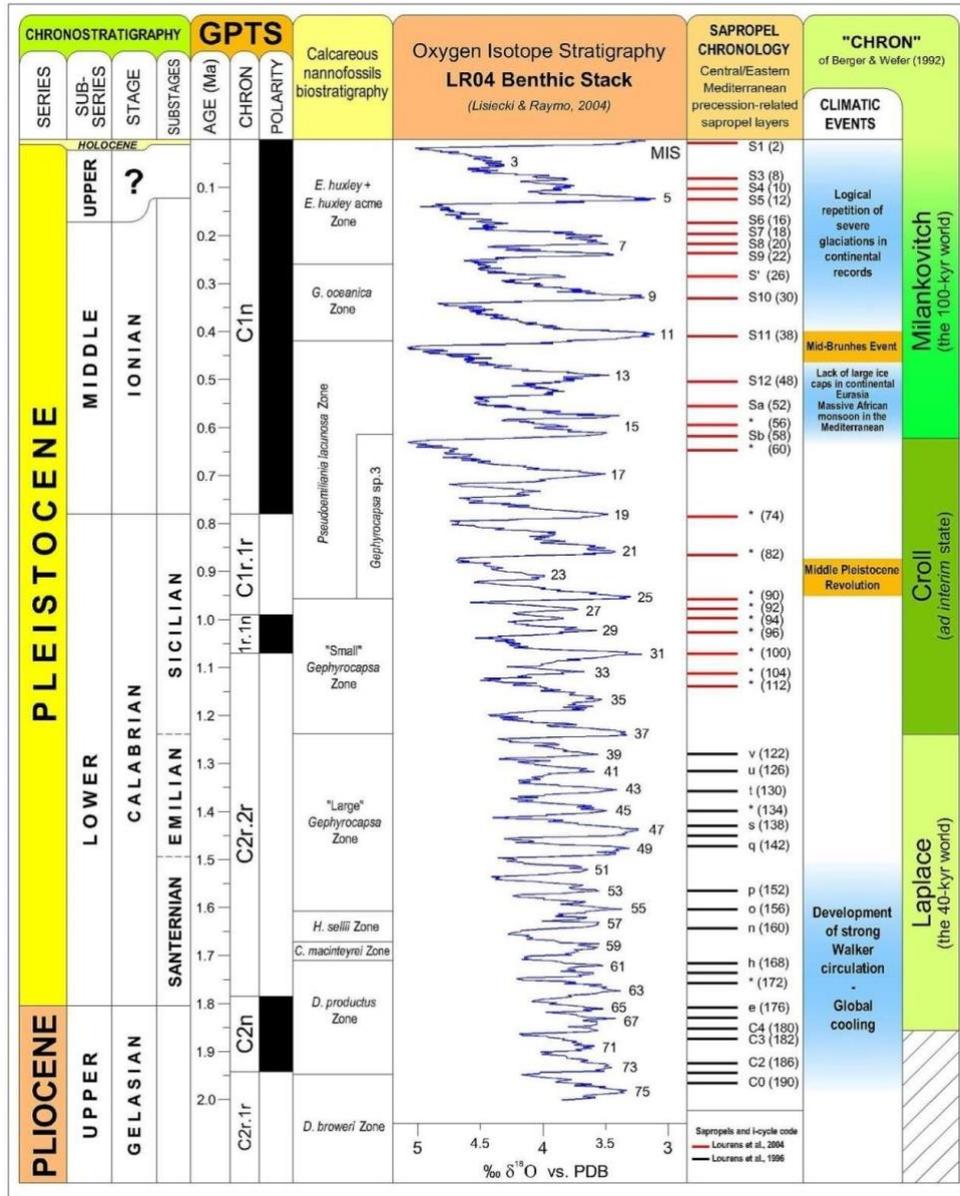


Figura 6.1.1: Cronostratigrafia del Plio-Pleistocene (da Autori Vari 1990-2005).

La base del Pleistocene, nello specifico il limite tra il Pliocene ed il Pleistocene, è stata definita formalmente la prima volta nel 1984 dalla *International Commission on Stratigraphy* (ICS) come un *Global Stratotype Section and Point* (GSSP) al tetto della *Subchron Olduvai* presso la già menzionata sezione di Vrica (Prov. di Crotone, Calabria, Sud Italia). L'età di tale limite è stata correlata e definita su base astrocronologica, come si vedrà meglio in seguito, a circa 1.81 Ma (Lourens, 2004). Tuttavia, nel 2009, evidenze di una glaciazione Cenozoica sono state ritrovate in rocce formatesi precedentemente a quelle di Vrica, portando quindi alcuni geologi dell'*International Union of Geological Sciences* (IUGS) alla proposta di abbassare la base del Pleistocene presso la base del Gelasiano (~ 2.6 Ma), includendo quindi anche quasi un terzo del Pliocene. Questa scelta, nonostante tutto, non ha modificato la suddivisione preesistente del Pleistocene in tre sottoserie: *Early, Middle, Late* (corrispondenti alle nostre sottoserie Inferiore, Medio, Superiore); poiché, abbassando il limite, sono stati solo inclusi altri due *stages* chiamati Calabriano e Gelasiano. Il limite *Late-Middle Pleistocene* è stato recentemente definito a 0.78 Ma, in concomitanza con l'inversione di polarità magnetica "*Brunhes-Matuyama*" presso la sezione di Chiba, in Giappone; il limite *Middle-Early Pleistocene* invece, che non è ancora stato definito formalmente, viene generalmente fissato all'inizio della fase interglaciale Riss-Würm, in corrispondenza della Terminazione II (MIS 5.5, ~ 0.125 Ma).

In questo lavoro di Tesi, il limite tra Pliocene-Pleistocene viene mantenuto come nella discussione originale e quindi alla base del Calabriano a circa 1.81 Ma, al fine di permettere un miglior confronto con i dati presenti in Letteratura.

6.2 STRATIGRAFIA ISOTOPICA DELL'OSSIGENO (*OXYGEN ISOTOPIC STRATIGRAPHY, OIS*)

La stratigrafia isotopica consiste nella suddivisione del tempo geologico in base ad una successione di eventi isotopici. Nel caso specifico del Neogene, si considera il $\delta^{18}\text{O}$, che viene registrato nella calcite dei gusci dei foraminiferi, come *proxy* affidabile per le variazioni eustatiche poiché esso riflette principalmente le oscillazioni volumetriche delle calotte glaciali polari (Shackleton, 1987). Dato che le tempistiche per l'omogenizzazione della composizione delle masse d'acqua oceaniche è relativamente breve, inferiore ai 1000 anni, il segnale può essere considerato come "istantaneamente" registrato all'interno del record globale (Kennet, 1982).

In funzione di questa immediata registrazione nel record geologico, la Curva delle variazioni di $\delta^{18}\text{O}$ rappresenta lo strumento più attendibile per la correlazione delle successioni Neogeniche. Questa Curva prende il nome di "*Oxygen Isotopic Stratigraphy (OIS) LR04 Benthic Stack*" (Lisiecki e Raymo, 2004) ed è stata realizzata attraverso una serie di dati raccolti su gusci di foraminiferi bentonici provenienti da successioni sedimentarie oceaniche distribuite globalmente. I dati isotopici raccolti sono stati poi affiancati dai segnali di carattere locale al fine di verificarne l'affidabilità e compatibilità, successivamente i dati sono stati assemblati per realizzare un record singolo di eventi isotopici validi a livello globale.

Nella Curva del $\delta^{18}\text{O}$ sono state inoltre individuate delle oscillazioni glaciali-interglaciali che sono state definite come "Stadi" (*Stages*) (Emiliani, 1966) e più nello specifico come "*Marine Isotope Stage*" (MIS). Questi Stadi sono stati successivamente numerati in ordine crescente, dall'attuale fino al Miocene (Emiliani, 1966; Shackleton e Opdyke, 1973,1976; Raymo *et al.*, 1989; Tiedemann *et al.*, 1994). I numeri dispari indicano delle fasi interglaciali e quindi mostrano valori di $\delta^{18}\text{O}$ maggiormente negativi, come nell'attuale *Stage 1*; i numeri pari, invece, rappresentano delle fasi glaciali caratterizzate quindi da

valori di $\delta^{18}\text{O}$ più positivi, come durante l'Ultimo Massimo Glaciale del Würm dello *Stage 2*.

Come si evince dalla Curva di $\delta^{18}\text{O}$ del *Late Pleistocene* (Fig. 5.1.1), questo è caratterizzato da oscillazioni più frequenti ma meno ampie rispetto a quelle che si riscontrano per l'*Early-Middle Pleistocene*. L'*Early Pleistocene* è infatti regolato da dei cicli relativi a periodi glaciali-interglaciali meno evidenti e con una permanenza di circa 40.000 anni; tuttavia, dal MIS 25 (~ 1 Ma) le oscillazioni di $\delta^{18}\text{O}$ aumentano d'ampiezza e diminuiscono nella frequenza, indicando quindi periodi glaciali-interglaciali più marcati e duraturi di una durata approssimativa di 100.000 anni. Rispetto ai cicli di 40.000, in questo caso, si denota quindi un tipico andamento definito a "dente di sega" che rappresenta appunto una lenta fase di crescita verso i picchi glaciali (decine di migliaia di anni) che viene poi succeduta da una fase molto più repentina verso l'interglaciale (~ in 5.000 di anni). Tali rapidi passaggi da condizioni glaciali ad interglaciali vengono definiti, in base alla loro velocità, come "terminazioni glaciali" (Broecker e Van Donk, 1970); inoltre questi eventi sono rappresentati da un punto di vista di record stratigrafico come eventi importanti di trasgressione marina. Per mezzo di modelli matematici è stato poi possibile stimare le oscillazioni eustatiche durante il *Late Pleistocene*, le quali sono state dell'ordine di 40-60 metri (Raymo *et al.*, 1989), mentre durante l'*Early-Middle Pleistocene*, la stima dei valori si aggira attorno al centinaio di metri (Shackleton, 1987). Le chiare differenze enunciate sopra, marcano ancor più il confine tra due differenti regimi: il Pleistocene "preglaciale" ed il Pleistocene "glaciale" (Shackleton e Opdyke, 1976). Secondo alcuni autori (e.g. Berger e Wefer, 1992) la transizione tra i due differenti regimi climatici sarebbe stata caratterizzata dalla loro coesistenza. Al contrario, altri autori (e.g. Berger *et al.*, 1994) hanno suggerito che il passaggio tra i cicli climatici diversi sarebbe avvenuto in maniera violenta, introducendo inoltre il concetto di "*Mid-Pleistocene climatic revolution*".

6.3 ASTROCRONOLOGIA

L'astrocronologia consiste nella datazione di Unità sedimentarie mediante la loro calibrazione con le serie temporali derivanti dai parametri orbitali.

Dopo gli studi pionieristici di Milutin Milankovitch, nel 1941, viene dato per certo il fatto che le forze gravitazionali del sistema Sole-Terra-Luna e fra la Terra e gli altri pianeti del Sistema Solare, possano generare dei cambiamenti ciclici dei parametri orbitali e rotazionali della Terra.

La configurazione orbitale ed i parametri astronomici principali del sistema Terra-Sole dipendono essenzialmente da tre parametri, l'eccentricità, l'obliquità e la precessione (Fig. 6.3.1):

- **Eccentricità dell'orbita di rivoluzione terrestre (ϵ):** dipende dalla forma dell'orbita terrestre attorno al Sole; essa può essere di forma sub-circolare (con valori di $\epsilon \approx 0$) oppure di forma leggermente ellittica (con $\epsilon \approx 0.06$, attualmente il valore è di $\epsilon \approx 0.017$). Questo parametro orbitale va ad influire sulla stagionalità ed infatti, al crescere del valore di ϵ aumenta in un emisfero e viceversa, inoltre può variare nella ciclicità da cicli di 100.000 anni ("piccola eccentricità") a cicli di 400.000 ("grande eccentricità").
- **Obliquità dell'asse di rotazione terrestre (T, *tilting*):** rappresenta l'inclinazione dell'asse di rotazione terrestre rispetto al piano dell'orbita terrestre (dell'eclittica). I suoi valori possono oscillare tra 22.1° e 24.5° e la sua influenza si riflette principalmente sulla stagionalità ed è quindi determinante alle alte latitudini, poiché potrebbe andare a modificare la quantità d'insolazione delle aree antartiche ed artiche e, di conseguenza, diminuire il flusso di energia solare alle basse latitudini. La sua periodicità varia con cicli di circa 41.000 anni
- **Precessione assiale (P):** descrive l'ampiezza del movimento giroscopico dell'asse di rotazione terrestre e quindi rappresenta il cambiamento della direzione dell'asse di rotazione terrestre rispetto alle stelle fisse. La

precessione mostra effetti significativi solo se il valore di ϵ è elevato e la sua influenza può andare a modificare le date degli equinozi e può rendere variabile la stagione durante la quale la Terra è più vicina al Sole (perielio). I periodi cosiddetti di “precessione climatica” rappresentano il risultato di interferenze tra vari fattori come la precessione orbitale ed assiale, che genera periodi di 23.000 anni (precessione lunga) oppure una precessione assiale ed eccentricità che generano periodi di 19.000 (precessione corta); la somma tra questi due elementi determina la “precessione misurata” che presenta una periodicità di 21.000 anni.

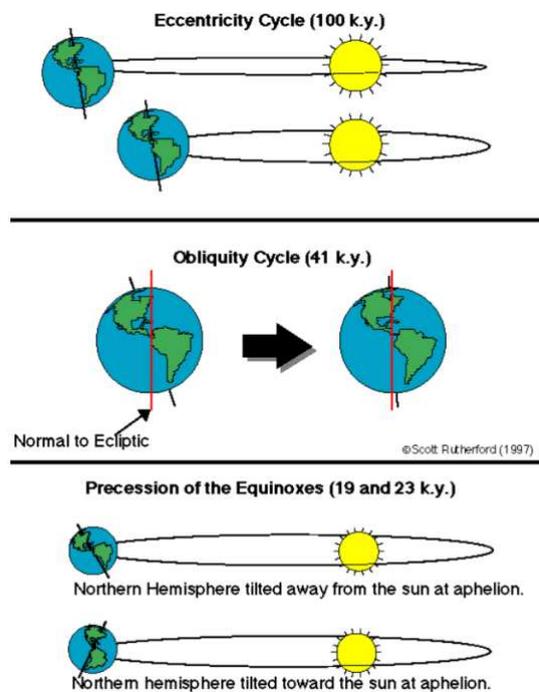


Figura 6.3.1: Principali parametri orbitali considerati da Milankovitch, da S. Rutherford, 1997.

Esistono inoltre anche altri parametri orbitali e le relative ciclicità, come la periodicità dell'orbita lunare, l'inclinazione del piano dell'eclittica, l'interazione con la fascia di asteroidi e le variazioni "lunghe" dell'orbita terrestre.

Posteriormente agli studi condotti da M. Milankovitch, è stato dimostrato matematicamente che la variazione dei citati parametri astronomici, possa introdurre degli importanti cambiamenti nella distribuzione dell'energia stagionale e latitudinale con cui la Terra viene irradiata dal Sole (insolazione). Tali cambiamenti però possono essere registrati all'interno degli "archivi climatici" dai quali, alle volte, è possibile estrapolarne il significato. Questi ultimi possono essere rappresentati, ad esempio, da sedimenti oceanici e continentali con le relative caratteristiche geochimiche, paleontologiche e la loro distribuzione. La crescita e lo scioglimento delle calotte glaciali è dovuta, come già accennato, all'insolazione (Alverson *et al.*, 2003) ad ulteriore riprova del fatto che la Curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ mostri delle oscillazioni correlabili a quelle della Curva di insolazione (Broecker e Van Donk, 1970; Hays *et al.*, 1976).

Detto questo, la precisione e l'efficacia dell'astrocronologia come metodo di datazione per le successioni sedimentarie è tale che la maggioranza dei cicli isotopici, faunistici e sedimentari degli ultimi 60 Ma sono stati calibrati con la serie temporale rappresentante le oscillazioni climatiche causate dai parametri orbitali. Quest'ultimo fatto ha permesso di determinare una risoluzione ben dieci volte più precisa rispetto a qualsiasi altro *proxy* del Cenozoico (Hays *et al.*, 1976).

6.4 INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO DELLA SEZIONE

L'impiego di analisi biostratigrafiche basate sullo studio delle associazioni micropaleontologiche ha permesso di associare (Fig. 5.1.1) la sezione in studio all'intervallo *Late-Middle Pleistocene* (Segalla, 2007; Reghellin, 2010). I dati sono stati raccolti principalmente presso intervalli pelitici, mentre le unità più grossolane sono spesso caratterizzate dall'assenza o scarsità di segnale a causa del loro rimaneggiamento e/o rimescolamento. Attraverso l'integrazione con la Scala Biostratigrafica Standard basata sui nannofossili calcarei vista in precedenza, è stato possibile circoscrivere l'età della porzione argillosa, della sezione di Crosia in studio, all'intervallo di tempo compreso tra il tetto della "*Large Gephyrocapsa Zone*" (MIS 38-37, ~ 1.25 Ma) ed il tetto della "*Pseudoemiliana lacunosa Zone*" (MIS 12-11, ~ 0.4 Ma) (Raffi *et al.*, 2006). Presso il limite inferiore della sezione si individuano delle sabbie di *shoreface*, che soggiacciono su delle facies di *offshore transition*, queste ultime sono appartenenti alla "*Discoaster productus Zone*" e perciò riferibili alla base del Calabriano (*Late Pleistocene*). I sovrastanti depositi di *shoreface* non sono databili in maniera diretta, tuttavia è ragionevole pensare che questi coprano l'intervallo tra 1.6 e 1.3 Ma poiché il limite superiore è imputabile alla parte basale della "*Large Gephyrocapsa Zone*", la quale ha il tetto a 1.25 Ma. Verso l'alto si arriva poi alla "*Small Gephyrocapsa Zone*" alla quale pertiene l'unità pelitica depositatasi durante l'ultima fase di trasgressione marina. Al tetto di quest'ultima unità è stata inoltre individuata, in un orizzonte cineritico distintivo chiamato "Ledro" e contenuto in una laminite, la base della "*Pseudoemiliana lacunosa Zone*", la quale è caratterizzata dalla comparsa nel Mediterraneo della *Gephyrocapsa sp.3* avvenuta circa a 0.95 Ma (Fig. 6.4.3). Proseguendo oltre questo limite zonale si ha la transizione dalle peliti di *offshore* a facies di regressione che portano gradualmente alla deposizione di sabbie che costituiscono la parte apicale della successione. Il primo avvento delle facies

regressive è identificabile presso la base della “*Pseudoemiliana lacunosa Zone*” in un’area prossimale all’abitato di Crosia, tuttavia muovendosi verso il mare lo stesso intervallo cronostratigrafico è ancora caratterizzato dalla facies prettamente pelitica (Gozzer, 2011).

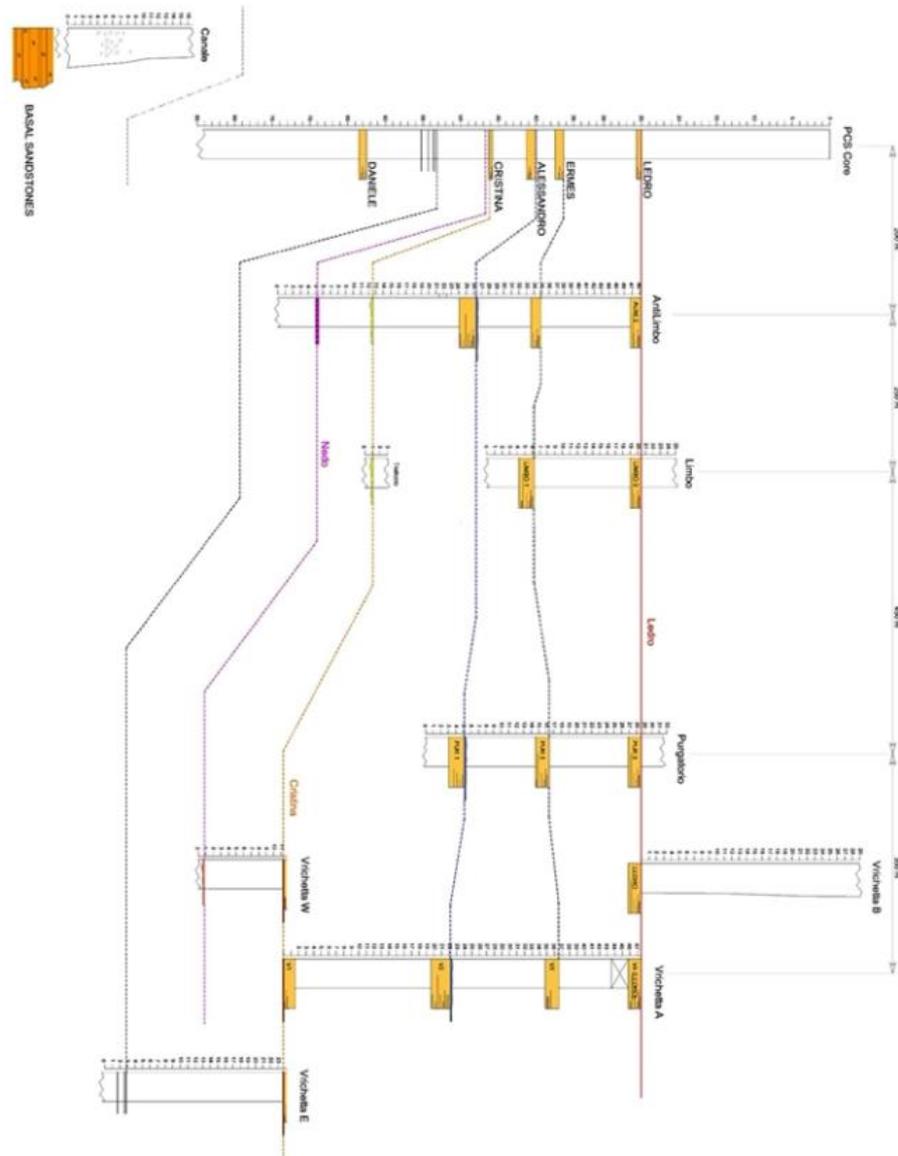


Figura 6.4.1: Correlazione schematica della stratigrafia tra i livelli laminati della carota PCS e le laminiti su terra tra cui la sezione “Vrichetta”. Da notare l’assottigliamento della successione dal mare (a destra) verso il sito di carotaggio PCS (a sinistra) (Reghellin, 2010).

La sezione storica di riferimento, “Vrichetta A”, si trova a Nord-Est dell’abitato di Crosia ed è proprio qui che mostra la parte meglio affiorante e più documentata del complesso pelitico. Qui si ha l’affioramento di orizzonti laminitici, talora associati ad altri orizzonti piroclastici i quali ne facilitano il riconoscimento; in particolare, nella parte basale della successione si nota un livello denominato “Cristina” (Fig. 6.4.2) che mostra una laminite di color marrone nocciola e che presenta uno spessore di circa 50 cm e, nella sua parte inferiore, presenta del materiale piroclastico grossolano ed ossidato di colore arancione. Presso la sommità della sezione invece è possibile individuare il livello cosiddetto “Ledro” il quale è associato ad un altro orizzonte piroclastico più sottile e di colore rosso, mentre tra la zona superiore ed inferiore sono stati individuati i livelli chiamati “Alessandro ed “Ermes”.



Figura 6.4.2: Livello piroclastico appartenente al livello “Cristina” (colore arancio) in affioramento (a sinistra) e nella carota PCS (a destra) (Michieletto, 2019).

Al fine di ottenere un record stratigrafico completo e di maggior risoluzione, nel 2011 è stato effettuato un carotaggio a Nord dell'abitato di Crosia. La carota sedimentaria che vi è stata prelevata è di 87 metri totali ed è denominata "Pozzo Crosia" (PCS core), questa interessa la totalità della successione affiorante fino alle sabbie basali anche se non le attraversa. Paragonata alla sezione "Vrichetta", il carotaggio PCS è stato realizzato più vicino all'entroterra e questo al fine di potersi avvalere degli spessori minori e quindi di una sedimentazione più condensata pur mantenendo inalterata la rappresentatività della sezione stessa. Nella carota, le facies pelitiche rappresentano la stratigrafia riscontrabile nella sezione a terra ed è perciò possibile utilizzare questa carota per ottenere degli orizzonti di riferimento al fine della correlazione con successioni precedentemente studiate ed analizzate. Il già menzionato livello "Ledro" si colloca, all'interno della carota, a -25 m di profondità, corrispondente quindi al tetto della sezione "Vrichetta", ed a -45 m si pone il livello "Cristina" (Reghellin, 2011). Ciononostante, attualmente non è possibile fornire una precisa sovrapposizione tra gli orizzonti della carota PCS e le laminiti della sezione "Vrichetta" poiché non vi sono analisi biostratigrafiche che ne identifichino le correlazioni.

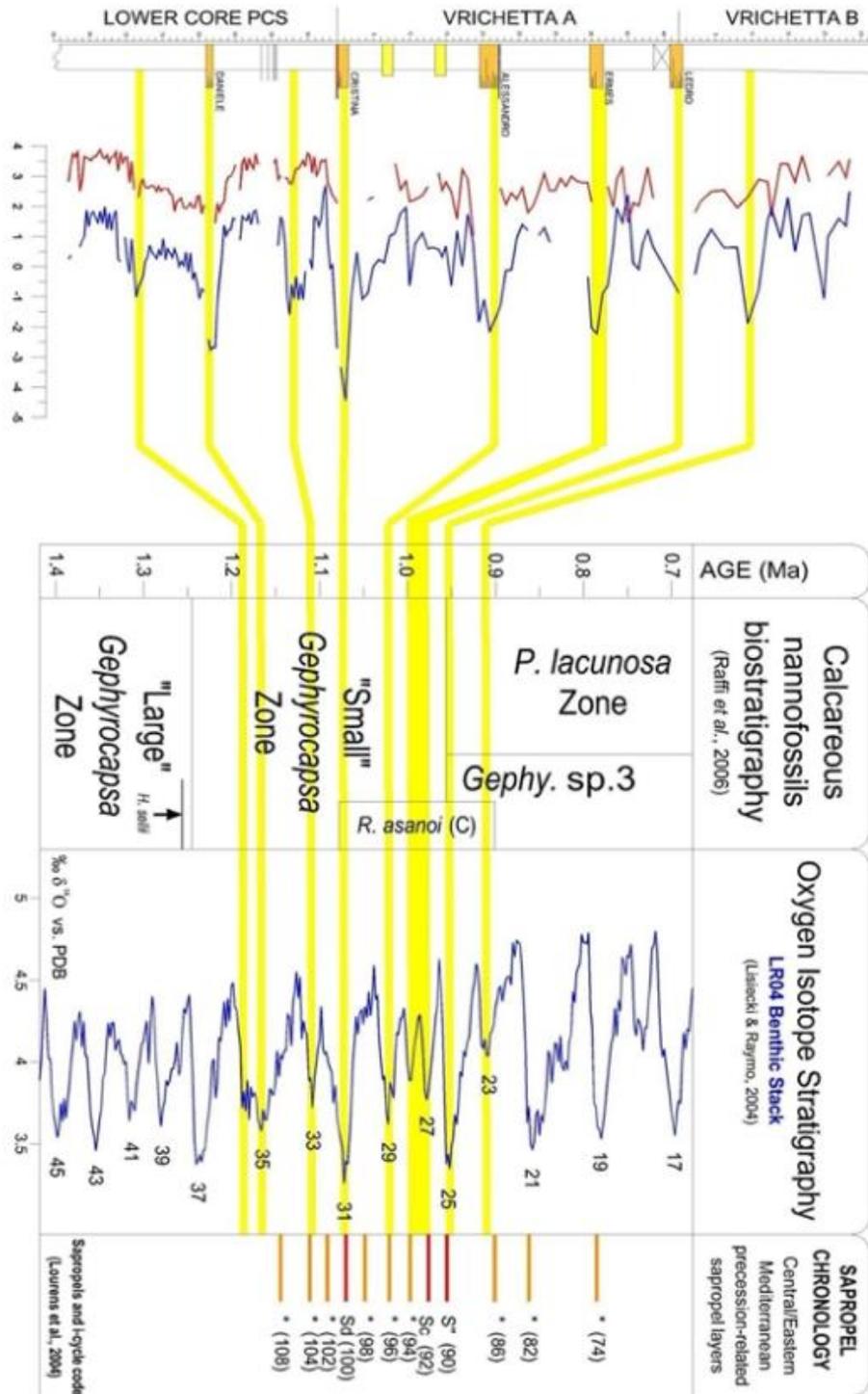


Figura 6.4.3: Inquadramento cronostratigrafico delle curve del $\delta^{18}O$ ricostruite nella sezione di Croasia (Vrichetta + Pozzo PCS; la curva rossa si riferisce al benthos, quella blu al plankton) e la correlazione con lo stack isotopico bentonico di Lisiecki & Raymo (2005); (Reghellin, 2010).

7. IL MEDITERRANEO ED IL SAPROPEL

7.1 IL MEDITERRANEO IN BREVE

Il Mar Mediterraneo è un bacino chiuso che può quindi essere considerato come un'entità autonoma del sistema oceanico globale ma che, tuttavia, è comunque caratterizzato da delle connessioni con l'oceano aperto. Per questo motivo può anche essere considerato come un insieme di bacini, costituiti da crosta continentale, che sono: il Mediterraneo Centrale, il Mediterraneo Occidentale (Tirreno), il Mediterraneo Orientale (Ionico) ed il Mediterraneo Settentrionale (Adriatico ed Egeo). L'estensione del Mediterraneo è prevalentemente orientata in direzione E-W e la sua profondità massima è di 5000-6000 metri, mentre quella minima si trova nell'Adriatico settentrionale ed è di 40 metri, anche se vi è tuttavia la presenza di una depressione, chiamata mesoadriatica, di 1000-1500 metri.

Il Mar Mediterraneo è posto in una posizione geografica di media latitudine e per questo motivo esso risente di una forte stagionalità, la quale però può essere registrata all'interno dei sedimenti del bacino e questo è un fattore molto importante per gli studi oceanografici. Il suo bacino infatti, essendo dimensionalmente molto ridotto, permette di proteggere e preservare il segnale climatico globale, il quale verrebbe altresì tamponato altrove, rendendo il record stratigrafico del Mediterraneo uno dei migliori archivi paleoambientali e paleoclimatici al mondo. Nonostante sia alimentato da un sistema idrografico di dimensioni relativamente ridotte, l'alto tasso di sedimentazione che lo contraddistingue fornisce un'elevata risoluzione stratigrafica, in principal modo per il passato recente.

Attualmente il Mar Mediterraneo è collegato all'oceano per mezzo di un braccio di mare poco profondo (~ 280 m) chiamato Stretto di Gibilterra, alle cui spalle si trova il Mare di Alboran. Procedendo invece verso Est, il Mediterraneo si allarga mettendo in luce i suoi diversi bacini, come ad esempio quello Balearico

ad Est della Spagna, caratterizzato da una circolazione governata dalle Isole Baleari, il Bacino Algerino nel Nord Africa, ampio e privo di ostacoli, ed infine il Bacino Provenzale a Sud del Golfo del Leone in Francia, connesso con il bacino Balearico ed al Mar Ligure.

Il Canale di Sicilia (*sill*) separa invece il Mediterraneo occidentale da quello orientale (Tirreno e Ionio), la cui profondità è molto blanda. Il Bacino Levantino (Mar Levante) è considerato come la naturale prosecuzione del Mar Ionio ed è caratterizzato dalla chiusura orientale del Mediterraneo, mentre nel Mar Libico è presente un'ulteriore strozzatura di tipo però geografico ovvero una variazione della profondità che genera delle stretture.

I principali *entry point* di acqua dolce provengono dall'apporto fluviale ed in particolare dal fiume Po, dal Rodano e da Nilo, anche se il loro contributo non riesce ugualmente a compensare la forte evaporazione caratteristica del Mediterraneo; i gradienti di salinità sono per questo motivo molto marcati con una variazione importante sia in senso N-S ma soprattutto in direzione E-W, per questo motivo il Mediterraneo viene anche definito come "Bacino di concentrazione".

Il Mediterraneo, inoltre, è caratterizzato da una certa richiesta di ossigeno al fondo, indispensabile per la vita e sopravvivenza di alcuni organismi e questa quantità di ossigeno viene definita "*Biological Oxygen Demand*" (BOD). Generalmente, l'apporto di ossigeno necessario è fornito esclusivamente dall'apporto di acqua fresca che abbia flusso al fondo. Tuttavia, il Mediterraneo è caratterizzato da temperature relativamente alte (~13° C al fondo) e perciò si avrà un'attività metabolica degli organismi incrementata rendendo quindi la richiesta d'ossigeno molto elevata. Proprio per questo motivo, in presenza di una crisi di ventilazione, in Mediterraneo non riuscirebbe a sopravvivere, come testimoniato ad esempio dai fenomeni presentatisi durante il Messiniano (~7.3-5.3 Ma), alla base del Pliocene.

7.2 CENNI SULLA CIRCOLAZIONE DEL MEDITERRANEO

Le principali masse d'acqua residenti sono:

- **Superficiali:**

- MAW : *Modified Atlantic Waters*
- ASW : *Adriatic Superficial Waters*
- LSW : *Levantine Superficial Waters*

- **Intermedie:**

- EMOW : *Eastern Mediterranean Overflow Waters*
- LIW : *Levantine Intermediate Waters*

- **Profonde:**

- WMDW : *Western Mediterranean Deep Waters*
- TDW : *Tyrrhenian Deep Waters*
- AdDW : *Adriatic Deep Waters*
- AeDW : *Aegean Deep Waters*

In corrispondenza dello Stretto di Gibilterra si viene a sviluppare una corrente superficiale dall'Atlantico verso il Mediterraneo, la quale porta delle acque poco salate verso l'interno costituite dalle *Atlantic Waters* (AW), mentre viene ad instaurarsi anche una corrente a profondità intermedia che sversa nell'Oceano Atlantico acque fortemente salate chiamate *Mediterranean Outflow* (MO). Il sistema di circolazione del Mediterraneo, in generale, viene regolato da un meccanismo termoalino con circolazione antiestuarina (Font *et al.*, 1998). Quest'ultima è caratteristica di zone a ridotto *runoff* e dove le acque dolci di *offshore* penetrino verso la costa generando un rovesciamento delle acque più dense e profonde.

Inoltre, come già accennato, la stagionalità molto marcata cui è soggetto il Mediterraneo va ad influenzare anche le caratteristiche delle masse d'acqua presenti.

Non appena le *Atlantic Waters* vengono immesse all'interno del Mediterraneo, subiscono una rapida modificazione diventando progressivamente più calde e salate; queste vengono dunque rinominate come *Modified Atlantic Waters* (MAW) le quali, a loro volta, si evolvono ed acquisiscono nomi differenti. Quando queste MAW raggiungono il Canale di Sicilia, il loro flusso si divide in tre direttrici principali: la prima costeggia le rive occidentali della penisola italiana e successivamente viene parzialmente intrappolata in un sistema circoscritto di bassa pressione con circolazione in senso antiorario, questo porta al richiamo di acque dal fondale marino in corrispondenza del Golfo del Leone e tutto il sistema viene alimentato dal vento Maestrale. La seconda direttrice si sposta verso Sud ed entra all'interno del Golfo della Sirte dove, al contrario della precedente, forma un sistema di circolazione chiuso di alta pressione con circolazione in senso orario. Infine, la terza direttrice, mantiene praticamente la stessa direzione iniziale ma che, passando attraverso un canale più stretto, aumenta rapidamente la sua velocità per "Effetto Venturi" e viene per questo rinominata come *Mid-Mediterranean Jet*.

Quando le acque del *Mid-Mediterranean Jet* giungono presso le coste turche, subiscono un prominente rallentamento e perciò un elevato riscaldamento con conseguente evaporazione e relativo aumento nella salinità che da 36 PSU arriva fino a circa 39 PSU, oltre che una variazione nelle condizioni chimico-fisiche. Questa modificazione nelle caratteristiche della massa d'acqua le porta a rimanere nella stessa zona ed a prendere il nome di *Levantine Superficial Waters* (LSW).

Le LSW sono delle acque caratterizzate da elevata densità per via dell'altrettanto elevata salinità, inoltre, durante il periodo invernale, i venti freddi portano la temperatura di queste acque a 15°-16° C, in antitesi con i circa 28° C della stagione estiva. In funzione di questo ulteriore abbassamento nella loro temperatura, vengono ad enuclearsi le *Levantine Intermediate Waters* (LIW) le quali presentano una temperatura non sufficientemente bassa da permettergli il raggiungimento del fondo e che pertanto si posizionano al massimo entro i 500

metri di profondità, quindi nel dominio intermedio, galleggiando sopra alle *West* ed *East Mediterranean Deep Water* (EMDW e WMDW rispettivamente).

Le masse d'acqua profonde (*Deep Waters*) mediterranee si originano per mezzo del mescolamento (*cabbeling*) delle LIW con delle acque locali e si dividono nelle *West Mediterranean Deep Waters* (WMDW) e nell'*East Mediterranean Deep Waters* (EMDW). Le modalità di generazione delle EMDW è analoga a quella delle LIW, anche se avviene a temperature minori, attorno ai 12° C, le quali permettono il loro stesso sprofondamento; non si formano dunque per *sinking* diretto, ma per mescolamento con le LIW. Da questo si può notare come, in generale, le LIW dominino le dinamiche del Mediterraneo orientale. Le EMDW, invece, sono formate dalle *Adriatic Deep Waters* (AdDW) e dalle *Aegean Deep Waters* (AeDW), queste sono delle acque locali che vengono sottoposte a raffreddamento durante la stagione invernale a causa di venti freddi come il Maestrale e la Bora. L'unica barriera che impedisce alle EMDW di fuoriuscire dai bacini orientali è costituita dal Canale di Sicilia, anche se in realtà vi è la presenza di un flusso molto lento verso il Mediterraneo occidentale. Infatti, si ha un lieve mescolamento tra le EMDW e le WMDW il quale costituisce il *Mediterranean Outflow* (MO) in direzione dell'Atlantico.

Come accennato in precedenza, l'elevata temperatura al fondo del Mediterraneo porta la BOD ad essere più elevata rispetto agli altri oceani, per questa ragione potrebbero formarsi delle "*Dead zones*" a testimonianza di eventuali impedimenti nella ventilazione al fondo e queste possono essere ritrovate all'interno del record geologico sotto forma di strati con sedimenti pelagici scuri e ricchi in materia organica che prendono il nome di "sapropel".

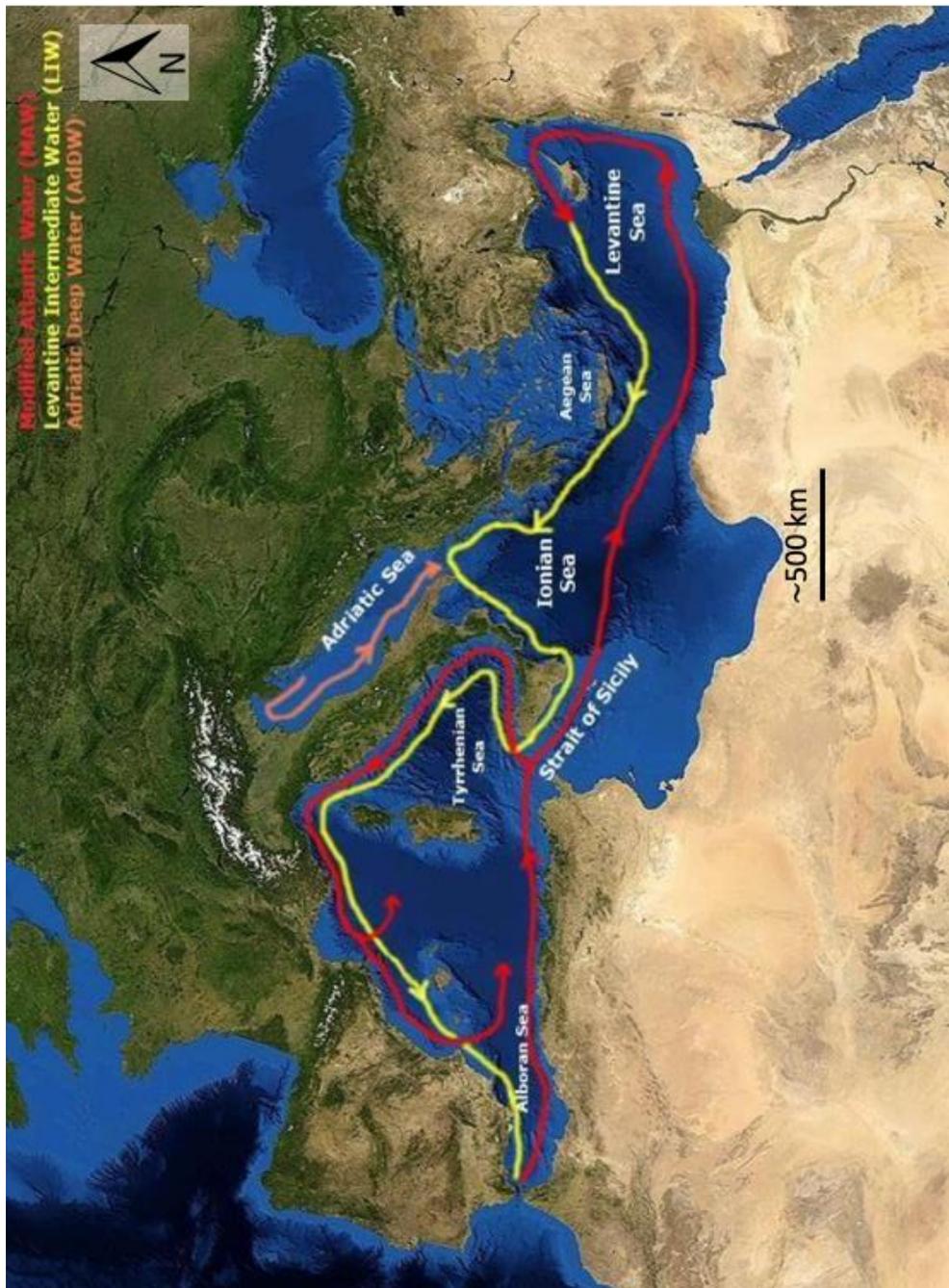


Figura 7.2.1: Pattern di circolazione delle principali masse d'acqua nel Mediterraneo a scala approssimativa (da Capraro, 2019).

7.3 IL SAPROPEL

Il termine “sapropel” è stato per la prima volta introdotto in Letteratura dall’autore Potonié nel 1904 e deriva dal greco *sapros* (decomposto) e *pelos* (fango); questo termine indica, vista anche l’etimologia, dei sedimenti pelagici scuri ricchi di materia organica, dal 2% fino al 30% di carbonio organico, originatesi in acque stagnanti. Nel record geologico vengono individuati come livelli generati da eventi di anossia marina e quindi da un blocco nella ventilazione dei fondali, che nel Mediterraneo orientale si riscontrano a partire dal Miocene (~15 Ma), mentre nel restante record italiano pertengono al Pliocene.

All’inizio della sua storia, come “sapropel” venivano definiti anche i *black shales* i quali sono delle unità mesozoiche generatesi in ambiente anossico; successivamente, durante la spedizione della *Swedish Deep Sea Expedition* nel 1947 a largo delle coste mediterranee orientali, vennero effettuati per la prima volta dei carotaggi che contenevano anche degli orizzonti ricchi in materia organica in sedimenti Plio-Pleistocenici. Questi orizzonti si presentavano di colore bruno-nerastro con alternanza ripetitiva, ma che comunque differivano dai *black shales* per età, litologia e contenuto paleontologico. Nel 1954, infatti, l’autore Olausson definì in modo formale i sapropel come sedimenti marini contenenti più del 2% in massa di carbonio organico. In alcune aree dell’Italia centro-meridionale ed in Sicilia, sono affioranti delle sezioni di età Neogenica le quali sono costituite da potenti orizzonti argillosi o marnosi di colore chiaro, caratterizzati dal basso contenuto in materia organica ma ricchi di carbonati (Meyers e Negri, 2003). In queste sezioni sono inoltre distinguibili dei livelli di colore più scuro ricchi di sostanza organica, laminati ed organizzati in sequenze variabili, da tre a cinque, e che possono raggiungere uno spessore anche di diversi metri. Questi ultimi strati vengono generalmente definiti come “laminiti” e presentano delle differenze rispetto ai sapropel in senso stretto, ma comunque possono essere correlabili cronologicamente in tutto il bacino del Mediterraneo.

La deposizione di queste differenti facies dipende strettamente dall'apporto sedimentario presente: in condizioni pelagiche di basso apporto terrigeno, i sapropel che si depositeranno saranno caratterizzati da un colore molto scuro e con più del 2% di carbonio organico nella composizione, si presenteranno in maniera massiva e con una prevalenza di minerali carbonatici al suo interno; al contrario, in bacini adiacenti alle terre emerse si avrà di conseguenza un maggior apporto terrigeno e la deposizione di facies laminitiche di colore più chiaro e con minor frazione di carbonio organico. In quest'ultimo caso la componente mineralogica prevalente sarà rappresentata da argille con una laminazione molto fitta e con la presenza di orizzonti diatomitici. Tuttavia, le laminiti ed i sapropel si ritrovano quasi esclusivamente nel Mediterraneo orientale e ciò, probabilmente, è stato dovuto alle differenti dinamiche evolutive che hanno caratterizzato il Mediterraneo occidentale rispetto a quello orientale.

L'origine dei sapropel rimane però dibattuta, nonostante i vari studi compiuti al fine di ricostruirne le condizioni climatiche, ambientali ed oceanografiche che avrebbero potuto portare alla loro formazione. Infatti, per portare all'avvento delle condizioni di deposizione e conservazione di tali abbondanti quantità di materia organica sul fondo del Mediterraneo, si sarebbero resi necessari dei cambiamenti molto profondi nel sistema climatico ed oceanografico di questo bacino. Nel Mediterraneo, invero, i livelli di nutrienti è relativamente basso nel dominio superficiale poiché si verifica anche una buona ventilazione al fondo che impedisce la deposizione di ingenti quantità di materia organica, fino ad un massimo di 0.5%. Per spiegare la deposizione dei livelli di sapropel sono stati quindi proposti vari modelli, due dei quali sembrerebbero abbastanza validi: lo *Stagnation Model* e l'*Increased Productivity Model* (Bianchi *et al.*, 2006).

Lo *Stagnation Model* prevede lo sviluppo di una forte anossia al fondo conseguente ad un'importante diminuzione nella ventilazione apportata dalle LIW le quali, a loro volta, sono determinate dalla presenza di una stratificazione progressiva delle acque. Tali condizioni di assenza di ossigeno al fondo avrebbero pertanto determinato un impedimento nella decomposizione aerobica

della materia organica, favorendone di conseguenza la conservazione al fondo. Vi sono poi delle evidenze che andrebbero ad avvalorare l'ipotesi dello *Stagnation Model* e queste sono la presenza delle laminazioni, che indicano a loro volta l'assenza di bioturbazione, sicché anche dell'ossigeno, e l'arricchimento del sedimento in elementi chimici particolari come il bario (Warning e Brumsack, 2000), la presenza di pirite, zolfo e *biomarkers* prodotti da batteri anaerobici riscontrati in alcuni sapropel (Bosh *et al.*, 1998; Passier *et al.*, 1999).

L'*Increased Productivity Model* sostiene invece che si sia verificato un importante aumento nella produttività primaria nella zona fotica e che questo avrebbe di conseguenza determinato un importante flusso di materia organica al fondo sotto forma di "pioggia pelagica". Data l'abbondanza di materia organica, gli organismi bentonici non sarebbero perciò stati in grado di consumarla tutta portando dunque al rapido seppellimento del surplus di materia organica (Calvert, 1983; Jenkins e Williams, 1983,1984; Lourens *et al.*, 1992; Calvert *et al.*, 1992; Van Os *et al.*, 1994). A riprova della validità di questo modello, esistono delle evidenze geochimiche e paleontologiche, ovvero la presenza di nanofossili e diatomee caratteristiche (Castradori, 1993; Van Strantvoort *et al.*, 1997); questo modello, al contrario del precedente, non implica importanti stravolgimenti nella circolazione termoalina e nella stratificazione delle acque. Recentemente sono stati proposti ulteriori modelli che ipotizzano una combinazione tra la stagnazione e la produttività sopra descritte, come ad esempio cambiamenti drastici nelle condizioni climatiche, oceanografiche e mediterranee (Rohling e Gieskers, 1989; Howell e Thunell, 1992; Rohling 1994; Strohle e Krom, 1997).

Il pattern di distribuzione stratigrafica caratteristico e la ripetitività tipica dei sapropel nel Mediterraneo, suggeriscono che le condizioni che potrebbero portare alla sua deposizione siano cicliche e con una certa regolarità.

Recentemente è stato dimostrato che le variazioni cicliche nei parametri orbitali terrestri possano causare delle condizioni climatiche più umide nel Mediterraneo

orientale e che la deposizione dei sapropel sarebbe pertanto da correlare a queste tipologie di eventi orbitali. Esiste infatti una corrispondenza tra i massimi di eccentricità dell'orbita terrestre e la deposizione di sequenze di sapropel, nello specifico si nota come ogni sapropel coincida con gli indici dei minimi di precessione (Rossignol-Strick, 1983; Hilgen, 1991). I valori minimi di precessione, coincidenti con i valori massimi di eccentricità dell'orbita, portano ad una maggior insolazione durante i mesi estivi ed una minore durante quelli invernali nell'emisfero boreale e queste condizioni avrebbero favorito un contrasto termico stagionale maggiore tra le acque oceaniche ed i continenti, portando infine all'intensificazione della circolazione monsonica durante la stagione estiva. Quest'ultima intensificazione monsonica boreale, secondo Rossignol-Strick, avrebbe inoltre provocato un aumento delle precipitazioni sul Mediterraneo e sull'Africa equatoriale e perciò un maggior apporto di acqua dolce fluviale nel bacino del Mediterraneo stesso. Questa intensificazione delle precipitazioni avrebbe poi causato un aumento del *runoff* costiero e quindi un maggior apporto di nutrienti al mare (Rohling, 1994) oltre che ad una stratificazione importante delle acque in risposta al contrasto di densità tra l'acqua dolce fluviale e quella salata del mare. Rossignol-Strick hanno correlato il livello più recente di sapropel "S1" (8.000-9.000 anni fa) ad una fase di precipitazioni molto intense presso l'Africa (*Last African Pluvial Event*). L'ipotesi avanzata suggerirebbe che, a causa dell'aumento nella portata del fiume Nilo, si sia generato un *plume* di acqua dolce, dunque meno densa, nella parte superficiale delle acque del Mediterraneo orientale e di conseguenza una stratificazione della colonna d'acqua caratterizzata da condizioni di anossia al fondo. A riprova dell'ipotesi sopra citata, sono stati realizzati degli studi sugli isotopi stabili dell'ossigeno dei gusci dei foraminiferi planctonici, i quali hanno restituito un'importante diminuzione nei valori di $\delta^{18}\text{O}$ nei livelli a sapropel. I bassi valori di $\delta^{18}\text{O}$ relativi al sapropel "S1", nonostante sia concomitante all'interglaciale odierno, non mostrano necessariamente un collegamento tra la deposizione del sapropel e l'inizio di fasi interglaciali. A prova di questo sono

state realizzate delle analisi su altri campioni di sapropel le quali hanno restituito condizioni climatiche alla deposizione molto diverse (Vargnaud-Gazzini *et al.*, 1977; Thunell *et al.*, 1989; Rossignol-Strick, 1985).

Guardando in figura (Cap. 5.1, Fig. 5.1.1) si può vedere che i sapropel “S7”, “S5” ed “S1” corrispondono a fasi interglaciali, caratterizzate da un clima caldo ed umido; “S8”, “S6” ed “S2” invece corrispondono a fasi glaciali fredde e secche; “S4” ed “S3” infine rappresentano dei periodi, definiti di “inter-fase”, con intense precipitazioni ed un clima Mediterraneo semi-arido.

Detto questo, risulta palese che non tutti i sapropel sono caratterizzati da un'origine ben chiara, mentre rimane abbastanza associata la profondità alla quale si depongono, ovvero a 350-400 metri di profondità. Tuttavia, a profondità minori, rimane comunque possibile trovare delle tracce geochimiche e litologiche di sapropel non più esistenti chiamati *ghost sapropel* (Nijenhuis, 1999).

8. MATERIALI E METODI

8.1 LA PARTE BASALE DELLA CAROTA PCS

Il materiale studiato proviene dalla carota PCS (Fig. 8.1.1, recuperata nel 2010 dal Professor Capraro *et al.* e già disponibile presso il Dipartimento di Geoscienze) dalla quale sono stati prelevati diversi campioni, da -50.0 a -56.7 metri, e che hanno contribuito alla realizzazione della seguente analisi. I campioni hanno consentito di ricostruire una curva isotopica degli isotopi stabili di ossigeno e carbonio relativa all'intervallo investigato. In aggiunta, è stato condotto un approfondimento, da un punto di vista micropaleontologico, incentrato sull'individuazione della *Gephyrocapsa sp.3* da 55 campioni compresi tra CCR 63 (-46.0 m) e CCR 234 (-20.08 m) e tra CCR 872 (-67.0 m) e CCR 812 (-61.0 m) con una risoluzione relativamente variabile. I campioni sono stati prelevati dalla carota mantenendo un passo di campionamento costante e pari a 10 cm (1 campione ogni 10 cm.) così da favorire un'indagine in alta risoluzione; la quale, tenendo conto del tasso di sedimentazione del bacino stesso, dovrebbe consentire un'investigazione della storia climatica del Mediterraneo alla scala sub-millennaria.



Figura 8.1.1: Foto personale di una porzione della carota PCS conservata presso il seminterrato del Paolotti, Università di Padova.

8.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING

I campioni provenienti dalla carota PCS sono conservati tutt'oggi presso il magazzino di riferimento del Dipartimento di Geoscienze in via del Padovanino. Dalla carota sono stati prelevati i 71 campioni che sono stati poi confezionati singolarmente in delle buste ed etichettati con la sigla CCR (“Carota Crosia”) con numerazione crescente dal più superficiale CCR 700 al più profondo CCR 770. Questi, dopo diverse fasi di preparazione, sono stati infine analizzati allo spettrometro di massa e successivamente interpolati per restituire una curva con i valori relativi degli isotopi dell'ossigeno.

La lavorazione dei campioni e la loro preparazione è stata svolta presso il laboratorio di micropaleontologia del Dipartimento di Geoscienze, mentre le osservazioni effettuate sulla microfauna fossile sono state condotte dalla Prof.ssa Fornaciari. Preliminarmente, in laboratorio, sono stati realizzati dei “pacchetti” di campione dal peso *standard* di circa 50.0 grammi. Dove possibile, per ogni campione e la frazione rimanente è stata messa da parte per eventuali confronti ed analisi future. Dopo la pesatura iniziale, effettuata su bilancia ad un decimale, i singoli campioni sono stati riposti all'interno di *becker* e lasciati in ammollo per circa 16 ore, in modo da favorirne la completa disgregazione. Successivamente ogni campione è stato lavato e setacciato (Fig. 8.2.1); a tal scopo sono stati impiegati due setacci impilati: il primo con una maglia larga di 2 mm (con la funzione di facilitare la pulizia del campione e di prevenire lo spargimento e/o fuoriuscita), mentre il secondo con una maglia più fitta di 63 μm al fine di eliminare completamente la frazione argillosa dei vari campioni. Il procedimento è consistito nel versare il contenuto del *becker* all'interno della pila di setacci e nel lavare, per mezzo di un getto d'acqua, il campione disciolto fino alla completa rimozione della frazione argillosa, ovvero fino a quando l'acqua di lavaggio, fuoriuscente dai setacci, non è risultata limpida e priva di materiale in sospensione.



Figura 8.2.1: Foto della postazione di lavaggio, con setacci, acqua deionizzata e ciotola in porcellana, presso il laboratorio di micropaleontologia del Dipartimento di Geoscienze.

A conclusione del lavaggio, la frazione residua ottenuta è stata risciacquata con acqua deionizzata per eliminare possibili residui calcarei. Infine è stata travasata in una ciotola, precedentemente etichettata e risposta in forno a 50° C ad essiccare per 12 ore. Ad ogni ciclo di lavaggio e setacciatura, tutta la strumentazione è stata pulita da ogni eventuale residuo per evitare una contaminazione tra i diversi campioni, infatti i setacci sono stati ciclicamente lavati con acqua, sapone e spazzolino ad ogni utilizzo. In particolare, quello a maglia più sottile, prima di ogni lavaggio, è stato immerso in una soluzione al blu di metilene per rendere evidenti eventuali corpi relitti ed escludere gli “intrusi” alla successiva osservazione a microscopio. Dopo 12 ore, i campioni estratti dal forno, sono stati pesati mediante bilancia analitica (Fig. 8.2.3) ed infine posti all’interno di una bustina antistatica di plastica etichettata con riportati oltre al nome del campione, anche i rispettivi valori di massa iniziale, massa finale ed il diametro della maglia dell’ultimo setaccio impiegato (63 μm).



Figura 8.2.2: Foto delle ciotole con i campioni essiccati in forno dopo circa 12 ore.

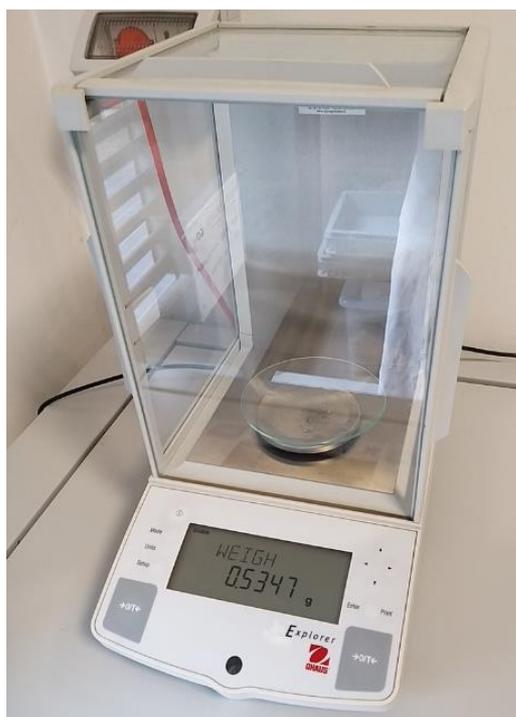


Figura 8.2.3: Foto della bilancia analitica a quattro cifre decimali utilizzata per pesare il campione dopo l'essiccazione in forno.

8.3 PICKING

Il *picking* consiste nel prelievo di esemplari di foraminiferi preselezionati sui quali compiere le analisi isotopiche mediante la spettrometria di massa. A tal fine i campioni setacciati ed essiccati vengono posti sotto osservazione a microscopio ottico (Fig. 8.3.1). L'impiego di un microscopio ottico, con piattello mobile provvisto di griglia di riferimento, permette di osservare il campione in luce riflessa (esterna e direzionabile) e dunque il prelievo della specie prescelta. Il prelievo dei nannofossili avviene per mezzo di un pennellino imbibito leggermente di acqua deionizzata, per facilitarne l'adesione alle fibre, e successivamente l'organismo prelevato viene posto in un porta-campioni (*slide*) sigillato ed etichettato con il numero del campione e l'esemplare che si sta prelevando (Fig. 8.3.2).



*Figura 8.3.1 (sinistra) e 8.3.2 (destra): A sinistra la foto del microscopio ottico con luce e piattello amovibile per l'individuazione degli esemplari, a destra la foto delle slides contenenti gli esemplari selezionati di *Uvigerina peregrina*.*

Come già precedentemente menzionato, per questo lavoro di Tesi sono stati prelevati gli esemplari di foraminiferi bentonici di *Uvigerina peregrina* da 67 campioni, in quanto essi rappresentano un ottimo *proxy* per l'analisi delle condizioni delle masse d'acqua al fondo. La selezione della specie è stata fatta cercando di prediligere esemplari integri, senza incrostazioni carbonatiche esterne (puliti) e senza riempimenti delle camere; a questo scopo infatti è stata realizzata una griglia (su foglio Excel) con tutti i parametri da considerare ed eventualmente annotare per ogni campione. Quando possibile, sono stati prelevati almeno 20 esemplari per campione e questo sicché la quantità di anidride carbonica (CO₂), prodotta durante l'analisi allo spettrometro di massa, fosse rilevabile dallo strumento stesso. In generale, la specie *Uvigerina peregrina* nei campioni considerati è abbastanza abbondante e continua, tuttavia alcuni campioni sono risultati essere sterili, come il CCR 750, il CCR 756 ed il CCR 765, mentre altri cinque campioni sono risultati essere abbastanza scarsi nell'esemplare considerato (CCR 739, CCR 748, CCR 761, CCR 764 e CCR 769). Vi è inoltre da sottolineare che quattro campioni non sono stati minimamente presi in analisi dapprincipio (Infatti da 71 ne sono stati analizzati 67) poiché la loro composizione sabbiosa ne ha precluso il campionamento dalla carota stessa (CCR 751, CCR 752, CCR 753 e CCR 756).

8.4 LA SPETTROMETRIA DI MASSA

La spettrometria di massa è in grado di misurare l'abbondanza relativa dei vari isotopi di un dato campione e permette quindi di separare miscele di ioni in virtù del loro rapporto massa/carica mediante l'impiego di campi magnetici. La miscela di ioni è ottenuta per mezzo della ionizzazione delle molecole del campione attraverso un fascio di elettroni ad energia nota. La maggior parte degli spettrometri che vengono utilizzati in ambito geologico derivano dal progetto originale di A. O. Nier, il quale progettò questo strumento finalizzandolo ad analisi sui carbonati. Lo spettrometro più comunemente impiegato è l'*Isotope*

Ratio Mass Spectrometer (IRMS) il quale è in grado di misurare le abbondanze degli isotopi stabili sia del carbonio che dell'ossigeno ed è inoltre capace di determinare l'intensità dei fasci di ioni generati da basse quantità di anidride carbonica (CO₂). I componenti principali di questo strumento sono: una sorgente di ioni, che ha lo scopo di ionizzare le molecole del campione ma anche accelerare e focalizzare gli ioni stessi; un analizzatore di massa, nel quale vengono convogliati gli ioni precedentemente separati in funzione del loro rapporto massa/carica per mezzo di un campo elettromagnetico; un rivelatore che identifica gli ioni e trasforma questo input in un segnale elettrico, successivamente amplificato, il quale verrà poi interpretato mediante un computer. Per rivelare i valori isotopici dell'ossigeno e del carbonio contenuti all'interno del carbonato di calcio dei gusci dei foraminiferi considerati, si sfrutta una relazione chimica in grado di liberare la CO₂ cosicché questa possa essere efficacemente misurata dallo strumento ed è per questo motivo che i campioni vengono trattati con dell'acido ortofosforico (H₃PO₄) mediante la reazione seguente:



Le molecole di CO₂ così ottenute saranno caratterizzate da diversi pesi molecolari, in funzione dei diversi isotopi di ossigeno e di carbonio che le compongono. Le combinazioni che si ottengono più comunemente sono:



La spettrometria di massa permette perciò di misurare queste differenze di peso molecolare, infatti la CO₂ costituita da isotopi più "leggeri" sarà quella generalmente più abbondante, mentre le concentrazioni di isotopi "pesanti" saranno molto più ridotte e per questo non potranno essere espresse in quantità

assolute. Come accennato nel Cap. 3.2, la procedura con la quale avvengono le misurazioni delle abbondanze degli isotopi stabili è quella di mettere in relazione la composizione isotopica misurata sul campione con quella conosciuta di uno *standard* di riferimento (Hoefs, 1997). I risultati verranno quindi espressi mediante la “notazione δ ” la quale esprime la deviazione dei valori dei campioni rispetto, appunto, ad uno *standard*.

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

Applicando l’equazione sopra scritta per i due elementi chimici considerati in questo studio, si possono ottenere i relativi valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{campione}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard}})] / {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{standard}} \times 1000$$

$$\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = [({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{campione}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}})] / {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}} \times 1000$$

Riassumendo quindi, valori di δ positivi nel campione rappresenteranno un arricchimento in isotopi “pesanti” rispetto allo standard, mentre nel caso di valori negativi di δ si avrà un arricchimento in isotopi “leggeri” rispetto allo standard. A tal proposito, solitamente la proporzione relativa degli isotopi del campione, infatti, viene confrontata con la composizione isotopica di gas standard assoluti ed universalmente accettati: *Standard Mean Ocean Waters* (SMOW) per l’idrogeno e l’ossigeno dell’acqua; *Pee Dee Belemnite* (PDB) per il carbonio e l’ossigeno nel carbonato di calcio; *Mean Atmospheric Air* (MAA) per l’azoto; *El Canyon Diablo Meteorite* (CD) per lo zolfo. Tuttavia, come già accennato in precedenza, sia il PDB che la SMOW sono stati sostituiti nel tempo da standard artificiali chiamati rispettivamente VPDB e VSMOW, dove la “V” sta per Vienna. Inoltre, dal momento che i materiali di riferimento assoluti sono ormai esauriti o estremamente scarsi, i laboratori impiegano sovente standard interni calibrati sugli standard assoluti (Craig, 1957).

8.5 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER LE ANALISI ISOTOPICHE

Gli esemplari di *Uvigerina peregrina* prescelti per le analisi si presentavano in buone condizioni e per questo non è stato necessario effettuare la consueta pulizia dei campioni per rimuovere eventuali sostanze organiche presenti all'interno dei gusci. Questi ultimi sono stati poi trasferiti dalle *slide* portacampione a delle provette di vetro “*exetainer*” siglate e pronte per essere inserite nello spettrometro di massa per le analisi. In seguito sono stati preparati degli *standard* di riferimento per le analisi: il primo di questi è “MAQ1” (Marmo di Carrara) che rappresenta uno *standard* calibrato rispetto a quello di riferimento VPDB ($\delta^{13}\text{C} = 2.58 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = - 1.15 \text{ ‰}$ VPDB) e che viene utilizzato per quantificare i risultati di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Il secondo, invece, chiamato “GR1” (marmo di contatto proveniente dalla zona di Passo San Pellegrino) viene richiesto per il controllo qualità e viene utilizzato per effettuare un confronto con lo storico delle analisi, così da verificare la compatibilità dei risultati ottenuti. Ambo gli *standard* devono essere necessariamente pesati ed avere una quantità ideale compresa tra 0.200 e 0.250 mg per essere poi trasferiti all'interno delle provette. Queste contengono i vari campioni e gli *standard* e vengono poste in un apposito *RUN* in ordine prestabilito; fatto questo i campioni sono pronti per essere inseriti nello strumento d'analisi.

8.6 ANALISI MEDIANTE LO SPETTROMETRO DI MASSA

Lo strumento impiegato per le analisi sugli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio è un IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*) *Thermo Scientific Delta V Advantage* (Fig.8.6.1), il quale opera con flusso continuo connesso a *GasBench II*, presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Dapprincipio si avrà l'immissione di elio nella provetta di vetro attraverso un sottile ago che penetra nel setto di gomma posto sul tappo della provetta, la

funzione di questo gas è quella di andare a sostituire l'aria presente poiché questa potrebbe inficiare i dati ottenuti dalle analisi isotopiche; la durata totale di questa fase preliminare è di circa 4-5 minuti per ogni campione.

La fase successiva è quella di far reagire i campioni con l'acido ortofosforico concentrato ($\text{H}_3\text{PO}_4 > 99\%$) per circa tre ore, questo viene fatto al fine di trasformare la calcite dei gusci dei foraminiferi in anidride carbonica ed acqua (mediante la reazione scritta in precedenza). Questa reazione avviene a 70°C nel *GasBench* dello spettrometro, poiché l'acido ortofosforico concentrato a temperatura ambiente risulterebbe in forma solida, ed infine al termine delle tre ore, nelle provette, saranno presenti solo elio ed anidride carbonica.

Il flusso di elio ed il dosaggio dell'acido ortofosforico vengono regolati da sistemi automatizzati (Duhr *et al.*, 2008) ed i prodotti vengono scissi dalla colonna cromatografica ed analizzati in seguito dallo spettrometro di massa.



Figura 8.6.1: Foto dell'IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) Thermo Scientific Delta V Advantage del Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova.

9. RISULTATI

9.1 RECORD DELL'OSSIGENO

Come già detto in precedenza, il Mediterraneo è un'entità relativamente indipendente dal sistema globale oceanico e perciò presenta delle particolarità. Essendo un bacino caratterizzato da una notevole variabilità nel rapporto tra le precipitazioni e l'evaporazione, nei gradienti di salinità e temperatura, e da un tipico *pattern* nella circolazione delle masse d'acqua, il segnale isotopico può essere influenzato da diversi fattori.

Fra questi rimangono dominanti le fluttuazioni glacioeustatiche, come suggerito dalla buona correlazione tra i record isotopici ottenuti fra i foraminiferi del Mediterraneo (e.g. Vergnaud-Grazzini *et al.*, 1977) e quelli ricostruiti da successioni prelevate in oceano aperto (e.g. Lisiecki e Raymo, 2005).

L'intervallo studiato copre la porzione della carota PCS fra -50.0 e -56.7 metri, i cui campioni hanno restituito una curva continua dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ (Fig.9.1.1).

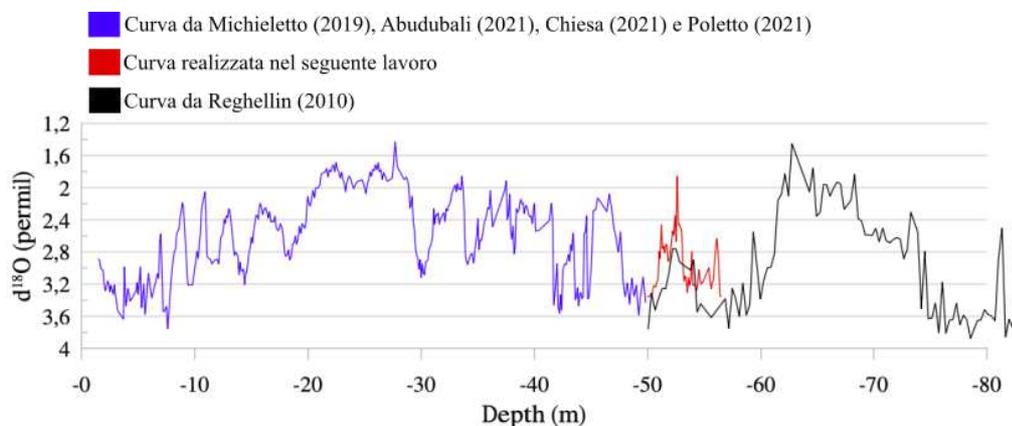


Figura 9.1.1: Curva del $\delta^{18}\text{O}$ (espresso in ‰) dei campioni di *U. peregrina* in relazione alla profondità di campionamento della carota PCS, la porzione di curva in rossa rappresenta il segmento analizzato direttamente.

In Fig. 9.1.1 è riportata la curva sinora ricostruita, considerando i dati da me ottenuti e quelli ricavati da precedenti lavori di Tesi (Reghellin, 2010; Michieletto, 2019; Poletto, 2021; Abudubali, 2021; Chiesa 2021).

Ad oggi, la cronologia della carota PCS è ancora dibattuta, in quanto i vincoli biostratigrafici disponibili si limitano a collocare la successione entro la Zona a “small” *Gephyrocapsa* (ca. 1.3 – 0.95 Ma), o comunque in un intervallo successivo alla scomparsa di “large” *Gephyrocapsa* (< ca. 1.3 Ma) (Reghellin, 2010). Si è deciso quindi di analizzare il contenuto micropaleontologico di un intervallo potenzialmente critico della carota PCS, per verificare la presenza di evidenze biostratigrafiche utili a migliorare l’inquadramento cronostratigrafico della successione in esame.

Questo è stato fatto mediante l’integrazione del dato isotopico con le osservazioni biostratigrafiche basate sulla distribuzione di *Gephyrocapsa* sp.3.

9.2 RISULTATI DELLE ANALISI BASATE SUI NANNOFOSSILI CALCAREI

In generale, le analisi condotte sulla microfauna a nannofossili calcarei della carota PCS, hanno riguardato principalmente la distribuzione di *Gephyrocapsa* sp.3. Quest’ultima, infatti, compare in corrispondenza del MIS 29/27 e registra un *acme* nel MIS 25 come già osservato in affioramento nella “Vrichetta A” e “Vrichetta B”.

Per la carota di Crosia sono stati analizzati in modo speditivo 55 campioni compresi tra CCR 63 (-46.0 m) e CCR 234 (-20.08 m) e tra CCR 872 (-67.0 m) e CCR 812 (-61.0 m) con una risoluzione di studio piuttosto variabile.

In generale il contenuto a nannofossili calcarei dei campioni esaminati è da comune ad abbondante in uno stato di conservazione da moderato ad ottimo. Il rimaneggiamento di forme paleogeniche e talvolta neogeniche è variabile ed aumenta principalmente in corrispondenza dei glaciali dove lo stato di

conservazione dei nannofossili peggiora. L'associazione è caratterizzata dalla dominanza di placoliti (in particolare il genere *Reticulofenestra*). Il genere *Gephyrocapsa*, presente lungo tutta la carota è caratterizzato da picchi di abbondanza di alcune specie/morfotipi. In particolare, Seguendo i concetti tassonomici proposti per la prima volta da Rio (1982) e successivamente rielaborati da Raffi et al. (1993, 1996), sono state osservate:

- small *Gephyrocapsa*
- *Gephyrocapsa oceanica* s.l. (= medium *Gephyrocapsa*)
- *Gephyrocapsa omega* (= *Gephyrocapsa* sp.3) suddivisa nei due morfotipi *Gephyrocapsa* sp3a e *Gephyrocapsa* sp3b

Small *Gephyrocapsa* è presente lungo tutta la carota con abbondanze che variano da comune a dominate (Tab. 9.2.1). Al contrario, la distribuzione di *G. oceanica* s.l. e *G. omega* avviene in modo discreto. Infatti, in generale, queste forme sono presenti e/o diventano più comuni negli intervalli corrispondenti agli interglaciali. Nello specifico *G. omega* è virtualmente assente in tutti campioni tranne nel campione CCR 63 (-46m) dove è da comune/abbondante e in quello CCR12 (-40 m) dove è molto rara. Nel campione CCR63 il morfotipo *Gephyrocapsa* sp.3a è da comune ad abbondante e prevale su quello *Gephyrocapsa* sp. 3b che invece è raro. Nel campione CCR 12, è stato osservato seppur in modo estremamente raro solo il morfotipo *Gephyrocapsa* sp.3a (Fig. 9.2.1; Tab. 9.2.1).

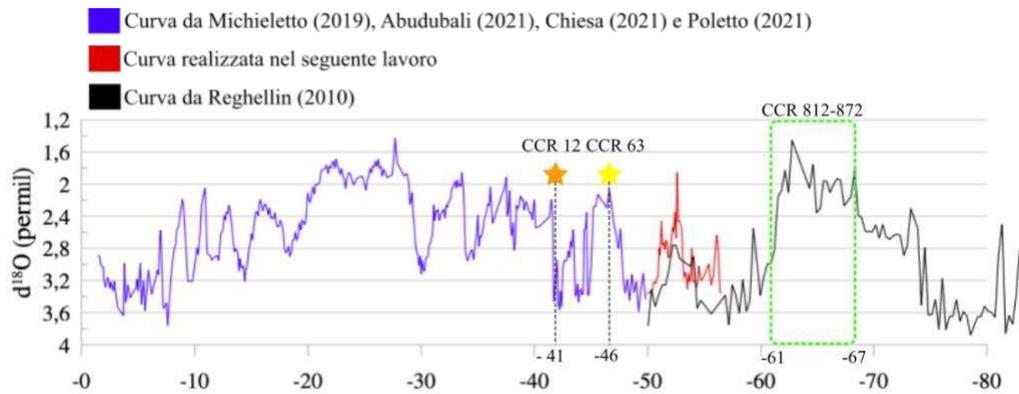


Figura 9.2.1: Curva dei rapporti isotopici della carota PCS, il riquadro tratteggiato verde indica le osservazioni micropaleontologiche fatte dal CCR 872 al CCR 812, la stella gialla rappresenta il campione con i entrambi i morfotipi della *Gephyrocapsa* sp.3 a-b, mentre la stella arancione indica il campione con solo pochi esemplari di *G. sp.3 a*.

Da notare che nei campioni esaminati in corrispondenza dei due interglaciali più pronunciati collocati tra circa -20/-30m (intervallo CCR 234 – CCR 306) e tra -60/-75 m (intervallo CCR 872 - CCR 812) non sono stati osservati esemplari di *Gephyrocapsa* sp.3 (Fig. 9.2.1)

Sulla base della presenza/assenza di *Gephyrocapsa* sp.3 la carota si estende dalla Zona a small *Gephyrocapsa* (*pars*) e quella a *Pseudoemiliania lacunosa* (*pars*) di Rio et al (1990)

Sample		<i>Reticulofenestra asanoi</i>	<i>Gephyrocapsa</i> sp. 3a	<i>Gephyrocapsa</i> sp. 3b	<i>G. oceanica</i> s.l.	small <i>Gephyrocapsa</i>	depth (m)									Sample	<i>Reticulofenestra asanoi</i>	<i>Gephyrocapsa</i> sp. 3a	<i>Gephyrocapsa</i> sp. 3b	<i>G. oceanica</i> s.l.	small <i>Gephyrocapsa</i>	depth (m)											
CCR	234					P	-20.0																CCR	820					A/C	-61.8			
CCR	240				R	P	-20.8																	CCR	822					A/C	-62.0		
CCR	245				R	A	-21.5																	CCR	824					A/C	-62.2		
CCR	250					P	-22.0																	CCR	826					A/C	-62.4		
CCR	255					P	-22.6																	CCR	828					A/C	-62.6		
CCR	258				R	P	-22.9																	CCR	830					A/C	-62.8		
CCR	262					P	-23.4																	CCR	832					A/C	-63.0		
CCR	265					P	-23.8																	CCR	834					A/C	-63.2		
CCR	266					P	-23.9																	CCR	836					A/C	-63.4		
CCR	270					P	-24.3																	CCR	838					A/C	-63.6		
CCR	276					P	-25.1																	CCR	840					A/C	-63.8		
CCR	281					P	-25.7																	CCR	842					A/C	-64.0		
CCR	300					P	-28.0																	CCR	844					A/C	-64.2		
CCR	303				R	P	-28.3																	CCR	846					A/C	-64.4		
CCR	306					P	-28.6																	CCR	848					A/C	-64.6		
CCR	350					AA	-33.0																	CCR	850					A/C	-64.8		
CCR	356					AA	-33.6																	CCR	852					A/C	-65.0		
CCR	386					P	-36.6																	CCR	854					A/C	-65.2		
CCR	389					P	-36.9																	CCR	856					A/C	-65.4		
CCR	392					A	-37.3																	CCR	858					A/C	-65.6		
CCR	3					P	-40.2																	CCR	860					A/C	-65.8		
CCR	8	P				P	-40.7																	CCR	862					A/C	-66.0		
CCR	12		VR			P	-41.1																	CCR	864					A/C	-66.2		
CCR	63		C/A	R		P	-46.0																	CCR	866					A/C	-66.4		
CCR	812					A/C	-61.0																	CCR	868					A/C	-66.6		
CCR	814					A/C	-61.2																	CCR	870					A/C	-66.8		
CCR	816					A/C	-61.4																	CCR	872					A/C	-67.0		
CCR	818					A/C	-61.6																										

AA= very Abundant; A= abundant; C= common; F= few; R= rare; VR= very rare; P= present but not valued;

Tabella 9.2.2: Analisi qualitativa delle abbondanze dei principali marker a nannofossili calcarei nella carota PCS.

10. DISCUSSIONE

Partendo dai presupposti di quest'analisi, ovvero la correlazione tra la carota PCS e gli affioramenti di "Vrichetta A" e "B" (Fig. 10.1.1), si può quindi porre fin dappprincipio il dubbio se la carota PCS possieda davvero al suo interno ciò che si è osservato ed analizzato presso gli affioramenti.

Da questa domanda, il primo dubbio che sorge è proprio quello inerente al MIS 25 poiché, come già ricordato, questo è presente e riconoscibile presso gli affioramenti, e per l'esattezza si presenta in corrispondenza del livello chiamato "Ledro", mentre all'interno della carota PCS non è così evidente la sua presenza a livello micropaleontologico.

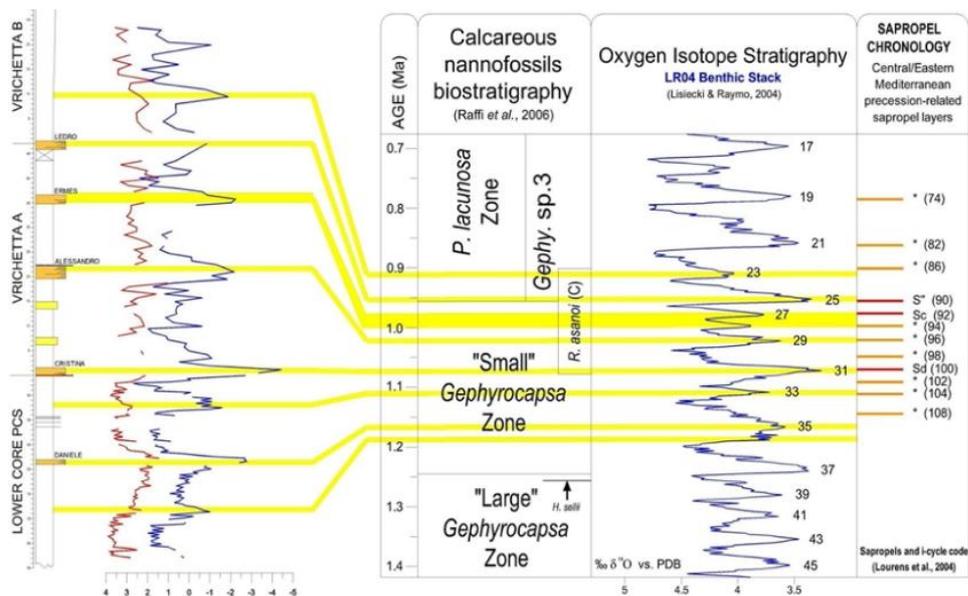


Figura 10.1.1: Curve risultanti dagli Elaborati passati (rossa e blu sulla sinistra) relate agli affioramenti "Vrichetta A" e "Vrichetta B", alla Scala Biostratigrafica Standard del Pleistocene ed alla curva OIS di Lisieki e Raymo (2004) (sulla destra) (da Reghellin, 2010).

10.1 IL DATO BIOSTRATIGRAFICO

Per rispondere alla domanda se effettivamente nella carota PCS fosse rappresentato il MIS 25, o quale potesse essere l'interpretazione alternativa, è stata intrapresa un'analisi speditiva del contenuto a nannofossili calcarei di alcuni segmenti della carota. L'attenzione si è focalizzata principalmente sui due interglaciali più pronunciati (quelli centrati a -25 m e -65 m; Fig. 10.1.2) che, per morfologia ed intensità, sembravano i più idonei a rappresentare il MIS 25. La ragione della scelta di intraprendere questo tipo di analisi biostratigrafica risiede nella peculiare distribuzione di *G. sp3/omega*. Infatti, in diversi lavori per il Mediterraneo (e.g., Raffi et al., 2006) è evidenziata la sua distribuzione puntuale in corrispondenza di tutti gli interglaciali che vanno dal MIS 29 al MIS 15, ad eccezione del MIS 19 dove risulta assente. Inoltre, le abbondanze sono diverse con un'acme nel MIS 25 e frequenze elevate nel MIS 21. A questo si aggiunge che dati inediti (Zanotto, 2008) suggeriscono la presenza di due morfotipi (*Gephyrocapsa* sp.3a e sp.3b) di *G. omega*, con un promettente potenziale biostratigrafico. Infatti, *Gephyrocapsa* sp.3a è presente fin dalla comparsa della specie *G. omega*, risultando particolarmente abbondante nel MIS 25 e MIS 21, mentre *Gephyrocapsa* sp.3b sembrerebbe entrare nel record stratigrafico con frequenze significative a partire dal MIS 21, per diventare il morfotipo più comune all'interno di questo plesso nel MIS 17 e MIS 15.

Sulla base dei risultati ottenuti dall'analisi dell'associazione a nannofossili calcarei, l'assenza di *G. omega* – nonostante il congruo numero di campioni analizzati (Fig. 10.1.2) – negli interglaciali più marcati, e la sua presenza nel debole interglaciale a ca. -46 m (Fig. 9.2.1; 10.1.2), non risolve le incertezze se non in parte. Infatti, la presenza di comuni esemplari di *Gephyrocapsa* sp.3b nonostante la presenza di rari esemplari di *Gephyrocapsa* sp.3b nell'interglaciale a -46 m ne suggerisce l'attribuzione al MIS 29/27. Se confermato, il dato smentirebbe (almeno parzialmente) quanto supposto da Zanotto (2008) in relazione alla distribuzione cronostratigrafica di *Gephyrocapsa* sp.3b.

L'interglaciale più alto, per forma e posizione stratigrafica, risulterebbe espressione del MIS 25, pur se l'apparente assenza di *G. omega* rende questa interpretazione del tutto speculativa. Infatti, il come anticipato, il MIS19 è l'unico interglaciale successivo alla comparsa di *G. omega* dove la essa risulta assente. Considerando però il solo contesto stratigrafico (spessori e velocità di sedimentazione), tale attribuzione risulta improbabile, a meno di invocare ipotetiche lacune/faglie che non sono tuttavia state riconosciute e, in ogni caso, mal si adattano al contesto geologico dell'area, che è caratterizzato da strati suborizzontali e tracciabili su lunghe distanze. Rimane quindi per il momento valida l'ipotesi che l'interglaciale a -25 m rappresenti il MIS 25. Una ragionevole spiegazione del mancato ritrovamento di *G. omega* in questo intervallo è lo scarso dettaglio con cui è stata affrontata l'analisi biostratigrafica. *Gephyrocapsa omega* è infatti caratterizzata da una presenza discontinua, ed è pertanto possibile che i pochi campioni analizzati sinora non abbiano intercettato l'intervallo di acme della specie durante il MIS 25. Saranno dunque necessari studi più approfonditi per dirimere la questione, cercando di integrare l'informazione biostratigrafica col dato paleomagnetico, in quanto il *Subchron* Jaramillo cade in prossimità della comparsa di *G. omega* e si estende dal MIS 31 al MIS 25 circa (Fig. 10.1.3)

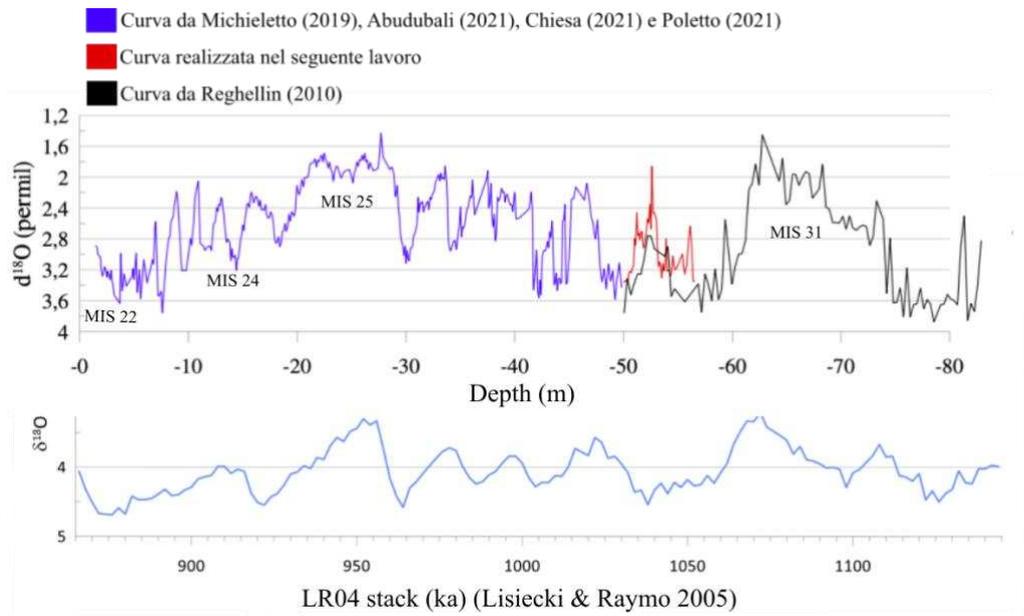


Figura 10.1.2: Curva isotopica dell'ossigeno della carota PCS confrontata con lo stack isotopico LR04 (Lisiecki & Raymo, 2005).

11. CONCLUSIONI

Questo lavoro di Tesi ha previsto l'analisi isotopica di gusci del foraminifero bentonico infaunale *Uvigerina peregrina* prelevati da 67 campioni provenienti dalla carota sedimentaria PCS (bacino di Croci, Calabria Ionica). La risoluzione con cui sono stati prelevati i campioni (10 cm) permette uno studio con un dettaglio a scala submillenaria (Reghellin, 2010).

E' stato possibile ricostruire una curva dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ attraverso analisi effettuate con lo spettrometro di massa del Dipartimento di Geoscienze previa raccolta, preparazione e lavaggio dai campioni, a cui è seguita la fase di picking dei foraminiferi al microscopio ottico.

È stato quindi effettuato un approfondimento relativo alla biostratigrafia a nannofossili calcarei in 55 campioni selezionati, nel tentativo di verificare l'eventuale presenza di *Gephyrocapsa sp.3*.

I dati raccolti non hanno permesso di dirimere i dubbi sulla cronologia di dettaglio della successione preservata nella carota PCS, poiché la posizione stratigrafica del MIS 25 rimane ambigua. Si propone quindi, in attesa di ulteriori dati, di confermare la cronologia proposta da Poletto (2021), secondo cui la carota PCS coprirebbe l'intervallo MIS 32 – MIS 22.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare la mia Famiglia per essermi sempre stata di supporto in tutti gli anni della mia vita e della carriera universitaria, per avermi ispirata ed incoraggiata costantemente ad impegnarmi per questo traguardo.

Un sentito ringraziamento va al mio relatore, Luca Capraro per l'aiuto e la pazienza, alla Dott.ssa Elena Zanola ed alla Prof.ssa Fornaciari per l'aiuto, le osservazioni e le analisi a microscopio ottico.

Ringrazio anche la Dott.ssa Carlotta Betto, la Dott.ssa Lisa Santello ed il Prof. Nereo Preto, che mi hanno offerto una preparazione ed un aiuto per le operazioni e le analisi dei campioni.

Un ulteriore ringraziamento a tutti i professori di Geoscienze che, con dedizione ed approfondimenti, mi hanno resa una geologa, nonostante tutto.

Infine, vorrei ringrazia di cuore Alberto per essermi sempre stato accanto ed avermi accompagnata, aiutandomi, per tutti questi anni universitari e per essersi sempre preso cura di me; un grazie anche a tutti gli amici che mi hanno supportata e sopportata.

12. BIBLIOGRAFIA

ABUDUBALI, Y., 2021. *The benthic stable isotope record of MIS 25 (Lower Pleistocene) in the PCS onland marine sediment core (Calabria, Southern Italy)*. Tesi di Laurea Magistrale in Geologia e Geologia Tecnica, Università di Padova.

ALTENBACH, A., SARNTHEIN, M., 1989. *Productivity record in benthic foraminifera*. In: *Bergher, W. H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (eds) Productivity in the ocean: present and past*, Danelm Konferenzen, Chichester. Wiley and Sons Ltd., Bath, pp. 255-269.

ALVERSON, K., BRADLEY, R. & PEDERSEN, T., 2003. *Paleoclimate, Global Change and the Future*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 220.

BERGER, W.H. & WEFER, G., 1992. *Klimageschichte aus Tiefseesedimenten; neues vom Ontong-Java-Plateau (Westpazifik)*. *Naturwissenschaften* n° 79, pp. 541-550.

BERGER, W.H., YASUDA, M., BICKERT, T., WEFER, G. & TAKAYAMA, T., 1994. *Quaternary time scale for the Ontong Java Plateau: Milankovitch template for Ocean Drilling Program Site 806*. *Geology* n° 22, pp. 463-467.

BIANCHI, D., ZAVATARELLI, M., PINARDI, N., CAPOZZI, R., CAPOTONDI, L., CORSELLI, C. & MASINA, S., 2006. *Simulation of ecosystem response during the sapropel S1 deposition event*. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* n° 235, pp. 265-287.

BIGAZZI, G. & CAROBENE, L., 2004. *Datazione di un livello cineritico del Pleistocene Medio: relazioni con sedimentazione, sollevamento e terrazzi marini nell'area di Crosia-Calopezzati in Calabria (Italia)*. *Il Quaternario* n° 17(2/1), pp. 151-163.

BIGELEISEN, J., 1965. *Chemistry of isotopes*. *Science* n° 147, pp. 463-471.

BOSH, H.J., SINNINGE-DAMASTE', J.S., DE LEEUW J.W., 1998. *Molecular palaeontology of eastern Mediterranean sapropels: evidence for photic zone anoxia*. In: Robertson A.H.F., Emeis K.C., Richter C., Camerlenghi A. (Eds.), Proc. ODP Scientific Results n° 160, pp. 285-296.

BROECKER, W.S. & MAIER-REIMER, E., 1992. *The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea*. Global Biogeochemical Cycles n° 6, pp. 315-320.

BROECKER, W.S., PENG, T.H., 1982. *Tracers in the sea*. Eldigio Press, New York.

BROECKER, W.S. & VAN DONK, J., 1970. *Isolation Changes, Ice Volume, and the ¹⁸O Record in Deep-Sea Cores*. Reviews of Geophysics and Space Physics n° 8, pp. 169-198.

CALVERT, S.E., 1983. *Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean*. Ocean Observation Laboratory n° 6, pp. 255-267.

CALVERT, S.E., NIELSEN, B. & FONTUGNE M.R., 1992. *Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels*. Nature n° 359, pp. 223-225.

CAROBENE, L., 2003. *Genesi, età, sollevamento ed erosione dei terrazzi marini di Crosia-Calopezzati (Costa Ionica della Calabria-Italia)*. Il Quaternario n° 16(1), pp. 43-90.

CASTRADORI, D., 1993b. *Calcareous nannofossils and the origin of eastern Mediterranean sapropels*. Paleooceanography n° 8, pp. 459-471.

CHARLES, C.D., FAIRBANKS, R.G., 1990. *Glacial-interglacial changes in the isotopic gradients of Southern Ocean surface water*, in *The Geologic History of Polar Oceans: Arctic vs. Antarctic*. Edited by U. Bleil and J. Thiede, pp. 519-538.

CHIESA, M., 2021. *Stratigrafia Isotopica bentonica della parte sommitale del pozzo PCS (Pleistocene Inferiore, Calabria)*. Tesi di Laurea Magistrale in Geologia e Geologia Tecnica, Università di Padova.

COOKE, S., ROHLING, E.J., 2003. *Stable Isotopes in Foraminiferal Carbonate*. School of Ocean and Earth Science, University of Southampton, Southampton Oceanography Centre, Southampton SO14 3ZH, UK.

CORLISS, B.H., MARTINSON, D.G., KEFFER, T., 1986. *Late Quaternary deep-ocean circulation*. Geol. Soc. Am., Bull n° 97, pp. 1106-1121.

CRAIG, H., 1957. *The Natural Distribution of Radiocarbon and the Exchange Times of CO₂ between Atmosphere and Sea*. Tellus n° 9, pp. 1-17.

CRAIG, H., GORDON, L.I., 1965. *Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere*. In proc. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Edited by E. Tongiogi, pp. 9-130, V. Lishi e F., Pisa.

DANSGAARD, W., 1964. *Stable isotopes in precipitation*. Tellus n° 16, pp. 436-468.

DI STEFANO, E., RIO, D., 1980. *Biostatigrafia a nannofossili del Siciliano*. Paleontologia, Stratigrafia ed Evoluzione n° 1, pp. 115-117.

DUHR, A., HILKERT, A.W., 2008. *$\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$. Determination of Carbonates Using Thermo Scientific GasBench II*. Thermo Fisher Scientific Inc, Bremen, Germany.

EMILIANI, C., 1955. *Pleistocene temperatures*. Journal of Geology n° 63, pp. 538- 578.

EMILIANI, C., 1966. *Paleotemperature analysis of the Caribbean Cores P6304- 8 and P6304-9 and a generalised temperature curve for the last 425.000 years*. Journal of Geology n° 74, pp. 109-126.

EPSTEIN, S., BUCHSBAUM. R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1951. *Carbonate-water isotopic temperature scale*. Geological Society of America Bulletin n° 62, pp. 417-426.

EPSTEIN, S., BUCHSBAUM. R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1953. *Revised carbonate-water isotopic temperature scale*. Bull. Geol. Soc. Am. n° 64, pp. 1315-1326.

FAUL, K.L., RAVELO, A.C. & DELANEY M.L., 2000. *Reconstructions of upwelling, productivity and photic zone depth in the eastern equatorial Pacific Ocean using planktonic foraminiferal stable isotopes and abundances*. Journal of Foraminiferal Research n° 30 (2), pp. 110-125.

FLORENS, J.A., GERSONDE R., SIERRO F.J., 1999. *Pleistocene fluctuations in the Agulhas Current Retroflexion based on the calcareous plankton record*. Marine Micropaleontology Vol. 37 (1), pp. 1-22.

FONT, J., MILLOT, C., SALAS, J., JULIÀ, A. & CHIC, O., 1998. *The drift of Modified Atlantic Water from the Alboran Sea to the eastern Mediterranean*. Scientia Marina n° 62, pp. 211-216.

GASPERI, G., 1995. *Geologia Regionale*. Pitagora Edizioni, Bologna, p. 464.

GAT, J.R., 1966. *Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences n° 24, pp. 225-262.

GAT, J.R., MOOK, W.G., MEIJER, A.J., 2001. *Atmospheric water. Environmental isotopes in the hydrological cycle - Principles and applications*, Vol. 2. p. 17.

GATTUSO, J.P., HANSSON, L., 2011. *Ocean Acidification*. Oxford University Press, pp. 291–311.

GOZZER, L., 2011. *Evoluzione deposizionale del bacino pleistocenico di Calopezzati Crosia, (Cosenza, Calabria)*. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze Geologiche, Università di Padova.

GROSSMAN, E.L., KU, T.L., 1986. *Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects*. Chem. Geol. n° 59, pp. 59–74.

HAYS, J.D., IMBRIE, J. & SHACKLETON, N.J., 1976. *Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the ice ages*. Science n° 194, pp. 1121-1132.

HILGEN, F.J., 1991A. *Astronomical calibration of Gauss to Matuyama sapropels in the Mediterranean and implication for the Geomagnetic Polarity Time Scale*. Earth and Planetary Science Letters n° 104, pp. 226-244.

HILGEN, F.J., 1991B. *Extension of the astronomically calibrated (polarity) time scale to the Miocene/Pliocene boundary*. Earth and Planetary Science Letters n° 107, pp. 349-368.

HOEFS, J., 1997. *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 1-201.

HORIBE, S. & OBA, T., 1972. *Temperature scales of aragonite-water and white calcite-water systems*. Fossils, n° 23, pp. 69-79.

HOWELL, M.W. & THUNELL, R.C., 1992. *Organic carbon accumulation in Bannock Basin: Evaluating the role of productivity in the formation of eastern Mediterranean sapropels*. Marine Geology n° 103, pp. 461-471.

JENKINS, J.A. & WILLIAMS, D.F., 1983/84. *Nile Water as a cause of Eastern Mediterranean sapropel formation: evidence for and against*. Marine Micropaleontology n° 9, pp. 521-534.

KAENEL, E.D., SIESSER W.G., MURAT A., 1999. *Pleistocene calcareous nannofossil biostratigraphy and the Western Mediterranean Sapropels, Sites 974 to 977 and 979*. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results 161.

KENNET, J.P., 1982. *Marine geology*. Prentice-Hall, p. 813. [SEP]

KROOPNICK, P., WEISS, R.F. & CRAIG, H., 1972. *Total CO₂, ¹³C, dissolved oxygen ¹⁸O at GEOSECS II in the north Atlantic*. Earth and Planetary Science Letters n° 16, pp. 103-110.

LEA, D.W., 1999. *Trace elements in foraminiferal calcite*. In Barun K. Sen Gupta (ed.), *Modern Foraminifera*, Kluwer Academic Publishers (Great Britain), pp. 259-277.

LISIECKI, L.E. & RAYMO, M.E., 2005. *A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}O$ records*. Paleoceanography n° 20.

LOURENS, L.J., 1996. *Astronomical Forcing of Mediterranean Climate During The Last 5.3 Million Years*. Ph.D Thesis, Utrecht University, The Netherlands.

LOURENS, L.J., 2004. *Revised tuning of Ocean Drilling Program Site 964 and KC01B (Mediterranean) and implications for the $\delta^{18}O$, tephra, calcareous nannofossil, and geomagnetic reversal chronologies of the past 1.1 Myr*. Paleoceanography n° 19.

LYNCH-STIEGLITZ, J. & FAIRBANKS, R.G., 1994. *A conservative tracer for glacial ocean circulation from carbon isotope and paleonutrient measurements in benthic foraminifera*. Nature n° 369, pp. 308-310.

MAIORANO P., MARINO M., 2004. *Calcareous nannofossil bioevents and environmental control on temporal and spatial patterns at the early-middle Pleistocene*. Marine Micropaleontology Vol. 53 n° 3-4, pp. 405-422.

MASSARI, F., GHIBAUDO, G., D'ALESSANDRO, A. & DAVAUD, E., 2001. *Water-upwelling pipes and soft-sediment-deformation structures in lower Pleistocene calcarenites (Salento, southern Italy)*. Geological Society of America Bulletin n° 113, pp. 545-560.

MATSUOKA, H., OKADA, H., 1989. *Quantitative analysis of quaternary nanoplankton in the subtropical northwestern Pacific Ocean*. Marine Micropaleontology Vol. 14 n° 1-3, pp. 97-118.

MELIÈRES, M.A., MARÉCHAL, C., 2010. *Climate Change: Past, Present and Future.*, pp. 50.

MEYERS, P.A. e NEGRI, A., 2003. *Introduction to "Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Records in Mediterranean Sapropels and Mesozoic Black Shales"*. Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 190, pp. 1-8.

MICHIELETTO, L., 2019. *Stratigrafia isotopica del MIS 31 (Pleistocene Inferiore) nell'area di Crosia (Calabria Ionica)*. Tesi di Laurea Triennale in Scienze Naturali, Università di Padova.

MILANKOVITCH, M., 1941. *Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem*. Royal Serbian Academy, Special Publication n° 133, p. 633.

NIJENHUIS, I.A., 1999. *Geochemistry of eastern Mediterranean sedimentary cycles: on the origin of Miocene to Pleistocene sapropels, laminites and diatomites*. Geologica Ultraiectina n° 167, pp. 1-168.

OGNIBEN, L., 1962. *Le argille scagliose ed i sedimenti messiniani a sinistra del Trionto (Rossano, Cosenza)*. *Geologica Romana* n° 1, pp. 255-282.

OLAUSSON, E., 1954. *Description of sediment cores from the Central and Western Pacific with the adjacent Indonesian region*. *Reports of Swedish Deep-Sea Expedition* n° 6(8), pp. 163-214.

PASSIER, H.F., MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G.J. & BÖTTCHER, M.E., 1999. *Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties*. *Marine Geology* n° 153, pp. 199-219.

POLETTI, S., 2021. *Stratigrafia isotopica bentonica dell'intervallo MIS 31 – MIS 25 nel Bacino di Crosia (Calabria Ionica)*. Tesi di Laurea Magistrale in Scienze della Natura, Università di Padova.

POTONIÉ, H., 1904. *Über Faulschlamm-(Sapropel)-Gesteine*. *Sitzungsberichte Gesellschaft Naturwissenschaftliche von Berlin*, pp. 243-245.

RAFFI, I., 2002. *Revision of the Early Pleistocene calcareous nannofossil biocronology (1.75-0.85 Ma)*. *Marine Micropaleontology* Vol. 45 (1), pp. 25-55.

RAFFI, I., BACKMAN, J., FORNACIARI, E., PÄLIKE, H., RIO, D., LOURENS, L.J. & HILGEN, F.J., 2006. *A review of calcareous nannofossil astrobiochronology encompassing the past 25 Million years*. *Quaternary Science Reviews* n° 25, pp. 3113-3137.

RAFFI, I., BACKMAN, J., RIO, D., SHACKLETON N.J., 1993. *Plio-Pleistocene nannofossil Biostratigraphy and calibration to Oxygen Isotope Stratigraphy from deep sea Drilling Project Site 607 and Ocean Drilling Project Site 677*. *Paleoceanography and Paleoclimatology* n°8 (3), pp. 387-408.

RAYMO, M.E., RUDDIMAN, W.F., BACKMAN, J., CLEMENT, B.M. & MARTINSON, D.G., 1989. *Late Pliocene variations in the northern ice sheet and North Atlantic deep water circulation*. *Paleoceanography* n° 4, pp. 413- 466.

REGHELLIN, D., 2010. *Paleoclimatic and paleoenvironmental history of the Lower Pleistocene interval in the Crosia-Calopezzati Basin (Ionian Calabria, Southern Italy)*. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze della Natura, Università di Padova.

RIDGWELL, A., ZEEBE, R., 2005. *The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system*. *Earth and Planetary Science Letters* n° 234, pp. 299-315.

RIO, D., 1982. *The Fossil Distribution of Coccolitophore Genus Gephyrocapsa Kamptner and Related Plio-Pleistocene Chronostratigraphic Problems*. ResearchGate, pp. 325-343.

RIO, D., RAFFI, I., & VILLA, G., 1990. *Pliocene-Pleistocene calcareous nanofossil distribution patterns in the western Mediterranean*. In: Kastens, K.A., Mascle, J., et al. (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results n°107, Ocean Drilling Program*, pp. 513- 533.

ROHLING, E.J. & GIESKES, W.W.C., 1989. *Late Quaternary changes in Mediterranean Intermediate Water density and formation rate*. *Paleoceanography* n° 4, pp. 531-545.

ROHLING, E.J., 1994. *Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels*. *Marine Geology* n° 122, pp. 1-28.

ROHLING, E.J., MARINO, G., GRANT, K.M., 2015. *Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels)*. *Earth–Science Rev.* n° 143, pp. 62–97.

ROSSIGNOL-STRICK, M., 1983. *African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation*. Nature n° 304, pp. 46-49.

ROSSIGNOL-STRICK, M., 1985. *Mediterranean Quaternary sapropels: an immediate response of the African monsoon to variation of insolation*. Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology n° 49, pp. 237-265.

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

SARASWATI, P. K. & SRINIVASAN, M. S., 2019. *Micropaleontology: Principles and Application*, Springer, Reprint edizione, pp. 109-115.

SEGALLA, M., 2007. *Caratterizzazione stratigrafica, cronologica e paleoambientale della successione pleistocenica di Crosia - Calopezzati (Calabria ionica)*. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze della Natura, Università di Padova.

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

SHACKLETON, N.J., 1977A. ^{13}C in *Uvigerina*: tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles. In: Anderson, N., Malahof, A. (Editors), Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans Plenum, New York, pp. 401-427.

SHACKLETON, N.J., 1987. *Oxygen isotopes, ice volume and sea level*. Quaternary Science Reviews n° 6, pp. 183-190.

SHACKLETON, N.J., AN, Z., DODONOV, A.E., GAVIN, J., KUKLA, G.J., RANOV, V.A. & ZHOU, L.P., 1995. *Accumulation rate of loess in Tadjikistan and China: Relationship with global ice volume cycle*. Quaternary Proceedings n° 4, pp. 1-6.

SHACKLETON, N.J., HALL, M.A., LINE, J. & GANG, S., 1983. *Carbon isotope data in core VI9-30 confirm reduced carbon dioxide concentration of the ice age atmosphere*. *Nature* n° 306, pp. 319-322.

SHACKLETON, N.J. & OPDYKE, N.D., 1973. *Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-289: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105-year and 106-year scale*. *Quaternary Research* n° 3, pp. 39-55.

SHACKLETON, N.J. & OPDYKE, N.D., 1976. *Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific core V28-239, late Pliocene to latest Pleistocene*. Geological Society of America, *Memoir* n° 145, pp. 449- 464.

SHEEPERS, P.J.J., 1994. *Tectonics rotations in the Tyrrhenian Arc system during the Quaternary and Late Terziary*. *Geologica Ultraiectina* n° 112, p. 350.

STRÖHLE, K. & KROM, M.D., 1997. *Evidence for the evolution of an oxygen minimum layer at the beginning of S-1 sapropel deposition in the eastern Mediterranean*. *Marine Geology* n° 140, pp. 231-236.

SWART, P.K., 1983. *Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review*. *Earth-Science Reviews* n° 19, pp. 51-80.

THUNELL, R.C. & WILLIAMS, D.F., 1989. *Glacial–Holocene salinity changes in the Mediterranean Sea: hydrographic and depositional effects*. *Nature* n° 338, pp. 493-496.

TIEDEMANN, R., SARNTHEIN, M., e SHACKLETON, N.J., 1994. *Astronomic timescale for the Pliocene Atlantic $d18O$ and dust flux records of Ocean Drilling Program Site 659*. *Paleoceanography* n° 9, pp. 619-638.

UREY, H.C., 1947. *The thermodynamic properties of isotopic substances*. *Journal of Chemical Society*, pp. 562-581.

VAN DIJK, J.P., 1992. *Late Neogene fore-arc basin evolution in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); tectonic sequence stratigraphy and dynamic geohistoty. With special reference to the geology of Central Calabrian.* Geologica Ultraiectina n° 92, p. 288.

VAN DIJK, J.P. 1993. *Three-dimensional quantitative restoration of Central Mediterranean Neogene basin. In: Spencer A.M. (Editor), Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons III.* Special publication, European Association of Petroleum Geologists n° 3, pp. 267-280.

VAN DIJK, J.P e OKKES M., 1991. *Neogene tectono stratigraphy and kinematics of Calabrian basin; implication for the geodynamics of the Central Mediterranean.* Tectophysics n° 196, pp. 23-60.

VAN DIJK, J.P e SHEEPERS, P.J.J., 1995. *Neotectonic rotations in the Calabrian Arc; implication for a Pliocene Recent geodynamics scenario for the Central Mediterranean.* Earth Science Reviews n° 39, pp. 207-246.

VAN OS B.J.H., LOURENS L.J., HILGEN F.J., DE LANGE G.J. & BEAUFORT L., 1994. *The formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean: Diagenesis, dilution, and productivity.* Paleoceanography n° 9, pp. 601-617.

VAN SANTVOORT, P.J.M., DE LANGE, G.J., LANGEREIS, C.G., DEKKERS, M.J. e PATERNE, M., 1997 - *Geochemical and palaeomagnetic evidence for the occurrence "missing" sapropels in eastern Mediterranean sediments.* Palaeoceanography n° 12, pp. 773-786.

VERGNAUD-GRAZZINI, C., RYAN, W.B.F. & CITA, M.B. 1977. *Stable isotopic fractionation, climate change and episodic stagnation in the eastern Mediterranean during the late Quaternary.* Marine Micropaleontology n° 2, pp. 353-370.

VERGNAUD-GRAZZINI, C., GLACON, G., PIERRE, C., PUJOL, C. & URRUTIAGUER, M.J., 1986. *Foraminifères planctoniques de Méditerranée en fin d'été. Relations avec les structures hydrologiques*. Memorie della Società geologica Italiana n° 36, pp. 175-188.

VOGEL, J.C., GROOTES, P.M. & MOOK, W.G., 1970. *Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide*. Zeitschrift Physik n° 230, pp. 225- 238.

VOLK, T. & HOFFERT, M.I., 1985. *Ocean carbon pumps: analysis of relative strengths and efficiencies in ocean-driven atmospheric CO₂ strengths*. In: The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present. American Geophysical Union, pp. 99-110.

WARNING, B. e BRUMSACK, H.J., 2000. *Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels*. Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology n° 158, pp. 293-309.

WEI, W., 1993. *Calibration of Upper Pliocene-Lower Pleistocene nannofossils events with Oxygen Isotope Stratigraphy*. Paleoceanography and Paleoclimatology n°8 (1), pp. 85-99.

WOODRUFF, J., SAVIN, S.M. & DOUGLAS, R.G., 1980. *Biological fractionation of oxygen and carbon isotopes by recent benthic foraminifera*. Marine Micropaleontology n° 5, pp. 3-11.

ZANOTTO, A., *Biostratigrafia e Biocronologia a nannofossili calcarei dell'ODP SITE 975 – LEG 161 (Menorca Rise, Bacino meridionale delle Baleari)*. Tesi di Laurea Magistrale in Scienze Naturali, Università di Padova.

