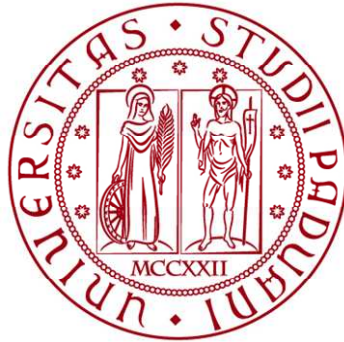


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI BIOLOGIA

Corso di Laurea Magistrale in Scienze della Natura



TESI DI LAUREA

**Stratigrafia isotopica bentonica della porzione
sommitale della carota PCS (Pleistocene
inferiore, Calabria)**

Relatore: Prof. Luca Capraro

Laureando: Andrea Thiene

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

INDICE

1 – INTRODUZIONE

2 – IL BACINO DI CROSIA

3 – ISOTOPI STABILI

3.1 – GLI ISOTOPI

3.2 – ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO

3.3 – ISOTOPI DELL'OSSIGENO E PALEOCLIMATOLOGIA

3.4 – ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO

3.5 – SPETTROMETRIA DI MASSA

4 – I FORAMINIFERI

5 – IL PLEISTOCENE

5.1 – VARIAZIONI CLIMATICHE E GLACIAZIONI

5.2 – ASTROCRONOLOGIA

5.3 – EVENTI ANOSSICI

5.4 – LA CIRCOLAZIONE NEL MEDITERRANEO

6 – INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO DELLA SEZIONE STUDIATA

7 – PROCEDURE DI ANALISI

7.1 – PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING

7.2 – IL PICKING

8 – RISULTATI

8.1 – IL RECORD DELL'OSSIGENO

8.2 – IL RECORD DEL CARBONIO

8.3 – IL RECORD DELL'OSSIGENO E DEL CARBONIO: CONCLUSIONI

9 – CONFRONTO CON I DATI PRECEDENTI

10 – CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

1 – INTRODUZIONE

Questo lavoro di tesi ha come scopo quello di contribuire alla ricostruzione dell'evoluzione del Bacino di Crosia-Calopezzati, nella Calabria ionica, durante il Pleistocene inferiore, attraverso l'analisi isotopica ad alta risoluzione dei gusci di *Uvigerina peregrina* provenienti dalla carota PCS, recuperata a nord dell'abitato di Crosia. Tramite misurazioni del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ si vogliono ricostruire le fluttuazioni delle condizioni climatico-ambientali avvenute durante un intervallo di tempo geologico ancora poco esplorato.

L'intervallo studiato rappresenta la porzione sommitale della carota PCS, segmento già investigato in precedenza, ma che si è deciso di analizzare una seconda volta a causa di incertezze nei risultati dovute a malfunzionamento della strumentazione utilizzata, come verrà di seguito discusso.

2 - IL BACINO DI CROSIA

L'area di Crosia-Calopezzati si trova ai piedi del massiccio della Sila, lungo la costa ionica della Calabria settentrionale. Il Bacino giace sul prisma di accrezione calabriano, costituito, nella parte più antica ritrovabile in affioramento, da arenarie quarzose feldspatiche ben cementate, dette Complesso Basale Messiniano (Carobene, 2003); esse sono la testimonianza della regressione del Mediterraneo durante la crisi di salinità avvenuta alla fine del Miocene.

Al di sopra si trovano i depositi di *transgressive systems tract* (TST), cioè depositi dovuti alla risalita del livello del mare, costituiti da arenarie giallastre trasgressive (Pliocene-Pleistocene inferiore). Essi culminano in un *highstand systems tract* (HST), costituito da marne argillose che si sono deposte nel Pleistocene inferiore e medio (Bigazzi e Carobene, 2004). La trasgressione marina sembra essere dovuta ad un evento distensivo, probabilmente collegato all'apertura del Tirreno sud-occidentale, iniziata nel Pliocene medio e seguita da un evento compressivo nel Pleistocene inferiore (Van Dijk, 1992 e 1993; Scheepers, 1994).

Tale evento compressivo portò, nel Pleistocene medio, ad un generale sollevamento dell'area (Massari *et al.*, 2001). I depositi di *highstand* sono infatti troncati da una superficie erosiva su cui poggiano le arenarie regressive del Pleistocene medio.

Questa regressione forzata è stata seguita da ripetuti cicli trasgressivo-regressivi, imputabili ad oscillazioni glaciali, che hanno portato alla formazioni di quattro successivi ordini di terrazzi marini (Pleistocene medio-superiore; Gozzer, 2011).

Lo spessore dell'unità argillosa racchiusa tra i sedimenti sabbiosi (che rappresentano la fase trasgressiva e regressiva della successione), decresce rapidamente dal mare verso l'entroterra; oltre a ciò, la presenza di accumuli franosi massivi ai lati, suggerisce che il Bacino di Crosia-Calopezzati fosse un piccolo golfo dalle pareti ripide (Gozzer, 2011).



Fig. 2.1 – Inquadramento geografico dell'area di studio (in rosso).

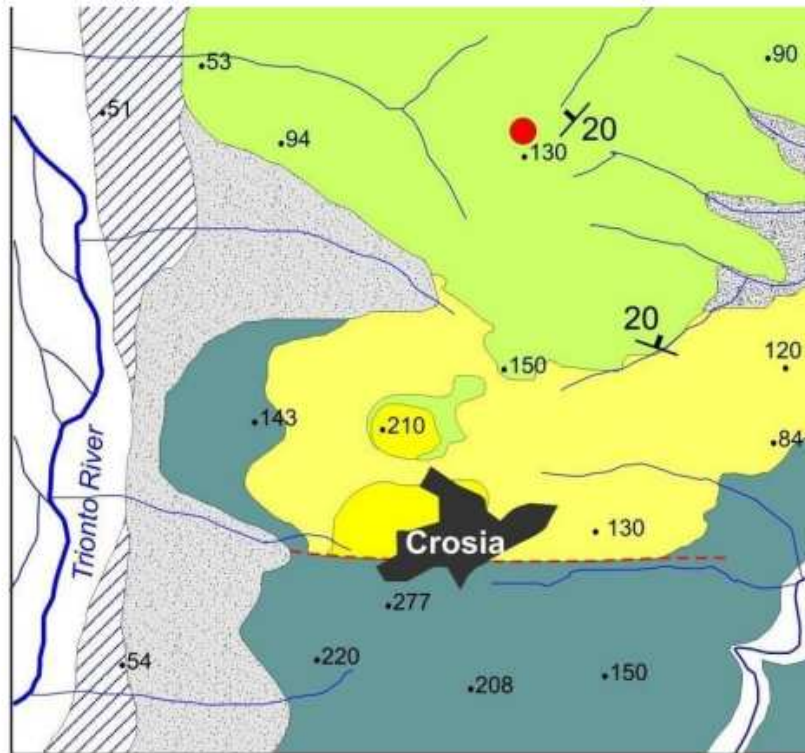


Fig. 2.2 – Mappa geologica semplificata del settore di Crosia (non in scala) con le principali unità identificate nell'area e la località del sito di perforazione PCS. Da Gozzer (2011).

La successione stratigrafica dell'area di Crosia, dalla base al tetto, comprende (Segalla, 2007):

- Complesso Basale Messiniano
- Arenarie giallastre trasgressive (Pliocene-Pleistocene inferiore)
- Marne argillose incassanti laminiti e livelli cineritici (Pleistocene inferiore-medio)
- Arenarie regressive (Pleistocene medio)
- Terrazzi marini (Pleistocene medio-superiore)

3 - ISOTOPI STABILI

3.1 – GLI ISOTOPI

La materia ordinaria è organizzata in unità strutturali, dette atomi. Gli atomi sono costituiti da un nucleo centrale, in cui è concentrata la maggior parte della massa, e da una nuvola di elettroni esterni, di carica negativa, che intervengono nelle reazioni chimiche tra gli atomi.

Nel nucleo sono presenti i protoni, di carica positiva, il cui numero, indicato come "*numero atomico*" (Z) determina la specie atomica, o elemento; ogni elemento possiede caratteristiche chimiche sensibilmente diverse da ogni altro, poiché la struttura esterna degli orbitali elettronici è determinata proprio dal numero di protoni. Ad esempio, l'idrogeno, che possiede un protone, ha proprietà chimiche diverse dal carbonio, che ne ha 6, e dall'ossigeno, che ne ha 8.

Nel nucleo atomico sono generalmente presenti anche i neutroni, privi di carica elettrica, che hanno sostanzialmente la funzione di tenere insieme i protoni, i quali altrimenti tenderebbero a separarsi, disgregando il nucleo. Essi possono presentarsi in numero variabile tra atomi dello stesso elemento, cioè ci saranno atomi dallo stesso numero atomico Z (appartenenti quindi allo stesso elemento), ma con numero di neutroni diverso, che vengono detti isotopi. Dato che i protoni e i neutroni hanno massa quasi uguale e sono di gran lunga più massicci degli elettroni, il "*numero di massa*" (A) di un isotopo è dato dalla somma del numero di protoni e di neutroni.

Gli isotopi sono stabili, cioè non si disgregano, quando il numero di neutroni non è troppo basso né troppo alto; in caso contrario il nucleo subirà decadimento radioattivo, trasformandosi in un elemento più stabile.

Isotopi diversi dello stesso elemento hanno quindi masse diverse, e, in funzione di questo, comportamenti chimico-fisici leggermente diversi tra loro (Cooke e Rohling, 2003). Queste differenze chimiche sono comunque molto inferiori a quelle presenti tra elementi diversi. La differenza di reattività fa sì che, durante le reazioni, gli isotopi leggeri e pesanti si distribuiscano in percentuali diverse tra reagenti e prodotti. Questo meccanismo è detto “frazionamento isotopico”; il suo effetto è massimo a basse temperature, quando l’effetto della massa sull’energia cinetica di isotopi diversi è più marcato, e tende ad annullarsi all’aumentare della temperatura. Il frazionamento isotopico può essere di 2 tipi:

- 1) di equilibrio: in seguito a reazioni di scambio isotopico, dipendente principalmente dalla temperatura;
- 2) cinetico: dovuto a diversa velocità di reazione, che porta a deviazioni dall’equilibrio (Cooke e Rohling, 2003).

Il rapporto isotopico R è l’abbondanza relativa di un isotopo rispetto a quello più comune; nell’analisi isotopica dell’ossigeno e del carbonio, è il rapporto tra la concentrazione (X) dell’isotopo pesante e quello leggero:

$$R = X_{\text{pesante}}/X_{\text{leggero}}$$

Esso varia da un sistema all’altro a causa del frazionamento isotopico. Questa variazione è generalmente molto bassa, per cui nel valutare l’abbondanza isotopica si usa la notazione δ , che esprime la differenza in millesimi della frazione isotopica rispetto a quella di un campione standard:

$$\delta_{\text{camp}} = [(R_{\text{camp}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000$$

Dove R_{camp} è il rapporto isotopico del campione ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ per l’ossigeno e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ per il carbonio) ed R_{standard} quella del campione standard di riferimento.

Gli standard di riferimento sono: *Standard Mean Ocean Water* (SMOW) per gli isotopi dell'idrogeno e dell'ossigeno nella molecola d'acqua; *Mean Atmospheric Air* per l'azoto; *El Canyon Diablo Meteorite* (CD) per lo zolfo; *Pee Dee Belemnite* (PDB) per carbonio e ossigeno nel carbonato di calcio (CaCO_3).

Lo standard PDB è il rapporto isotopico del rostro di *Belemnitella americana* proveniente dalla Pee Dee Formation del Cretaceo Superiore della Carolina del Sud, che ha di conseguenza valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ pari a zero (Epstein et al., 1953). Attualmente è sostituito da uno standard artificiale, il VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*). Lo standard SMOW rappresenta il valore medio delle acque oceaniche attuali, ora sostituito dal VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*).

I materiali di riferimento sono ormai esauriti o presenti in piccole quantità, per cui i laboratori impiegano solitamente standard interni calibrati sugli standard assoluti (Craig, 1957).

In questo lavoro tratteremo gli isotopi stabili di carbonio e ossigeno provenienti da sedimenti carbonatici. Come materiale di riferimento si usano campioni di Marmo di Carrara.

3.2 – ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO

L'ossigeno è l'elemento chimico più abbondante nella crosta terrestre e nei mari. È rappresentato da 15 isotopi, di cui 3 sono stabili. Tra questi il più abbondante è ^{16}O , quello più "leggero", che costituisce il 99.76% della massa totale; segue ^{18}O , l'ossigeno "pesante" (0.20% della massa), e ^{17}O (0.04%), che però è così scarso da poter essere ignorato.

Queste percentuali sono riferite al totale dell'ossigeno presente nell'Universo, ma variano da un sistema all'altro a causa del differente comportamento degli isotopi durante le reazioni chimico-fisiche. Ad esempio, le molecole d'acqua di ossigeno "leggero" (H_2^{16}O) evaporano più facilmente di quelle con ossigeno pesante (H_2^{18}O); da ciò consegue che il vapore che si genera dall'acqua marina avrà una frazione isotopica arricchita di ^{16}O , mentre l'acqua che non evapora sarà arricchita in ^{18}O . Quando poi il vapore condensa, le molecole pesanti torneranno alla fase liquida più velocemente di quelle leggere; il vapore restante sarà ulteriormente arricchito di molecole contenenti ^{16}O .

Il ciclo idrogeologico favorisce quindi un frazionamento isotopico, detto "*distillazione di Rayleigh*" (Gat, 1996): l'acqua che evapora dagli oceani alle basse latitudini subisce un primo frazionamento che la impoverisce di ^{18}O ; le nubi,

muovendosi verso le alte latitudini, scaricano pioggia arricchita in ^{18}O . In questo modo le nubi e le precipitazioni che esse generano diventano sempre più “leggere”. Le precipitazioni nevose a livello delle zone artiche e antartiche saranno quindi quelle costituite da acqua maggiormente impoverita di ^{18}O . Tale fenomeno è detto “*effetto latitudine*” (Dansgaard, 1964).

Il rimescolamento delle acque oceaniche impiega tempi dell'ordine di 10^3 anni, normalmente inferiori alla risoluzione dei dati geologici. Perciò l'effetto della *distillazione di Rayleigh* non è rilevabile se l'evaporazione è bilanciata dalle sole piogge. Ma se quest'acqua “leggera” resta intrappolata nei ghiacciai per lungo tempo (10^4 - 10^5 anni) nelle fasi glaciali, sarà possibile rilevare il relativo “appesantimento” delle acque oceaniche, che si riflette sulla frazione isotopica dei sedimenti. Una fase di crescita delle calotte glaciali continentali viene registrata nel record geologico come un progressivo aumento della frazione del ^{18}O nei sedimenti marini.

3.3 – ISOTOPHI DELL'OSSIGENO E PALEOCLIMATOLOGIA

L'importanza della distribuzione isotopica dell'ossigeno in funzione della temperatura fu messa in luce dal lavoro di Harold Urey nel 1947. Egli capì che si potevano ricavare informazioni sulle temperature degli oceani del passato tramite l'analisi isotopica dei gusci carbonatici dei fossili marini: per molte specie, il frazionamento isotopico nella deposizione del carbonato di calcio avviene in equilibrio con l'acqua di mare, quindi la frazione isotopica dei gusci riflette la temperatura e la composizione isotopica della soluzione acquosa in cui precipita la calcite. Nella deposizione del carbonato, infatti, gli ioni contenenti ^{18}O (che provengono dalle molecole d'acqua e dall'anidride carbonica disciolta in essa) precipitano più facilmente, operando un frazionamento isotopico tanto più marcato quanto bassa è la temperatura. Urey elaborò quindi una prima *Equazione delle paleotemperature* (Epstein *et al.*, 1951), in cui la temperatura T è funzione del $\delta^{18}\text{O}$ della calcite e dell'acqua marina da cui la calcite precipita:

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

dove $\delta_{\text{carbonate}}$ indica il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite e δ_{seawater} quello dell'acqua marina. All'inizio si considerò δ_{seawater} stabile nel tempo, quindi pari a quello attuale, che è direttamente misurabile. In tal modo, eliminando una variabile, si poteva ricavare direttamente la temperatura di formazione. Molti studiosi criticarono

tale equazione, obiettando sul fatto che δ_{seawater} fosse stabile nel tempo. Ciò può essere vero per i sedimenti mesozoici, in quanto si ritiene che in quell'era non fossero presenti calotte glaciali in espansione o regressione, quindi l'effetto della *distillazione di Rayleigh* era assente nel lungo periodo. Per contro, il $\delta^{18}\text{O}$ degli oceani attuali è maggiore rispetto ad allora per il fatto che molta acqua leggera è intrappolata nei ghiacciai. Quindi l'aumento del δ_{seawater} corrisponde alle fasi glaciali (calotte polari in espansione), mentre la sua diminuzione corrisponde a fasi interglaciali (in cui l'acqua "leggera" viene restituita agli oceani).

In seguito allo sviluppo di nuove tecniche di perforazione del fondale oceanico si incrementarono le analisi sui gusci carbonatici dei foraminiferi che, data la loro ubiquità, abbondanza e continuità nei sedimenti di mare aperto, risultano molto adatti agli studi paleoclimatici.

Cesare Emiliani, nel 1955, determinò il $\delta^{18}\text{O}$ di foraminiferi planctonici nei sedimenti provenienti da diversi bacini oceanici sparsi nel mondo, in modo da avere una visione più possibile globale dei dati. I sedimenti coprivano gli ultimi 500kyr ed evidenziarono una serie di fluttuazioni nei valori di $\delta^{18}\text{O}$ che rispecchiavano variazioni climatiche cicliche, e che potevano essere correlate alle fasi glaciali-interglaciali già riscontrate in ambiente continentale. Restava da capire quanto di queste variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ fosse dovuto alla temperatura e quanto al δ_{seawater} . Un ostacolo alla soluzione del problema stava nel fatto che le acque superficiali, in cui vivono i foraminiferi planctonici, sono soggette a repentine variazioni locali di temperatura e salinità, le quali possono produrre un segnale confuso delle dinamiche globali.

Nel 1967, Nick Shackleton ebbe l'idea di utilizzare la calcite di foraminiferi bentonici nell'analisi del $\delta^{18}\text{O}$. Il fondale oceanico è un ambiente molto più stabile e tamponato rispetto alle acque superficiali, e la temperatura dell'acqua è grossomodo costante intorno a 1°C. Se la temperatura è costante, l'equazione delle paleotemperature si semplifica, permettendo di misurare le variazioni nel tempo del δ_{seawater} . Shackleton trovò che le curve del $\delta^{18}\text{O}$ ricavate dai foraminiferi bentonici e planctonici erano grossomodo parallele, con la composizione isotopica dei bentonici sensibilmente più pesante.

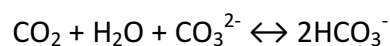
Si scoprì così che le fluttuazioni del $\delta^{18}\text{O}$ sono controllate per più del 90% dall'effetto glaciale (Charles e Fairbanks, 1990).

3.4 - ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO

Il carbonio è il quindicesimo elemento più abbondante della crosta terrestre. Sulla Terra è presente principalmente sotto forma di due isotopi stabili: ^{12}C (ca. 98.9% del totale) e ^{13}C (ca.1.1%).

Il carbonio totale (C_{tot}) è stoccato nei cosiddetti *reservoirs* (oceani, rocce, organismi viventi sotto forma di materia organica (C_{org}) e carbonio inorganico (CO_2 , carbonati e bicarbonati). La grande maggioranza del carbonio (circa 66 milioni di Gt) è immagazzinato nella litosfera (rocce e sedimenti), soprattutto sotto forma di carbonati, materia organica dispersa, carbone e idrocarburi. L'oceano profondo contiene circa 38,000 Gt (il 95% del sistema idro-atmosferico). Gli oceani superficiali contengono circa 1000 Gt di carbonio, mentre quantità minori sono presenti in atmosfera sotto forma di CO_2 e CH_4 . Seguono, come abbondanza, i suoli e la biosfera, in cui il carbonio è presente per lo più come sostanza organica.

Nelle acque oceaniche il carbonio è presente principalmente in 3 forme chimiche: POC (*Particulate Organic Carbon*, cioè organismi viventi e materia organica grossolana) che, con 13-23 Gt, rappresenta la frazione più piccola; DOC (*Dissolved Organic Carbon*, cioè materia organica disciolta) in quantità di circa 685 Gt; DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*) che, con 38,000Gt, è il più abbondante; esso è ripartito in ioni bicarbonato (91%), anidride carbonica (1%) e ioni carbonato (8%). Le proporzioni tra queste tre forme di DIC possono variare in funzione del pH, secondo la reazione di equilibrio:



Secondo questa reazione (che avviene nella deposizione della calcite dei gusci dei foraminiferi e di altri organismi), un aumento della pressione della CO_2 nell'acqua sbilancia la reazione verso destra, favorendo la dissoluzione dello ione carbonato, con conseguente abbassamento del pH (Ridgwell e Zeebe, 2005; Gattuso e Hansson, 2011).

Il ciclo biogeochimico del carbonio è costituito dai flussi continui di CO_2 da un *reservoir* all'altro e dal passaggio del carbonio da inorganico ad organico (durante la fotosintesi) e viceversa (tramite la respirazione e l'ossidazione).

La velocità dei flussi di carbonio è generalmente inversamente proporzionale alla grandezza dei *reservoirs* coinvolti: i flussi più lenti avvengono tra la litosfera,

dove il carbonio resta stoccato per tempi lunghi (geologici), e gli altri *reservoirs* (tramite vulcanesimo, idrolisi dei silicati e dissoluzione dei carbonati); flussi meno lenti (ca. 1,500 anni) avvengono tra oceano profondo e superficiale, mentre sono veloci tra l'atmosfera e la biosfera (soprattutto tramite fotosintesi e respirazione) e tra atmosfera e oceano superficiale. Questi ultimi dipendono dalla temperatura, dalla salinità e dalla pressione atmosferica, in quanto questi fattori influenzano la solubilità della CO₂. Il rilascio dall'oceano all'atmosfera (*outgassing*) avviene prevalentemente nelle zone tropicali di *upwelling*, mentre il flusso opposto (*uptake*) avviene nelle zone polari, dove le basse temperature aumentano la solubilità della CO₂ e permettono l'inabissamento delle acque.

Gli scambi di carbonio tra oceani superficiali e profondi sono più lenti, a causa delle marcate differenze di temperatura, densità e salinità tra masse d'acqua diverse che ne ostacolano l'interazione e il mescolamento.

Oltre a questi flussi prettamente fisici, un ruolo importante è svolto dai processi biologici (Vogel *et al.*, 1970). Il DIC della zona fotica viene utilizzato dagli organismi viventi per formare tessuti organici e gusci carbonatici. In particolare i processi fotosintetici utilizzano preferibilmente CO₂ costituita da ¹²C, col risultato che, all'aumentare della produttività, la frazione isotopica del DIC risulterà arricchita in ¹³C. Di conseguenza, i gusci carbonatici depositati saranno anch'essi arricchiti in ¹³C rispetto a condizioni di bassa produttività.

Circa il 90% del carbonio organico prodotto in superficie viene riutilizzato da batteri. Il carbonio organico restante, arricchito in ¹²C, decanta verso il fondo come "pioggia pelagica", venendo progressivamente ossidato. Durante questa discesa, il DIC aumenta la sua frazione isotopica in ¹²C all'aumentare della profondità, in quanto l'ossidazione restituisce il ¹²C presente nella materia organica, man mano che questa scende al fondo. Si crea quindi un gradiente di $\delta^{13}\text{C}$ tra acque profonde e superficiali, tanto maggiore quanto sarà alta la produttività biologica in superficie (Shackleton *et al.*, 1983). A causa di ciò, i gusci calcarei degli organismi planctonici occupanti le acque superficiali avranno valori di $\delta^{13}\text{C}$ maggiori di quelli bentonici (Woodruff *et al.*, 1980; Faul *et al.*, 2000).

Oltre a questo gradiente verticale, si instaura anche un gradiente orizzontale del $\delta^{13}\text{C}$ delle acque dovuto alla circolazione profonda, che dalle zone di inabissamento le porta fino alle zone di *upwelling*. Durante questo tragitto le acque "giovani", arricchite di ¹³C dalla fotosintesi, si inabissano e scendono sui fondali; man mano che "invecchiano", il C_{org} viene progressivamente ossidato e il $\delta^{13}\text{C}$ delle acque diminuisce lungo il percorso, permettendo di ricostruire la circolazione profonda degli oceani (Kroopnick *et al.*, 1972; Broecker e Maier-Reimer, 1992; Lynch-Stieglitz e Fairbanks, 1994). L'età delle diverse masse

d'acque (che "invecchiano" nel senso della corrente) può essere stimata misurando il gradiente di $\delta^{13}\text{C}$ delle acque profonde; questo gradiente dipende dalla quantità di materia organica che viene ossidata nelle acque abissali, che dipende a sua volta dal tempo di permanenza delle acque nel dominio profondo e dalla velocità di ossidazione. Si possono così stimare la velocità delle correnti profonde e la loro temperatura, dato che la velocità di respirazione è direttamente proporzionale alla temperatura; a fronte, infatti, di una variazione di 10°C , la velocità di respirazione raddoppia (Swart, 1983; Cooke e Rohling, 2003).

Le variazioni di $\delta^{13}\text{C}$ sono influenzate anche da fattori come il *weathering*, il seppellimento della materia organica (pensiamo, ad esempio, ai giacimenti di carbone, di petrolio e metano, che sono stati sottratti al ciclo del carbonio per centinaia di milioni di anni) e l'alternanza di fasi glaciali/interglaciali; infatti, più le calotte continentali sono estese e meno biomassa può svilupparsi sulla terraferma; in tal modo le sostanze nutritive fluiscono più facilmente verso il mare, aumentandone la produttività (Ruddiman, 2008); inoltre, nelle fasi glaciali, il gradiente termico latitudinale aumenta, determinando quindi una maggiore velocità dei venti e delle correnti marine superficiali. Ne deriva un maggior *upwelling* e una maggiore produttività. Basse temperature favoriscono inoltre il congelamento delle acque superficiali alle alte latitudini: ciò favorisce la circolazione termo-alina e quindi la circolazione profonda, contribuendo all'ossigenazione dei fondali.

In sintesi, misurando i valori di $\delta^{13}\text{C}$ dei gusci carbonatici raccolti dai campioni è possibile ricostruire la geometria dei gradienti verticali degli oceani del passato, le variazioni di produttività primaria, la circolazione oceanica e la periodicità di fasi glaciali e interglaciali (Shackleton, 1977). Ma, proprio per questa dipendenza da molti fattori, le variazioni del $\delta^{13}\text{C}$ sono spesso difficilmente interpretabili.

3.5 – SPETTROMETRIA DI MASSA

La spettrometria di massa è un tipo di analisi volto a determinare la composizione chimica dei materiali oggetto di studio. Abbiamo visto come isotopi diversi, così come le molecole che li contengono, hanno masse differenti. Utilizzando la definizione inerziale della massa, cioè intesa come rapporto tra la forza che vi è applicata e l'accelerazione che subisce (Prima Legge di Newton), nuclei atomici di massa diversa, se sottoposti alla stessa forza, subiscono accelerazioni diverse. È un modello matematicamente quantificabile per

esprimere un fatto banale che constatiamo nella vita quotidiana: è più difficile spostare un oggetto massiccio che un oggetto più leggero. La formula è:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m}$$

con:

- \vec{a} = accelerazione
- \vec{F} = forza applicata
- m = massa

Ma che forza applicare a degli oggetti così piccoli come gli atomi e le molecole? A questo punto ci viene in aiuto la legge fondamentale del magnetismo, la cosiddetta Forza di Lorentz, che è prodotta da un campo magnetico e agisce sulle particelle cariche che lo attraversano; essa è proporzionale all'intensità del campo magnetico, alla velocità e alla carica delle particelle, le quali vengono deviate dal loro moto rettilineo secondo una accelerazione laterale che incurva la loro traiettoria. La formula è espressa dal prodotto vettoriale:

$$\vec{F} = q * \vec{v} \times \vec{B}$$

con:

- q = carica elettrica
- \vec{v} = velocità della particella carica
- \vec{B} = campo magnetico

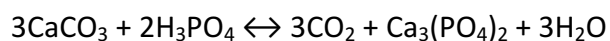
Inserendo l'espressione di questa forza nella Prima Legge di Newton, abbiamo:

$$\vec{a} = \frac{q * \vec{v} \times \vec{B}}{m}$$

L'accelerazione laterale della particella è proporzionale al rapporto tra la carica e la massa. Quindi, a parità di carica, particelle più leggere descrivono curve più strette di quelle più pesanti.

In uno spettrometro di massa, le particelle vengono dapprima ionizzate, quindi accelerate tramite una differenza di potenziale (che genera una forza elettrostatica, espressa dalla Legge di Coulomb) verso una fessura al di là della quale è presente un campo magnetico uniforme, avente cioè la stessa intensità in ogni punto: ne consegue una accelerazione centripeta costante, cosicché le particelle descrivono una traiettoria circolare che le porta a colpire un rivelatore in punti diversi, via via più lontani dalla fessura di ingresso al diminuire del rapporto carica/massa. Le intensità relative dei segnali in posizioni diverse del rivelatore dipenderanno dalle concentrazioni relative delle particelle con rapporto carica/massa diverso.

La Spettrometria di Massa è quindi un metodo molto importante nello studio della Paleoclimatologia, poiché permette di valutare il $\delta^{18}\text{O}$ e il $\delta^{13}\text{C}$ dei sedimenti oggetto di studio. I carbonati vengono trattati con acido ortofosforico per essere trasformati in fosfato di calcio, anidride carbonica e acqua, secondo la reazione:



La CO_2 prodotta viene quindi ionizzata e accelerata verso la fenditura del rivelatore. Le masse molecolari delle molecole in gioco sono le seguenti: 44 per la CO_2 "leggera", 45 per la CO_2 contenente ^{13}C , 46 per la CO_2 contenente ^{18}O . Eventuali molecole contenenti più di un isotopo pesante sono così rare da poter essere ignorate.

Un eventuale limite della Spettrometria di Massa sta nel fatto che nuclei di elementi diversi, così come molecole diverse, possono avere lo stesso rapporto carica/massa; ciò è frequente nel caso di metalli pesanti, che hanno moltissimi isotopi, o ad esempio nel caso del metano (CH_4), in cui la presenza alternativa di un atomo di ^{13}C o di ^2H conferisce alla molecola la stessa massa (P.M. = 17): l'unità di massa aggiuntiva rispetto alla molecola leggera è dovuta ad un neutrone, indipendentemente dal fatto che esso si trovi nel nucleo dell'atomo di carbonio o in quello dell'idrogeno.

4 – I FORAMINIFERI

I foraminiferi sono organismi eterotrofi unicellulari marini dotati di guscio calcitico. Il guscio è dotato di fori (*foramina*) da cui escono pseudopodi atti alla locomozione e all'assunzione di cibo. Data la loro ubiquità ed abbondanza essi sono molto impiegati in paleoclimatologia e come fossili guida per le ricostruzioni cronostratigrafiche. La formazione del guscio avviene per precipitazione della calcite in equilibrio isotopico con l'acqua di mare; a causa di ciò la composizione isotopica riflette quella delle acque di formazione. La morfologia dei gusci varia da specie a specie, così come le dimensioni che variano da 50 micrometri ad anche 20 centimetri. In base agli stili di vita vengono suddivisi in planctonici (che vivono nella colonna d'acqua) e bentonici (che vivono sul fondale); questi ultimi si suddividono a loro volta in epifaunali (che vivono sul substrato) ed infaunali (che vivono all'interno dei sedimenti). In questo studio si prendono in considerazione esemplari di *Uvigerina peregrina*, una specie bentonica infaunale che vive nei primi due centimetri di profondità dei sedimenti. Essa è ampiamente distribuita in tutto il globo, e si può trovare nei fondali dai più bassi (-100 metri) fino alle piane abissali (fino a 4,500 metri di profondità). Le condizioni ambientali ideali sono caratterizzate da abbondanti flussi di materia organica e bassa concentrazione di ossigeno, tipiche delle zone di *upwelling* (Altenbach & Sarnthein, 1989).

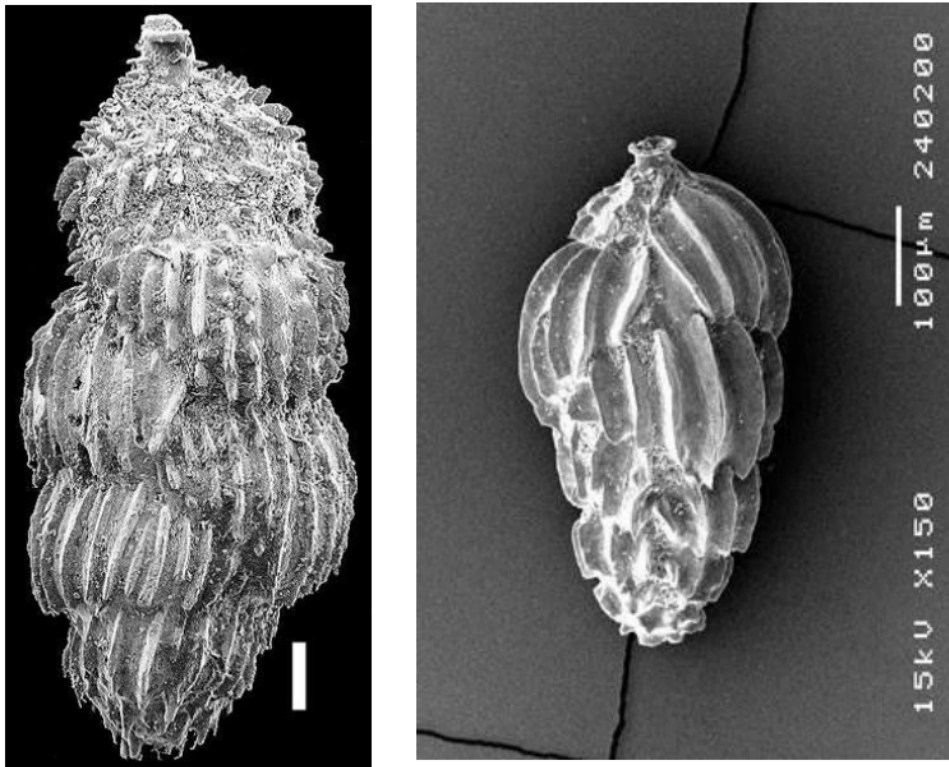


Fig. 4.1 – Esempari di *Uvigerina peregrina*: a sinistra proveniente da sedimenti neozelandesi (fonte: <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=image&tid=113773&pic=77812>); a destra proveniente da sedimenti mediterranei (fonte: <http://www.soes.soton.ac.uk/resources/collection/fossils/Forams/Eelco/med-aegean/pages/Uvigerina-peregrina.htm>)

5 – IL PLEISTOCENE

Nella Scala dei Tempi Geologici il Pleistocene è la prima epoca del periodo Quaternario, ovvero la penultima dell’Era Cenozoica. Nell’immaginario comune è noto come Era Glaciale. Fino al 2009, la base del Pleistocene era collocata a circa 1.81 Ma sulla base dei cicli astronomici (Lourens, 2004); poi la IUGS (International Union of Geological Sciences) decise di spostare il limite inferiore a circa 2.6 Ma, includendovi quindi l’ultima età del Pliocene, ovvero il Gelasiano. In figura 5.1 sono rappresentate le diverse Scale Stratigrafiche, basate sulla

suddivisione originaria, ognuna riportante gli eventi significativi che scandiscono il Pleistocene.

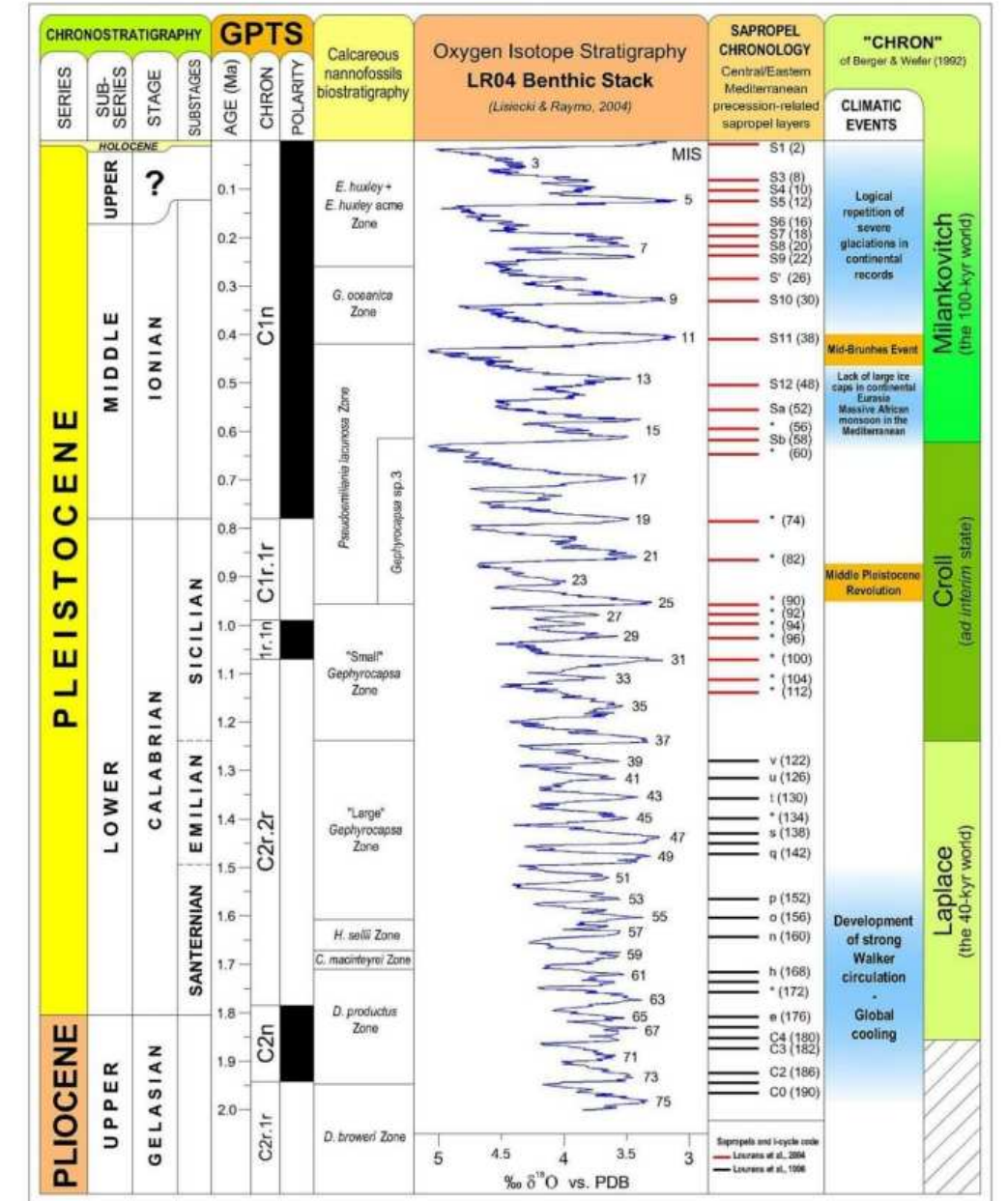


Fig. 5.1 – Il contesto cronostatigrafico del Pleistocene.

Ci concentreremo sulla colonna che riporta la curva degli isotopi dell'ossigeno, la "LR04 Benthic Stack". Essa è stata costruita analizzando gusci di foraminiferi bentonici provenienti da successioni sedimentarie di fondali oceanici sparse in tutto il mondo; i dati sul $\delta^{18}\text{O}$ sono stati poi epurati dai segnali di carattere locale ed integrati in un singolo record valido globalmente.

Un fatto che emerge a prima vista è che dal Gelasiano fino a circa metà del Calabriano (1.25 Ma circa) le oscillazioni del $\delta^{18}\text{O}$ sono piuttosto contenute e hanno un periodo di circa 40 kyr (Cicli di Laplace). Successivamente tali oscillazioni si fanno progressivamente più ampie, fino ad avere un periodo di 100 kyr (Cicli di Milankovitch). Tali variazioni nel record del $\delta^{18}\text{O}$ corrisponderebbero a oscillazioni del livello marino di 40-60 metri nel primo caso (Raymo *et al.*, 1989) e di circa 100 metri nel secondo (Shackleton, 1987); si può così parlare di un Pleistocene "preglaciale" e di un Pleistocene "glaciale". Il passaggio da un regime all'altro è stato determinato da un aumento delle masse glaciali coinvolte, che con la loro inerzia termica hanno alterato i periodi di oscillazione.

Una ulteriore differenza tra i due regimi sta nella forma della curva: nel Pleistocene "glaciale", infatti, si osserva un profilo a "dente di sega" che indica una lenta crescita dei ghiacciai (della durata di alcune decine di migliaia di anni), seguita da rapidi disgeli, della durata di circa 5 kyr. Questi repentini passaggi a condizioni interglaciali sono chiamati "terminazioni" (Broecker & Van Donk, 1970). Osservando la figura 5.1 si nota come il limite Pleistocene medio-superiore corrisponda alla terminazione II (la penultima), cioè all'inizio dell'interglaciale Riss-Wurm (circa 0.125 Ma). Il passaggio Pleistocene-Olocene avviene al MIS 2 (ultimo picco glaciale, circa 10 kyr).

Con l'acronimo MIS (Marine Isotope Stage) si indicano i massimi e i minimi dei valori del $\delta^{18}\text{O}$; essi sono numerati partendo dal presente fino al Miocene (Emiliani, 1966; Shackleton & Opdyke, 1973, 1976; Raymo *et al.*, 1989; Tiedemann *et al.*, 1994). I valori minimi (interglaciali) sono indicati con numeri dispari (ad esempio con 1 si indica la situazione attuale) e i massimi con numeri pari.

5.1 – VARIAZIONI CLIMATICHE E GLACIAZIONI

Parlare del clima e di come e perché questo cambi nel tempo è sempre stata un'impresa difficile. I fattori in gioco sono molteplici e ancor più le relazioni di causa ed effetto che si instaurano fra di essi: tutte le variabili agiscono contemporaneamente, in alcuni casi tramite processi di feedback negativo, in altri rinforzando i propri effetti l'una con l'altra (feedback positivo).

Ma cos'è che causa le glaciazioni? Luogo comune è pensare che esse siano causate dal freddo, ma questo è vero solo fino ad un certo punto; anzi, sembra proprio che spesso sia il contrario. Le calotte glaciali continentali nascono e si accrescono quando la quantità di neve che si accumula sulle terre emerse in inverno è più piccola di quella che si scioglie in estate. Ciò avviene più facilmente se in queste zone le estati non sono troppo calde e gli inverni non troppo freddi. Temperature troppo basse, infatti, portano a condizioni di alta pressione atmosferica (che ostacola le precipitazioni) e ad una scarsa evaporazione dell'acqua degli oceani (con conseguente riduzione dell'umidità atmosferica).

Quindi, le condizioni di accrescimento dei ghiacciai si hanno quando ci sono terre emerse dove, grazie ad una bassa escursione termica stagionale, si ha un bilancio positivo dell'accumulo delle nevi. Non è quindi il freddo inteso in senso assoluto a causare le glaciazioni, ma il fatto che ci sia il "giusto" freddo nei posti giusti.

Se le calotte glaciali continentali aumentano la loro estensione, la superficie terrestre si fa sempre più bianca e aumenta la quantità di radiazione solare riflessa (effetto *albedo*). Di conseguenza la Terra assorbe meno calore dal Sole e il clima si raffredda. In questo senso le glaciazioni causano il freddo.

5.2 – ASTROCRONOLOGIA

Nel corso del Pleistocene si può supporre che la disposizione delle terre emerse sia rimasta grossomodo la stessa, per cui si può trascurare questa variabile nell'interpretazione dei cicli glaciali-interglaciali. La deriva dei continenti è molto lenta e agisce su tempi di decine o centinaia di milioni di anni nel determinare il clima. Dalla curva LR04 Benthic Stack abbiamo notato come questi cicli abbiano invece periodi di decine di migliaia di anni e siano piuttosto regolari. Si possono trascurare quindi anche episodi di rilascio di gas serra dovuti a vulcanismo sporadico.

Gli studi di Milankovitch hanno mostrato la relazione tra queste oscillazioni climatiche e le variazioni periodiche dei parametri astronomici della Terra, dovuti all'interazione con gli altri pianeti: l'eccentricità dell'orbita, l'inclinazione dell'asse terrestre e il suo orientamento. L'astrocronologia consiste nella datazione delle unità sedimentarie tramite il loro confronto con i cicli di variazione di questi parametri astronomici.

L'eccentricità (ϵ) rappresenta la forma dell'orbita, che varia da sub circolare ($\epsilon \approx 0$) a leggermente ellittica ($\epsilon \approx 0.058$). Un aumento dell'eccentricità comporta una maggior variazione della distanza Terra-Sole nel corso dell'anno, che si traduce in

una stagionalità più marcata. Ci sono due cicli di variazione dell'eccentricità: la piccola eccentricità (con periodi di circa 100 kyr) e la grande eccentricità (con periodi di circa 400 kyr).

L'inclinazione dell'asse terrestre rispetto all'asse dell'eclittica (T, *tilting*) varia tra 22.1° e 24.5°, secondo un periodo di circa 41 kyr. Una maggiore inclinazione determina una più marcata stagionalità.

L'orientamento dell'asse terrestre varia a causa di un fenomeno detto precessione assiale (P). Come per l'eccentricità esistono due cicli di variazione: la precessione corta (con periodi di circa 19 kyr) e la precessione lunga (con periodi di circa 22-24 kyr). La precessione, combinata con la variazione di eccentricità, determina quale dei due emisferi terrestri risulterà soggetto a più forti variazioni stagionali.

Tutte queste oscillazioni interferiscono fra loro e con le altre componenti del clima. Data la loro regolarità e la brevità dei periodi (se confrontati con i tempi geologici), l'astrocronologia si è rivelata il metodo più preciso per tarare temporalmente le successioni faunistiche, sedimentarie ed isotopiche del Cenozoico (Hays et al., 1976).

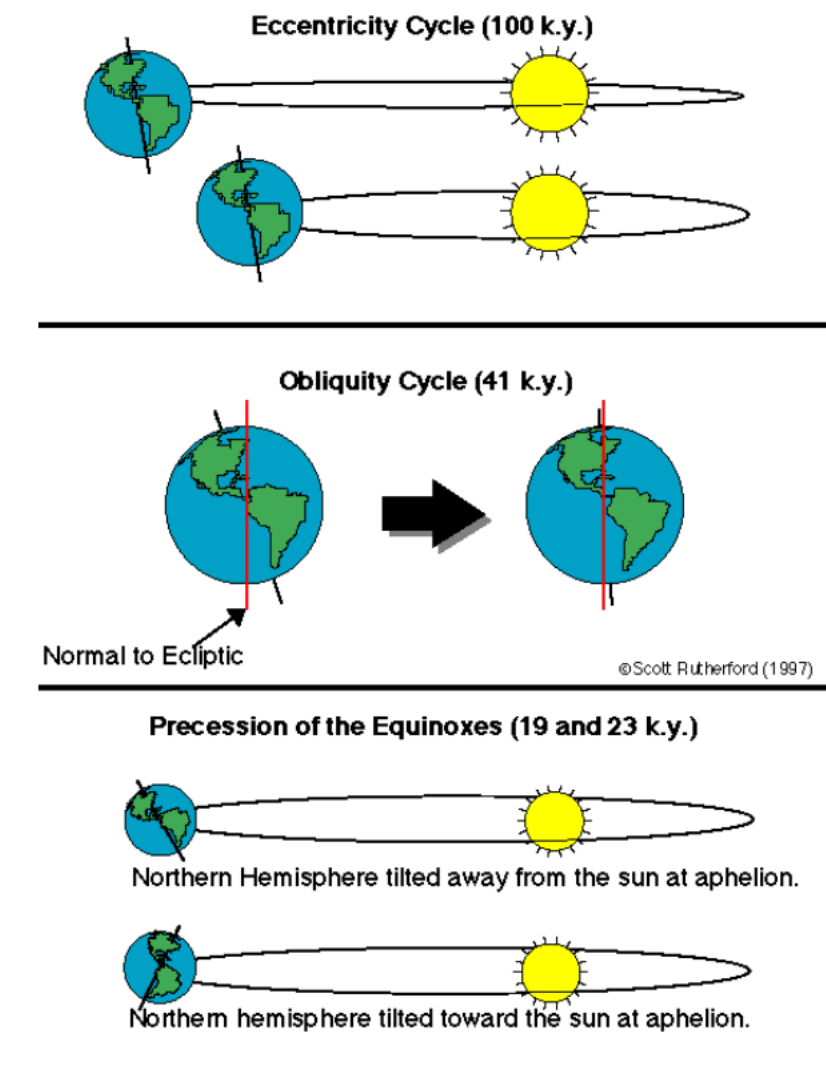


Fig. 5.2 - I parametri orbitali coinvolti nei Cicli di Milankovitch.

5.3 – EVENTI ANOSSICI

Nelle successioni sedimentarie sono a volte presenti dei livelli caratterizzati dalla presenza di materia organica indecomposta (*sapropels*), che conferisce loro una colorazione scura, da una fitta stratificazione (orizzonti laminitici) e dalla scarsità o assenza di gusci di organismi bentonici. Queste caratteristiche sono imputabili ad eventi anossici al fondo, che permettono la sedimentazione di materia organica non ossidata. L'assenza di organismi al fondo (che hanno bisogno di

ossigeno, e normalmente rimescolano i sedimenti) determina una dettagliata stratificazione.

Per spiegare questi eventi sono stati proposti due modelli principali: l'*Increased Productivity Model* e lo *Stagnation Model* (Bianchi *et al.*, 2006). Il primo imputa l'anossia dei fondali ad un eccesso di produttività in superficie: la materia organica prodotta, scendendo al fondo, eccede la quantità di ossigeno che viene così consumato del tutto; la sostanza organica in eccesso può deporsi e andare incontro a seppellimento (Lourens *et al.*, 1992; Calvert *et al.*, 1992; Van Os *et al.*, 1994). Il secondo modello prevede invece che l'ossigeno al fondo si esaurisca per una scarsa o assente circolazione, che impedisce il rimescolamento delle acque profonde (a bilancio dell'ossigeno negativo) con quelle superficiali (a bilancio positivo).

Osservando la figura 5.1, in particolare la colonna relativa alla cronologia dei *sapropels* del Mediterraneo centro-orientale, si nota come gli eventi anossici al fondo corrispondano per lo più ai picchi negativi del $\delta^{18}\text{O}$, cioè gli interglaciali. Durante questi intervalli di tempo gli apporti di acqua dolce "diluiscano" il ^{18}O e la circolazione verticale delle acque viene ostacolata dal forte gradiente di densità tra le acque profonde salate e le acque dolci superficiali provenienti dai fiumi e dalle piogge (in linea con lo *Stagnation Model*).



Fig.5.3 - Successione di livelli sapropelitici nella sezione di Punta Piccola (Sicilia).

5.4 – LA CIRCOLAZIONE NEL MEDITERRANEO

Il Mar Mediterraneo è un bacino che, per le sue caratteristiche peculiari, si può considerare unico al mondo. Circondato quasi completamente da terre emerse e collocato tra le medie latitudini a nord e le alte pressioni subtropicali a sud, è soggetto ad una forte evaporazione che non è compensata dalle precipitazioni e dagli apporti fluviali. Il bilancio idrico è garantito dallo Stretto di Gibilterra, che permette all'Atlantico di compensare questo deficit con l'immissione di più di 2,000 km³ di acqua oceanica ogni anno. Si è stimato che in assenza di questa connessione, il Mediterraneo si abbasserebbe di circa un metro all'anno fino a prosciugarsi quasi completamente in poche migliaia di anni (Bosellini, 2005). Questo evento sembra essersi ripetuto più volte alla fine del Miocene (circa 5 Ma), quando, per motivi tettonici, lo Stretto di Gibilterra si è chiuso e riaperto più volte: prova ne sono i depositi evaporitici messiniani, sovrastati da depositi di mare profondo (i *Trubi*). I depositi regressivi continentali di questa età, che ritroviamo alla base delle successioni Plio-Pleistoceniche a Croazia, sono quindi imputabili, più che ad oscillazioni glaciali, al fatto che il Mediterraneo si fosse trasformato in un grande bacino endoreico.

La circolazione nel Mediterraneo è determinata in gran parte dal gradiente di salinità che si instaura tra la zona a maggior evaporazione, nella parte sud-orientale del bacino, e lo Stretto di Gibilterra ad ovest. Da qui l'acqua atlantica poco salata (*AW, Atlantic Water*) scorre superficialmente verso est fino al Canale di Sicilia, dove si biforca in due flussi: il principale prosegue verso sud est, lambendo le coste africane, il secondo verso il Tirreno. Man mano che prosegue, l'AW del flusso principale diventa sempre più salata, prendendo il nome di *MAW (Modified Atlantic Water)*; nei pressi dell'isola di Cipro quest'acqua sprofonda per la maggior densità, diventando la *LIW (Levantine Intermediate Water)*, e si dirige verso ovest cambiando profondità in base alla topografia del fondale. All'altezza dello Ionio, una parte si dirige verso il Mar Adriatico, dove la densità aumenta grazie all'incontro con la *AdDW (Adriatic Deep Water)*, che si forma in inverno grazie ai freddi venti di Bora e Maestrale); si forma così la *EMDW (Eastern Mediterranean Deep Water)*. Un altro ramo costeggia il sud della Sicilia, entra nel Tirreno e prosegue oltre il Mar Ligure. Anche queste masse d'acqua si addensano sempre di più grazie all'incontro con le acque settentrionali, formando la *WMDW (Western Mediterranean Deep Water)*, per poi riversarsi nell'oceano scorrendo al di sotto della *MAW*.

Il Mediterraneo quindi, grazie alla sua variabilità climatica in senso spaziale e stagionale, è percorso da correnti orizzontali e verticali che ne favoriscono la ventilazione dei fondali. Il suo relativo isolamento rispetto alle dinamiche globali permette di comprendere meglio le condizioni locali del passato, che variano di

molto da zona a zona anche per la complessità geografica, fatta di grandi isole, penisole e fondali che variano da profondità di poche centinaia di metri (come nell'Alto Adriatico) ad anche più di cinquemila metri (nel Mar Ionio). Inoltre, l'alto tasso di sedimentazione fornisce un record stratigrafico ad alta risoluzione, che rende il record sedimentario del Mediterraneo uno dei migliori archivi paleoclimatici al mondo.

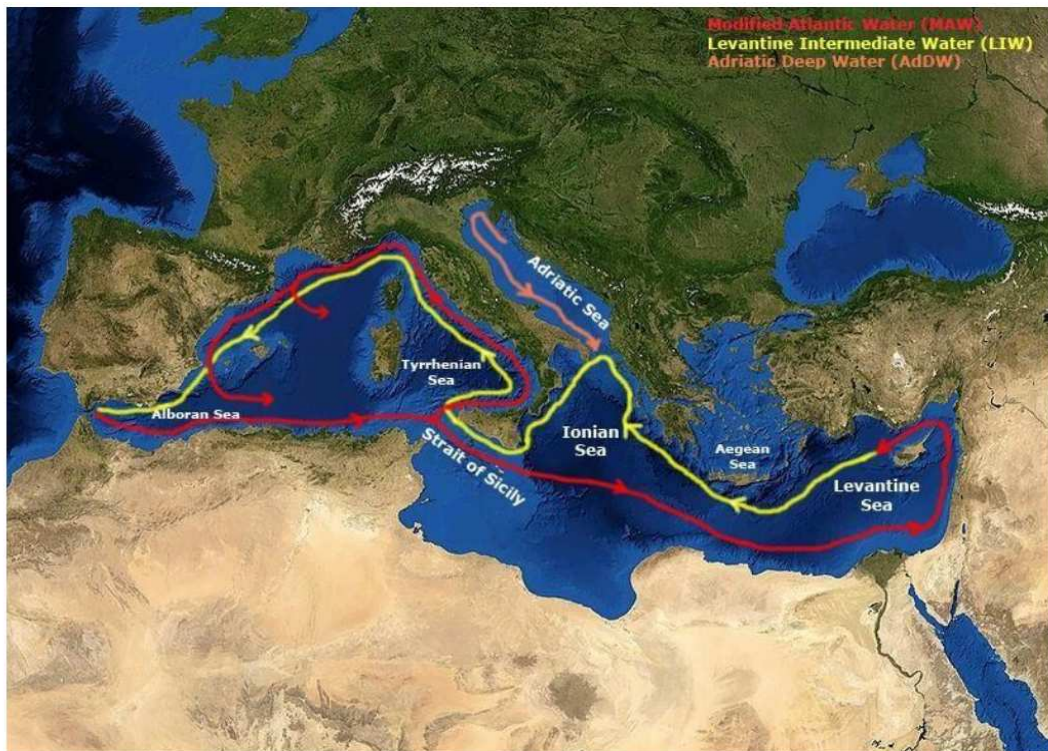


Fig. 5.4 - Mappa delle principali correnti e masse d'acqua del Mar mediterraneo.

6 – INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO DELLA SEZIONE STUDIATA

I campioni analizzati provengono da una carota sedimentaria di 87 metri (PCS core) recuperata a nord di Crosia; essa copre l'intera successione affiorante e arriva a lambire le sabbie basali plioceniche. L'analisi delle associazioni

micropaleontologiche, confrontata con la scala stratigrafica a nannofossili calcarei (figura 6.1), ha permesso di attribuire la successione sedimentaria, per lo più marnoso-argillosa, all'intervallo Pleistocene inferiore-medio (Segalla, 2007; Reghellin, 2011). Essa è compresa fra il tetto della Zona a "large" *Gephyrocapsa* (MIS 38-37, circa 1.25 Ma) e il tetto della Zona a *Pseudoemiliana lacunosa* (MIS 12-11, circa 0.4 Ma; Segalla, 2007; Reghellin, 2011).

La parte inferiore è costituita da una unità pelitica, corrispondente ad un evento trasgressivo, al cui tetto (circa 0.95 Ma) è stata individuata la base della Zona a *Pseudoemiliana lacunosa*. A partire da questo limite inizia la transizione graduale dalle peliti di *offshore* alle sabbie regressive che costituiscono la parte sommitale della successione.

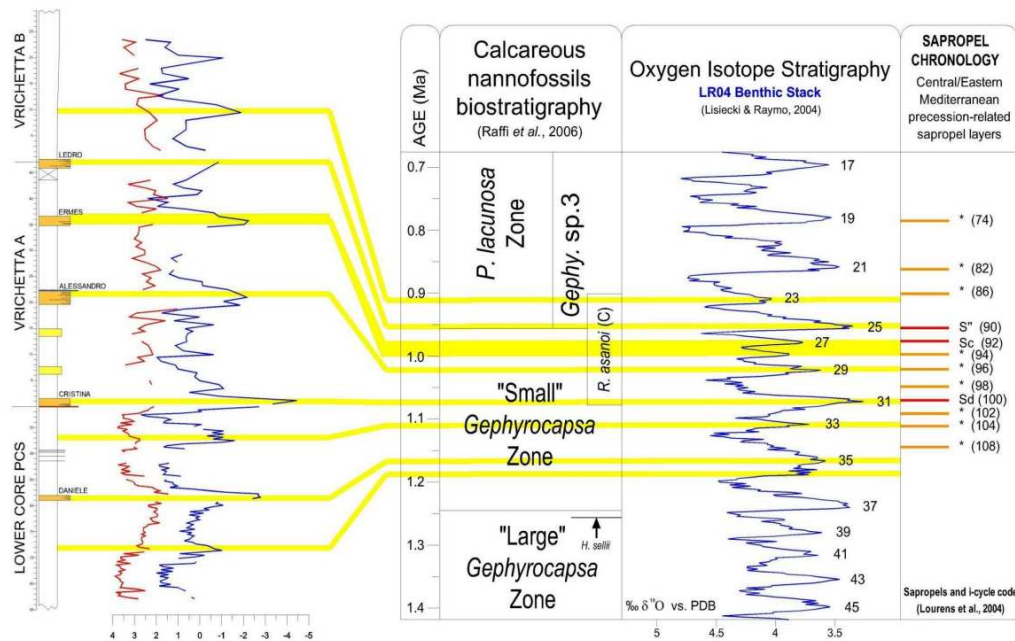


Fig. 6.1 – Proposta di correlazione fra il record $\delta^{18}\text{O}$ della successione di Crosia e la scala cronostratigrafica standard (Reghellin, 2011).

Nella figura 6.1 vediamo la correlazione tra il record isotopico della successione sedimentaria di Crosia, la scala biostratigrafica a nannofossili calcarei e la LR04 Benthic Stack, insieme alle età stimate (Reghellin, 2011). Al posto della parte

centrale e sommitale della carota sono state inserite le corrispondenti successioni affioranti nel sito della “Vrichetta”, meglio documentata e più spessa, data la sua posizione più vicina al mare rispetto al sito di perforazione. Bisogna tenere presente, però, che all’inizio della fase regressiva il sito PCS è caratterizzato da facies regressive, mentre nella zona della “Vrichetta” tale intervallo cronostratigrafico è ancora caratterizzato da sedimentazione pelitica (Gozzer, 2011).

La figura 6.2 mostra la possibile correlazione tra la carota PCS e le sezioni affioranti. Secondo questo schema, la porzione di carota PCS posta tra 0 e -20m corrisponde alla successione affiorante “Vrichetta B”.

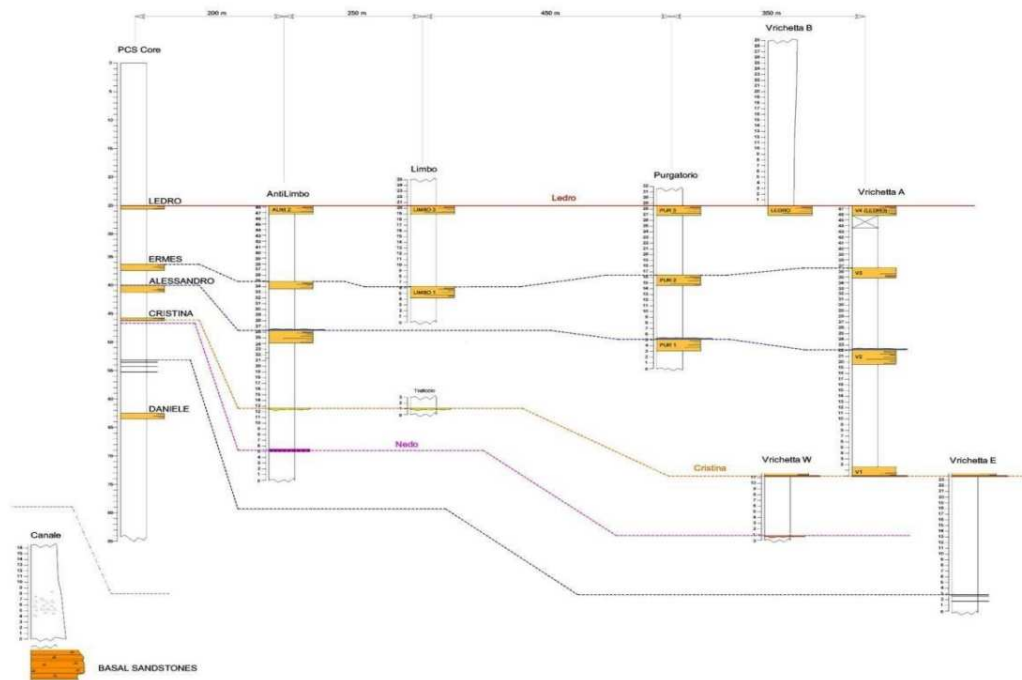


Fig. 6.2 – Schema stratigrafico che illustra la possibile correlazione tra la carota PCS e le sezioni su terra, tra cui “Vrichetta B”. I livelli indicati con nomi di persone sono associati ad orizzonti piroclastici che ne facilitano l’identificazione. Si noti la rastremazione della successione dal mare (a destra) verso l’entroterra (a sinistra) (Reghellin, 2011).

7 – PROCEDURE DI ANALISI

7.1 – PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING

I campioni analizzati provengono dalla porzione superiore della carota PCS (conservata nel complesso Paolotti dell'Università di Padova) compresa tra 1.5 e 15.8 metri di profondità. Considerando un tasso medio di sedimentazione di circa 300cm/kyr, tale intervallo corrisponde ad un intervallo di circa 47,000 anni. Sono stati prelevati 145 campioni di sedimento ad intervalli di 10 cm; in questo modo si ottiene una risoluzione che permette di riconoscere eventi climatici ad una scala inferiore a quella dei cicli astronomici.

I campioni sono stati imbustati singolarmente e contrassegnati con la sigla CCR (carota Crosia) seguita da numeri progressivi da 501 (profondità -15.8 m) a 644 (profondità -1.5 m). Sono stati poi trasferiti al laboratorio di micropaleontologia del Dipartimento di Geoscienze, allo scopo di prelevare la parte sabbiosa da ciascuno di essi. Per prima cosa, da ogni campione sono stati prelevati circa 50 grammi di materiale, che sono stati a loro volta imbustati ed etichettati con la sigla e il numero originari. La parte restante resta archiviata per eventuali analisi future. Il materiale prelevato viene immerso in acqua tiepida per 16 ore per disgregare l'argilla compatta e successivamente passato alla fase di setacciatura, tramite un getto di acqua fredda e l'utilizzo di due setacci posti uno sull'altro: quello superiore, a maglie di 2 mm, serve a impedire al materiale di fuoriuscire; il secondo, a maglie di 63 μm , serve ad eliminare la frazione argillosa. I campioni vengono setacciati fino a quando le acque di lavaggio non risultano prive di torbidità. Per impedire contaminazioni tra un campione e l'altro, dopo ogni singolo lavaggio i setacci vengono lavati con acqua e sapone e puliti con uno spazzolino. Il setaccio a maglia più sottile viene inoltre immerso in una soluzione al blu di metilene per individuare eventuali particelle inquinanti residue.

Le frazioni sabbiose estratte da ogni campione vengono poste singolarmente in una ciotola di ceramica (contrassegnata con sigla e numero originari) con l'aiuto di un sottile getto di acqua ionizzata, cercando di ridurre al minimo la quantità d'acqua in ogni ciotola. Le ciotole vengono quindi trasferite in un forno a 50° C, dove rimangono per circa 12 ore, allo scopo di eliminare l'acqua residua. Infine ogni campione secco viene pesato con una bilancia con precisione di 10^{-4} grammi e imbustato in una bustina di plastica antistatica contrassegnata, oltre che da sigla e numero originari, dalla dicitura $f > 63\mu\text{m}$.

7.2 – IL PICKING

Il *picking* consiste nel prelievo di particolari foraminiferi da ogni campione. Per le analisi si è scelta la specie *Uvigerina peregrina*, un foraminifero bentonico infaunale (che vive cioè all'interno dei sedimenti del fondale). Il contenuto di ogni busta è stato versato su un piattino ed osservato allo stereomicroscopio in luce riflessa. Tramite un pennellino sottile inumidito in acqua deionizzata si sono prelevati, dove possibile, 10-12 esemplari, poi trasferiti in slide porta campione di plastica, opportunamente siglate e sigillate. Si è cercato di prelevare esemplari il più possibile esenti da incrostazioni sul guscio e materia organica all'interno. I campioni 506, 525, 526, 527, 540, 542, 543, 547, 549, 551, 552, 559, 562, 567, 568, 574, 578, 580, 581, 585, 588, 594, 595, 596, 598, 599, 602, 605, 608, 612, 613, 614, 615, 617, 623, 624, 625, 630 e 632 sono stati esclusi a causa della loro sterilità intrinseca o perché esauriti durante le precedenti analisi.

7.3 – ANALISI TRAMITE LO SPETTROMETRO DI MASSA

A questo punto gli esemplari vengono trasferiti in provette di vetro *exetainer* sigillate con tappo dotato di setto in gomma e opportunamente siglate. Si preparano poi i due standard di riferimento per le analisi: lo standard GR1, per il controllo della qualità; lo standard MAQ1 (Marmo di Carrara), calibrato con lo standard internazionale VPDB, per la quantificazione dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. Le provette con i campioni e gli standard vengono quindi posizionati nella scatola a griglia (*rack*), che viene poi inserita nello spettrometro.

Allo scopo di eliminare l'aria, che potrebbe interferire con l'analisi isotopica, in ogni provetta viene iniettato dell'elio tramite un ago in grado di perforare il setto in gomma. Successivamente si fa reagire il carbonato di ogni campione con acido ortofosforico (H_3PO_4), di purezza superiore al 99% e alla temperatura di 80°C , per trasformare la calcite in anidride carbonica e acqua. Tutto questo avviene tramite sistemi automatizzati (Duhr et al., 2008). La CO_2 prodotta viene trasferita quindi allo spettrometro di massa.

L'analisi isotopica è stata eseguita al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova tramite lo spettrometro IRMS (Isotope Radio Mass Spectrometer) Thermo Scientific Delta V Advantage, che opera in flusso continuo ed è dotato di periferica Gas Bench II.

8 – RISULTATI

8.1 – IL RECORD DELL'OSSIGENO

In figura 8.1 è riportata la curva dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ in funzione della profondità, con i valori più positivi a sinistra e i più negativi a destra. Il range di variazione complessivo è di 1.71‰, con il massimo assoluto di 3.76‰ a -7.6m e il minimo assoluto di 2.05‰ a -10.9m, con un valore medio di 2.93‰.

A prima vista si notano due andamenti principali. Nel primo, compreso tra le profondità di -15.8m e -8.9m, le oscillazioni avvengono attorno a una media di valori relativamente bassi, ed includono il minimo assoluto della curva ($\delta^{18}\text{O} = 2.05‰$). Si osservano quattro picchi "leggeri" di $\delta^{18}\text{O}$ pari a 2.19‰ (prof. -15.8m), 2.26‰ (prof. -13.0m), 2.05‰ (prof. -10.9m, minimo assoluto) e 2.19‰ (prof. -8.9m). I massimi relativi corrispondono a 3.21‰ (prof. -14.4m), 2.95‰ (prof. -12.1m e -11.5m) e 3.21‰ (-9.8m, -9.6m, -9.5m e -9.4m). Il range di variazione in questa prima parte della curva è di 1.16‰ e il valore medio è di 2.72‰. I passaggi dai valori minimi a quelli massimi sono abbastanza gradualmente, mentre gli alleggerimenti sono piuttosto bruschi. Ciò ricorda il profilo a dente di sega della LR04 Benthic Stack, che suggerisce una crescita lenta dei ghiacciai a fronte di un relativamente rapido disgelo. I valori di $\delta^{18}\text{O}$ sono tuttavia molto più leggeri rispetto a quelli della LR04 (che presenta minimi di 3.8‰ e massimi di 4.6‰). Infatti, mentre la LR04 rispecchia dinamiche oceaniche globali ed è stata realizzata a partire da dati dei fondali oceanici (dove l'effetto delle variazioni di temperatura è minimo), la carota PCS è costituita da sedimenti di mare poco profondo, vicino alla costa e inserito nel contesto del Mar Mediterraneo che, come abbiamo visto, possiede delle peculiarità dovute ad una grande variabilità di precipitazioni, temperatura, salinità e circolazione delle masse d'acqua. Valori così bassi possono essere quindi spiegati con una temperatura delle acque più alta (che inibisce il frazionamento isotopico) insieme ad apporti d'acque dolci dai fiumi e dalle piogge. Vediamo che i picchi positivi sono raggruppati, mentre quelli negativi sono isolati. In particolare, il $\delta^{18}\text{O}$ si assesta intorno a 3.01‰ tra -14.6m e -13.9m, intorno a 2.9 tra -12.1m e -11.1m, e resta stabile a 3.21‰ tra -9.8m e -9.4m. In base alle misurazioni del $\delta^{18}\text{O}$ effettuate nell'attuale Mediterraneo orientale, riportanti valori compresi tra 1.8‰ e 2.2‰, valori intorno a 2‰ possono essere considerati come risultato di fasi interglaciali (Verina-Grazzini *et al.*, 1986).

Tra la prima e la seconda parte della curva osserviamo un tratto, compreso tra -8.8m e -6.9m, caratterizzato da una forte oscillazione che porta dal valore

leggero di 2.19‰ (-8.9m) al massimo assoluto della curva di $\delta^{18}\text{O}$ pari 3.76‰ (-7.6m), con una variazione netta di 1.57‰ (la maggiore riscontrata nella curva) e un valore medio di 2.96‰. Questo improvviso appesantimento non sembra casuale, dato che successivamente il $\delta^{18}\text{O}$ varia attorno a valori decisamente più alti rispetto alla prima parte della curva. Tra -7.7m e -7.2m il $\delta^{18}\text{O}$ staziona intorno a valori di 3.54‰ per poi scendere bruscamente a 2.58‰ a -7.0m.

La seconda parte della curva, tra -6.8m e -1.5m, mostra oscillazioni più fitte ed intorno a valori più pesanti rispetto alla prima, con un valore medio di 3.24‰ e un range di variazione di 0.65‰. I valori di $\delta^{18}\text{O}$ mostrano una marcata discontinuità, soprattutto tra -6.8m e -3.7m, dove minimi e massimi relativi si alternano uno dopo l'altro. In questo intervallo osserviamo due massimi principali di $\delta^{18}\text{O}$ pari a 3.58‰ (-5.6m) e a 3.64‰ (-3.7m). I due minimi principali si collocano tra i due massimi, a -5.2m e -3.8m e presentano lo stesso valore di 2.99‰; tra di essi vi è una fase articolata di appesantimento fino al valore di 3.47‰ (-3.9m). Si noti come da questo massimo relativo si passi improvvisamente al minimo relativo di 2.99‰ posto a -3.8m e poi al valore di 3.64‰ a -3.7m. Quest'ultima variazione è piuttosto anomala se confrontata col normale profilo a dente di sega, in cui l'appesantimento è più graduale. Altrettanto anomalo è il successivo alleggerimento che avviene tra -3.2m e -2.3m, in cui i valori di $\delta^{18}\text{O}$ passano rispettivamente da 3.53‰ a 3.16‰. Segue una breve fase di appesantimento fino al valore di 3.28‰ (-2.1m), dopodiché la curva riprende a scendere gradualmente fino al valore di 2.89‰ a -1.5m. Complessivamente, tra -3.2m e -1.5m, si osserva un alleggerimento piuttosto graduale da 3.53‰ a 2.89‰ (range di 0.64‰).

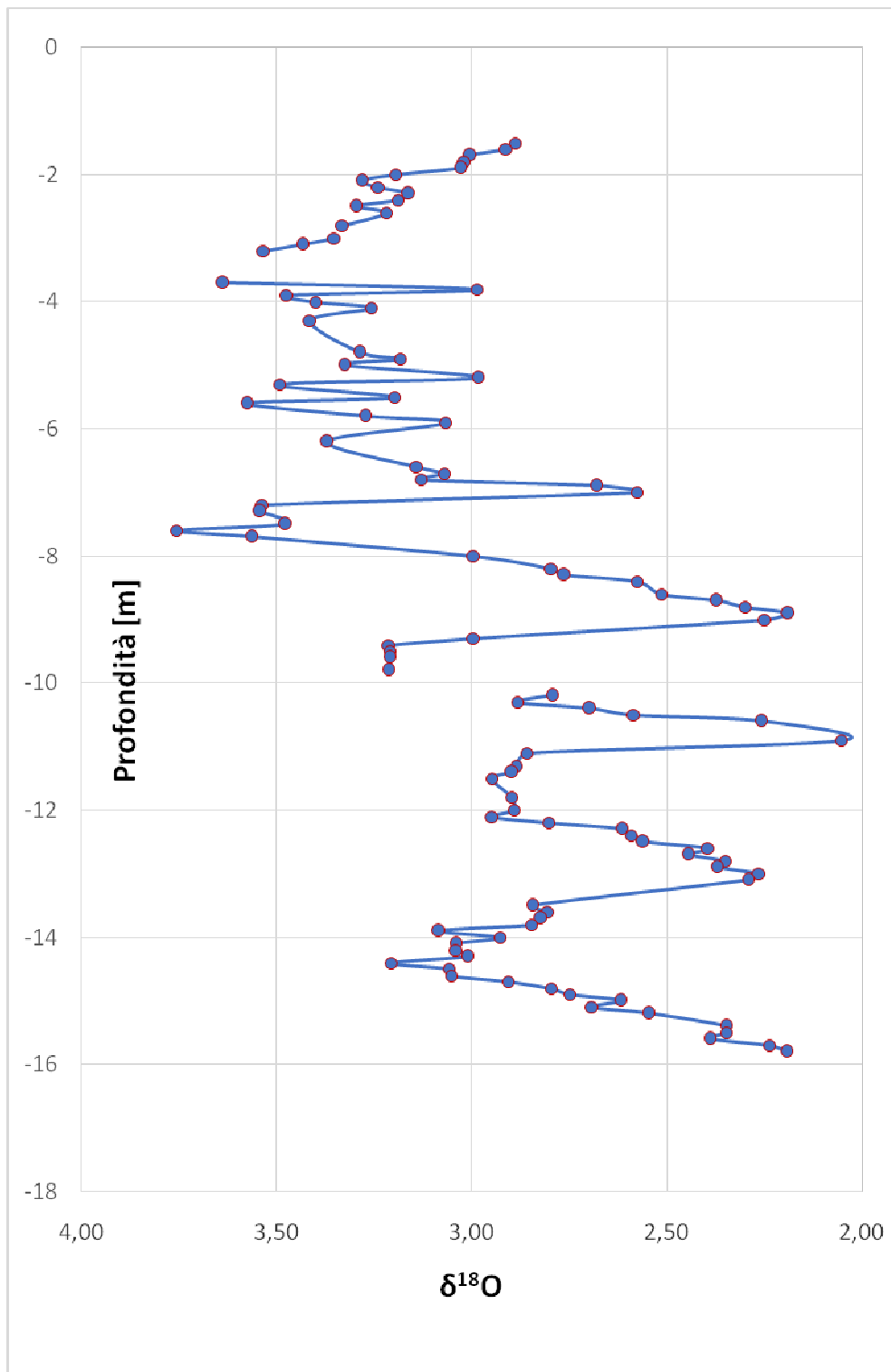


Fig 8.1 – Il record del $\delta^{18}\text{O}$.

Ipotizzando un tasso di sedimentazione costante a ca. 30 cm/kyr (Reghellin, 2011), l'intervallo studiato coprirebbe un intervallo di tempo di circa 47 kyr e si collocherebbe alla transizione fra il massimo interglaciale del MIS 25 e il severo glaciale MIS 24/22 (Abdubali, 2020). Quelli osservati nel nostro record sono quindi cicli suborbitali, o sub-milankoviani, ben documentati nei record isotopici del Mediterraneo (e.g., Capraro et al., 2017; Lourens, 2004; Konijnendijk et al., 2015). Due le fasi principali: la prima, della durata di circa 23,000 anni, con valori di $\delta^{18}\text{O}$ oscillanti attorno a 2.72‰ e con cicli di circa 6,300 anni; la seconda di circa 18,000 anni, con valori di $\delta^{18}\text{O}$ oscillanti attorno a 3.24 e cicli 300-900 anni circa, che si conclude con un graduale alleggerimento da 3.53‰ (-3.2m) a 2.89‰ (-1.5m), avvenuto in circa 5,600 anni. Tra le due fasi vi è una transizione, della durata di circa 6,000 anni, contrassegnata da un netto appesantimento seguito da un breve ritorno a valori leggeri.

8.2 – IL RECORD DEL CARBONIO

In figura 8.2 è riportata la curva dei dati del $\delta^{13}\text{C}$, con i valori più bassi a sinistra e i più alti a destra. Vediamo che le oscillazioni sono molto fitte e anche qui possiamo notare due parti caratterizzate da andamenti sensibilmente diversi.

Da -15.8m a circa -10.0m registriamo un valore medio di -0.73‰ e le oscillazioni sono molto forti, con 3 valori di $\delta^{13}\text{C}$ massimi di -0.55‰ (-15.7m), -0.28‰ (-14.0m, massimo assoluto) e -0.32‰ (-11.8m). Tra i primi due intercorre un intervallo di circa 5,300 anni, tra il secondo e il terzo di circa 7,300 anni. I primi due sono isolati, il terzo è seguito da valori di $\delta^{13}\text{C}$ pari a -0.36‰ e -0.33‰. Il minimo assoluto della curva vale -1.3‰ (-15.1m) e si trova tra i primi due massimi. Tra il secondo e il terzo massimo troviamo un valore minimo pari a -1.07‰ (-12.8m). Si vede inoltre che la curva cresce e decresce quasi per ogni coppia di valori.

Da -9.8m a -1.5m le fluttuazioni si fanno meno ampie e più fitte, con un valore medio di -0.88‰. Dopo un marcato alleggerimento fino a -1.16‰ (-9.5m) c'è un brusco appesantimento a -0.65‰ (-9.3m). Segue un minimo di -0.90‰ (-8.9m), un massimo di -0.72‰ (-8.2m), un minimo di -0.98‰ (-7.7m) e un nuovo improvviso massimo pari a -0.64‰ (-7.6m). Da qui fino a -3.8m i massimi calano progressivamente fino a -0.67‰, mentre i minimi si assestano intorno a -1.02‰, con l'eccezione di un lieve picco di -1.14‰ (-4.1m).

Da -3.2m a -1.5m la tendenza riprende leggermente a salire: da un minimo di -1.00‰ (-3.2m) si passa immediatamente ad un valore di -0.66‰ (-3.1m). Tra questo massimo e il successivo a -1.5m, i valori si assestano attorno a un valore

di -0.85%. La durata dell'oscillazione tra i due massimi è di circa 5,300 anni. Non possiamo sapere però se l'ultimo valore sia effettivamente un massimo relativo, perché costituisce un estremo della curva.

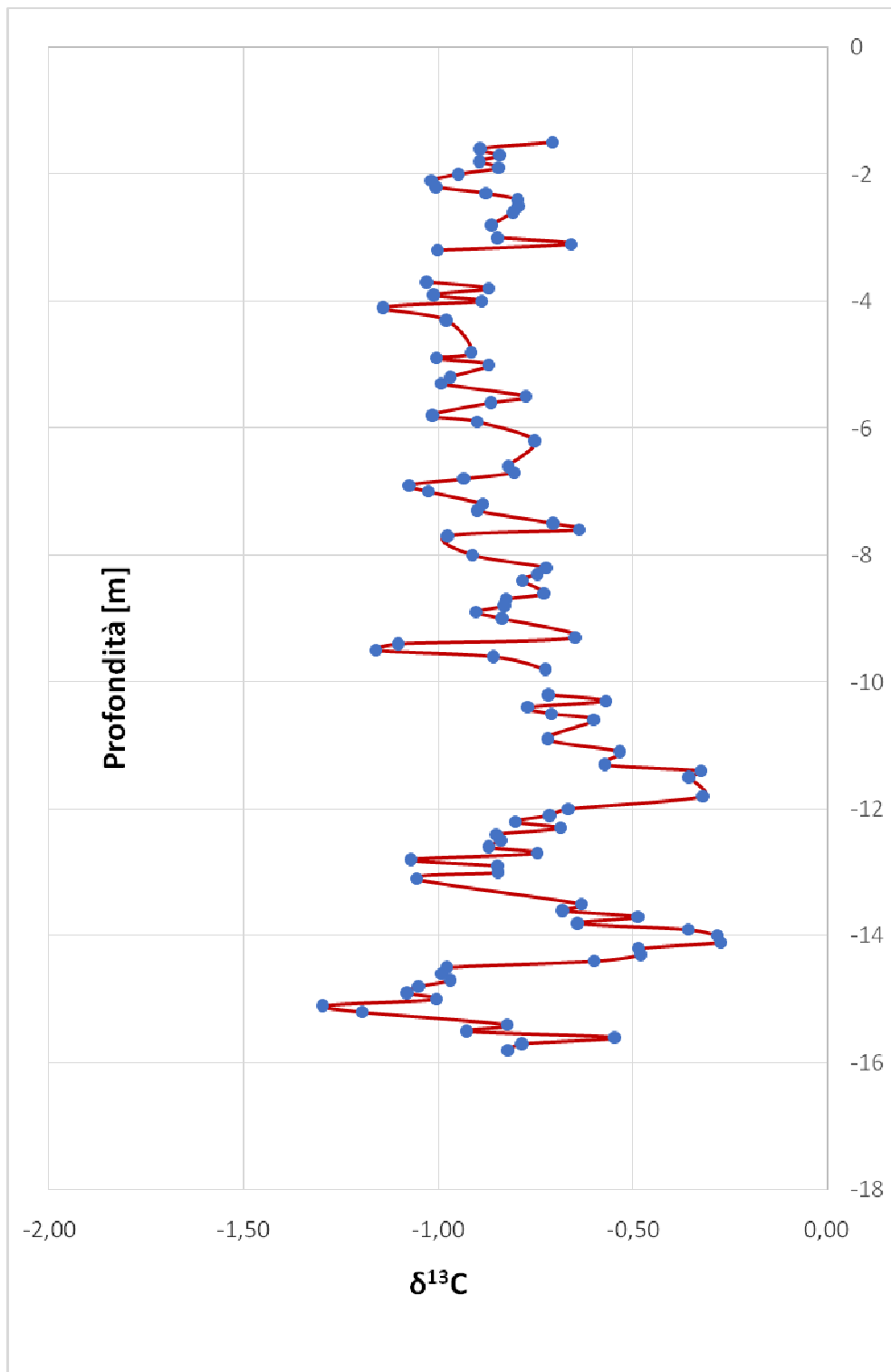


Fig. 8.2 – Il record del $\delta^{13}\text{C}$.

In sintesi, possiamo dire che nell'intervallo compreso tra -15,8m e -9.5m, corrispondente a circa 21,000 anni, ci sono tre oscillazioni molto ampie (range massimo di 1.02‰) che sembrano aumentare di durata da circa 4,800 anni a circa 6,600 anni. Successivamente, nell'intervallo compreso tra -9.4m a -3.2m, corrispondente a circa 21,000 anni, le oscillazioni si fanno più fitte (con cicli che si accorciano fino a circa 6-700 anni) e il range di variazione diminuisce progressivamente fino a 0.16‰, con valori minimi che salgono lentamente e valori massimi che decrescono rapidamente. Da -3.1m a -1.5m, i valori massimi aumentano, le oscillazioni si fanno meno fitte e il range di variazione aumenta a 0.36‰. Quest'ultimo evento corrisponde ad un intervallo temporale di circa 5,000 anni.

8.3 - IL RECORD DELL'OSSIGENO E DEL CARBONIO: CONCLUSIONI

Confrontando le curve del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ (fig. 8.3) si nota il fatto che entrambe rappresentano due fasi principali distinte. Nella prima il $\delta^{18}\text{O}$ mostra ampie variazioni attorno a valori leggeri, mentre il $\delta^{13}\text{C}$ mostra ampie variazioni attorno a valori pesanti. Nella seconda, entrambe le curve diminuiscono di ampiezza e le oscillazioni si fanno più fitte attorno a valori leggermente più pesanti per il $\delta^{18}\text{O}$ e più leggeri per il $\delta^{13}\text{C}$. Nella parte finale della successione (tra -3.2m e -1.5m) l'andamento non è più parallelo; si nota comunque una lieve tendenza ad una diminuzione del $\delta^{18}\text{O}$ e un aumento del $\delta^{13}\text{C}$.

L'andamento generale è simile, con la curva del carbonio che anticipa quella dell'ossigeno di circa 3,300 anni. Andando nel dettaglio invece, i valori massimi del $\delta^{13}\text{C}$ anticipano i valori minimi del $\delta^{18}\text{O}$ di circa 700-1,000 anni.

L'ipotesi iniziale, che la successione studiata rappresenti la transizione da condizioni relativamente temperate e umide, tipicamente interglaciali, a condizioni di maggiore aridità (pleniglaciali), è coerente con la marcata variabilità climatica e oceanografica che caratterizza questa fase. La prima parte della transizione (durata 25,500 anni circa) è caratterizzata da una forte instabilità, con variazioni molto ampie e a bassa frequenza. La seconda parte (di circa 15,000 anni) è caratterizzata da una maggiore stabilità, con fluttuazioni meno marcate ma più frequenti.

Comprendere le dinamiche del $\delta^{13}\text{C}$ in un contesto marino-marginale come quello in esame è tutt'altro che semplice. E' tuttavia rimarchevole la coerenza osservabile nella parte più bassa dell'intervallo studiato, dove picchi molto marcati nella curva del $\delta^{13}\text{C}$ (eventi di appesantimento) precedono fasi di forte alleggerimento del $\delta^{18}\text{O}$. Questa coerenza si può spiegare in termini di

circolazione, immaginando che durante gli episodi di freddo più marcato ($\delta^{18}\text{O}$ “pesante”) il rimescolamento della colonna d’acqua – soprattutto nelle aree costiere – fosse estremamente pervasivo, con omogeneizzazione del segnale isotopico in senso verticale. In questi periodi, la copertura vegetale è ridotta e l’erosione dei suoli accelerata, con trasporto massivo di polveri e nutrienti da terra a mare. Di conseguenza, la produttività superficiale sarebbe incrementata e con essa i valori del $\delta^{13}\text{C}$. Al contrario, lo sviluppo di fasi più piovose andrebbe ad “alleggerire” i valori del $\delta^{18}\text{O}$ e a diminuire il rimescolamento della colonna d’acqua (maggiore stratificazione), favorendo lo sviluppo di un gradiente di profondità e, di conseguenza, il ritorno a valori del $\delta^{13}\text{C}$ più “leggeri” al fondo, indipendentemente dalle dinamiche di produttività entro la zona fotica.

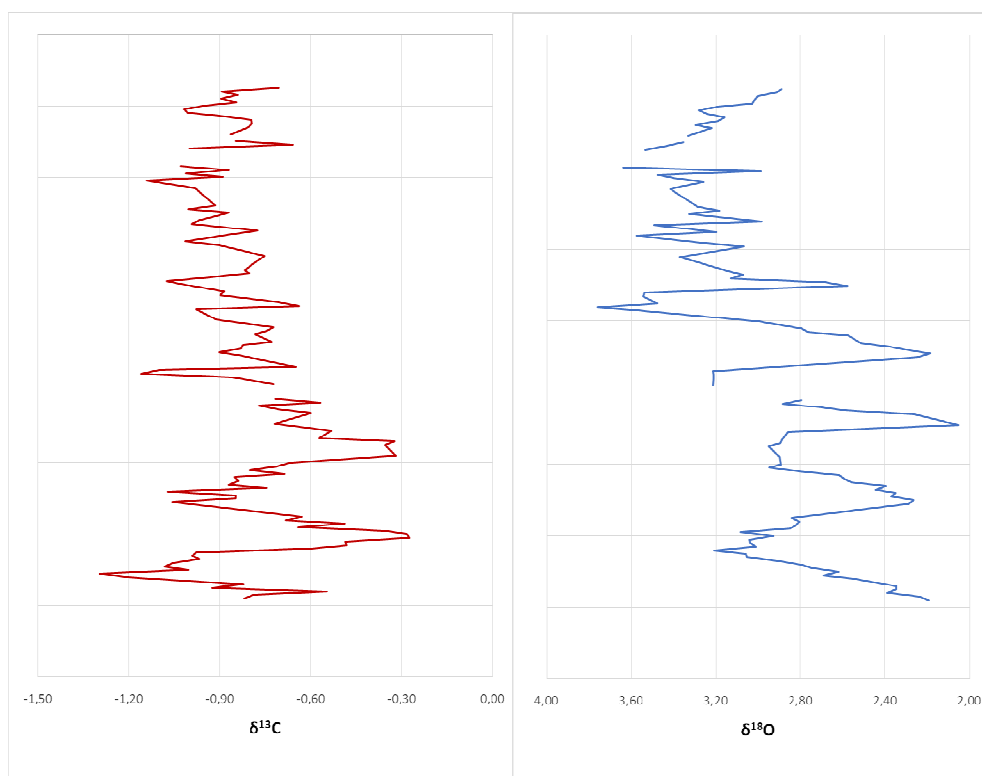


Fig. 8.3 – Le curve del $\delta^{13}\text{C}$ e del $\delta^{18}\text{O}$: si noti l’andamento in generale coerente, con i picchi “positivi” di $\delta^{13}\text{C}$ che precedono di poco i picchi “negativi” di $\delta^{18}\text{O}$.

9 – CONFRONTO CON I DATI PRECEDENTI

Nelle precedenti analisi (Chiesa, 2021) gli esemplari di *Uvigerina peregrina* provenienti dai nostri stessi campioni sono stati divisi in tre gruppi separati (RUN) e inviati individualmente, in momenti distinti, allo spettrometro di massa.

Nel primo RUN si è verificato un malfunzionamento nell'estrazione della CO₂, poiché il trattamento con acido ortofosforico è avvenuto a temperatura ambiente (circa 20° C) invece che ai previsti 80° C. Malgrado il tentativo di correggere l'errore "a tavolino" utilizzando il dato degli standard di controllo mescolati ai campioni, il risultato è stato giudicato inaffidabile. In figura 9.1 sono rappresentate la curva del $\delta^{18}\text{O}$ relativa ai nostri dati (in nero) e la curva con i dati "viziati" e corretti (in rosso). Risulta evidente come quest'ultima sia grossomodo parallela alla prima e spostata verso valori di $\delta^{18}\text{O}$ più bassi, con uno scarto medio tra i rispettivi dati di 0.37‰. Si può supporre che il trattamento a temperature più basse non abbia permesso di estrarre tutta la CO₂ dai gusci di *Uvigerina peregrina* e che durante la dissoluzione acida sia avvenuto un frazionamento a favore degli isotopi leggeri. E' tuttavia interessante notare come l'offset fra le due serie non sia costante, a testimoniare che la correzione effettuata tenendo conto degli standard di controllo non è probabilmente una procedura efficiente in casi critici come quello in esame.

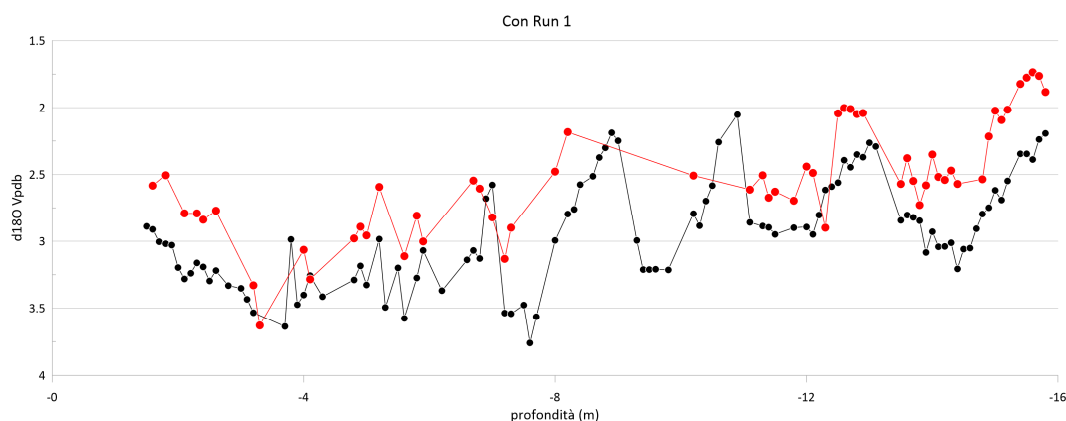


Fig. 9.1 – La curva del $\delta^{18}\text{O}$ relativa alle nostre analisi (in nero) e quella relativa ai campioni trattati con acido ortofosforico a temperatura ambiente (in rosso).

Nel secondo RUN, alcune delle provette sono state inquinate dall'ingresso di aria atmosferica. In figura 9.2 sono rappresentate la curva relativa ai nostri dati (in nero) e la curva con i dati "viziati" e ancora corretti per mezzo degli standard di controllo (in rosso). In questo caso le curve sono molto più vicine, con uno scarto medio di 0.04‰; in particolare, i dati corrispondenti all'intervallo tra -11m e -8.5m sono praticamente sovrapponibili. Nella parte sinistra i dati viziati presentano valori più positivi dei nostri (scarto massimo di 0.56‰ a -3.8m), mentre nella parte destra presentano invece valori minori (scarto massimo di 0.24‰ a -12.4m). In questo caso, tenuto conto dell'innata incapacità dello strumento a ripetere esattamente il dato in occasione di misure successive (a causa del variare delle condizioni ambientali, della quantità di materiale utilizzato, etc.), è possibile concludere che il recupero "a tavolino" dei valori alterati a causa dell'ingresso di aria è stato soddisfacente.

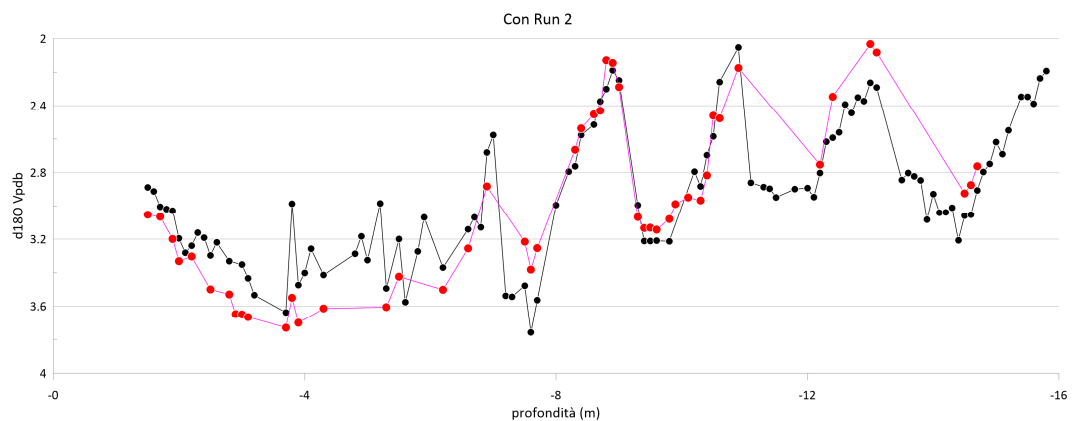


Fig. 9.2 – La curva del $\delta^{18}\text{O}$ relativa alle nostre analisi (in nero) e quella relativa ai campioni in cui c'è stato ingresso di aria atmosferica (in rosso).

Il terzo RUN non ha presentato problemi di malfunzionamento dello spettrometro di massa, e i dati sono da considerare privi di vizi significativi. In figura 9.3 sono rappresentate le curve in esame, con in nero le nostre e in rosso quelle relative alle analisi precedenti. Possiamo notare che le due curve sono piuttosto vicine, con uno scarto medio di 0.27‰. Confrontando i valori corrispondenti a punti di profondità adiacenti, lo scarto massimo è di 0,54‰ tra -

13.5m e -13.4m. In linea di massima, le due curve si completano a vicenda; ciò suggerisce che lo spettrometro di massa abbia operato nelle stesse condizioni in entrambe le analisi.

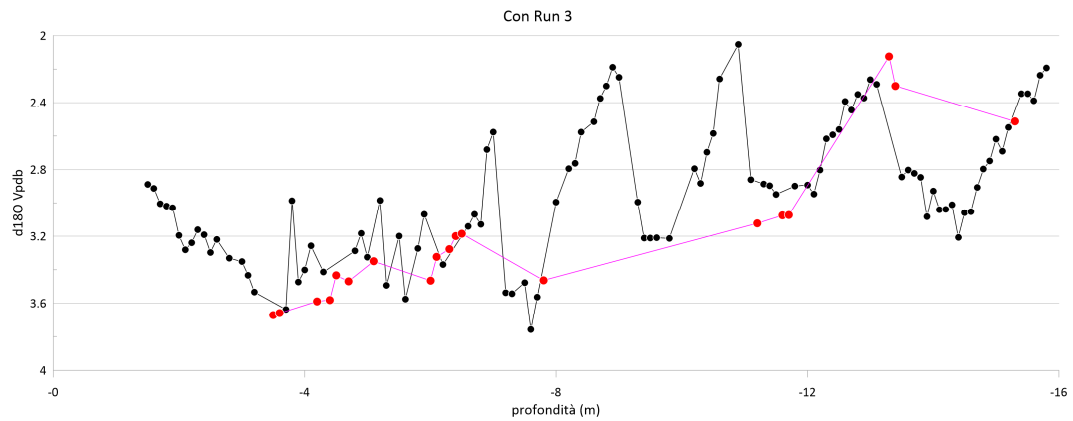


Fig. 9.3 – La curva del $\delta^{18}\text{O}$ relativa alle nostre analisi (in nero) e quella relativa alle analisi precedenti avvenute senza problemi apparenti di malfunzionamento dello spettrometro (in rosso).

10 - CONCLUSIONI

Le analisi da me condotte hanno confermato che la parte sommitale della carota PCS, raccolta a Crosia (CS), copre la transizione da un massimo interglaciale (MIS 25 secondo il modello di età di Abdubali, 2020) ad un massimo glaciale. L'intervallo è caratterizzato da una marcata instabilità climatica e oceanografica, come evidenziato dalle curve degli isotopi stabili di ossigeno e carbonio. Tale variabilità mostra una frequenza a scala millenaria, che ben si compara con le oscillazioni a scala sub-milankoviana osservate durante l'ultimo ciclo interglaciale-glaciale (MIS 5-MIS 2). I risultati raccolti hanno permesso di ottenere una curva isotopica continua e affidabile, che va a sostituire la successione precedentemente ricostruita da Chiesa (2021), sfortunatamente funestata da problemi in fase di analisi per malfunzionamenti dello strumento.

BIBLIOGRAFIA

ABDUBALI, 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.

BIANCHI, D., ZAVARATELLI, 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*, 235, 265-287.

CAPRARO, L., FERRETTI, P., MACRÌ, P., SCARPONI, D., TATEO, F., FORNACIARI, E., BELLINI, G., DALAN, G., 2017. *The valle di Manche section (Calabria, southern Italy): a high-resolution record of the early-middle Pleistocene transition (MIS 21-MIS 19) in the central mediterranean*. *Quat. Sci. Rev.*, 165, 31-48.

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.

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*, 17(2/1), 151-163.

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

BOSELLINI, A., 2005. *Storia geologica di Italia. Gli ultimi 200 milioni di anni*, 66.

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*, 6, 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*, 8, 169-198.

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

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

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, 519-538.

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. 97, 1106-1121.

CRAIG, H., 1957. *The natural distribution of radiocarbon and the exchange times of CO₂ between atmosphere and sea*. Tellus, 9, 1-17.

CRAIG, H., GOEDON, 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, 9-130.

DANSGAARD, W., 1964. *Stables isotopes in precipitation*. Tellus 16, 436-468.

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

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

EMILIANI, C., 1966. *Paleotemperature analysis of the Carribean Cores P6304-8 and P6304-9 and a generalised temperature curve for the last 425,000 years*. Journal of Geology, 74, 109-126.

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

EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1953. *Revised carbonate-water isotopic temperature scale*. Geological Society of America Bulletin 64, 1315-1326.

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

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

GAT, J.R., 1996. *Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 24, 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, 17.
- 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., 59, 59-74.
- HAYS, J.D., IMBRIE, J. & SHACKLETON, N.J., 1976. *Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the ice ages*. Science, 194, 1121-1132.
- HILGEN, F.J., 1991B. *Extension of the astronomically calibrated (polarity) time scale to the Miocen/Pliocene boundary*. Earth and Planetary Science Letters, 107, 349-368.
- HOEFS, J., 1997. *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlin, 1-201.
- HORIBE, S. & OBA, T., 1972. *Temperature scales of aragonite-water and white calcite-water systems*. Fossils, 23, 69-79.
- KENNET, J.P., 1982. *Marine geology*. Prentice-Hall, 813.
- KROOPNICK, P., WEISS, R.F. & CRAIG, H., 1972. *Total CO₂, ¹³C, dissolved oxygen-¹⁸O at GEOSECS II in the north Atlantic*. Earth and Planetary Science Letters, 16, 103-110.
- LISIECKI, L.E. & RAIMO, M.E., 2005. *A Plio-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records*. Paleoceanography, 20, doi:10.1029/2004PA001071.
- 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 $\delta^{18}\text{O}$, tephra, calcareous nannofossil and geomagnetic reversal chronologies of the past 1.1 Myr*. Paleoceanography, 19, PA3010, doi: 10.1029/2003PA000997.
- LOURENS, L.J., HILGEN, F.J., GUDJONSSON, L. & ZACHARIASSE, W.J., 1992. *Late Pliocene to early Pleistocene astronomically-forced sea surface productivity and temperature variations in the Mediterranean*. Marine Micropaleontology, 19, 49-78.

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

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

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, 133, 633.

OGNIBEN, L., 1962. *Le argille scagliose ed I sediment messiniani a sinistra del Trionto (Rossano, Cosenza)*. *Geologica Romana*, 1, 255-282.

POLETTI, S., 2021. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze della Natura, Università di Padova.

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*, 25, 3113-3137.

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*, 4, 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 of the Earth system*. *Earth and Planetary Science Letters*, 234, 299-315.

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

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

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

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

SEFALLA, 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*, 215, 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, 401-427.

SHACKLETON, N. J., 1987. *Oxygen isotopes, ice volume and sea level*. *Quaternary Science-Reviews*, 6, 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*, 4, 1-6.

SHACKLETON, N. J., HALL, M. A., LINE, J. & GANG, S., 1983. *Carbon isotope data in core V19-30 confirm reduced carbon dioxide concentration of the ice age atmosphere*. *Nature*, 306, 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*, 3, 39-55.

SHACKLETON, N. J. & OPDYKE, N. D., 1976. *Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific core V28-289, late Pliocene to latest Pleistocene*. *Geological Society of America, Memoir*, 145, 449-464.

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

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

TIEDEMANN, R., SARNTHEIN, M., SHACKLETON, N. J., 1994. *Astronomic timescale for the Pliocene Atlantic $\delta^{18}O$ and dust flux records of Ocean Drilling Program Site 659*. *Paleoceanography*, 9, 619-638.

KONJINENDIJK, T. Y. M., ZIEGLER, M., LOURENS L. J., 2015. *On the timing and forcing mechanisms of late Pleistocene glacial terminations: Insights from a new high-resolution benthic stable isotope record of the eastern Mediterranean*. *Quat. Sci. Rev.*, 129, 308-320.

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

VAN DIJK, J.P., 1992. *Late Neogene fore-arc basin evolution in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); tectonic sequence stratigraphy and dynamic geohistory. With special reference to the geology of Central Calabrian*. *Geologica Ultraiectina*, 92, 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, 3, 267-280.

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

VAN DIJK, J. P. & 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*, 39, 207-246.

VAN OS, B.J.H., LOURENS L.J., HILGEN, F.J., DE LANGLE, G.J. & BEAUFORT, L., 1994. *The Formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean; Diagenesis, dilution and productivity*. *Palaeoceanography*, 9, 601-617.

VERGNAUD-GRAZZINI, C., RYAN, W. B. F. & CITA, M. B., 1977. *Stable isotopic fractionation, climate change and episodic stagnation in the eastern Mediterranean during the late Quaternary*. *Marine Micropaleontology*, 2, 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*, 36, 175-188.

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

VOLKT, 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 Variation, Archean to Present. American Geophysical Union, 99-110.

WANG, P., TIAN, J., LOURENS, L. J., 2010. *Obscuring of long eccentricity cyclicality in Pleistocene oceanic carbon isotope records*. Earth and Planetary Science Letters, Fig.1, 320.

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