



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Geoscienze

Direttore Dott.ssa Cristina Stefani

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA ED
ISOTOPICA DEL MIS 21 E AL LIMITE
BRUNHES-MATUYAMA (MIS 19) NELLA
SEZIONE DI VALLE DI MANCHE (CALABRIA)**

Relatore: Dott. Luca Capraro

Correlatore: Dott.ssa Patrizia Ferretti, CNR di Venezia

Laureando: Enrico Ninello

Matricola: 1103922

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

INDICE

ABSTRACT	pag. 7
1. INTRODUZIONE	pag. 9
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO	
2.1. IL BACINO DI CROTONE	pag. 13
2.2. LA SUCCESSIONE DI SAN MAURO MARCHESATO	pag. 15
2.3. LA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE	pag. 18
PRIMA PARTE: CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA ED ISOTOPICA DEL MIS 21	
3. I FORAMINIFERI, GENERALITÀ E IMPORTANZA	pag. 23
3.1. I FORAMINIFERI BENTONICI	pag. 24
3.2. UVIGERINA PEREGRINA	pag. 26
4. ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO E DEL CARBONIO NEI FORAMINIFERI	
4.1. GLI ISOTOPI	pag. 29
4.2. ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO E LORO UTILIZZO	pag. 30
4.3. ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO E LORO UTILIZZO	pag. 32
5. MIS 21	pag. 37
6. METODI DI INDAGINE: STRUMENTAZIONI, MATERIALI E METODI	pag. 41
6.1. RACCOLTA E PREPARAZIONE PER LO STUDIO ISOTOPICO	pag. 42
6.2. PICKING	pag. 43
6.3. PREPARAZIONE PER LE ANALISI ISOTOPICHE	pag. 45
6.4. SPETTROMETRO DI MASSA DELTA V ADVANTAGE	pag. 48
7. RISULTATI	
7.1. RICOSTRUZIONE PALEOCLIMATICA E PALEOAMBIENTALE	pag. 53
7.2. $\delta^{18}\text{O}$ UVIGERINA PEREGRINA	pag. 54
SECONDA PARTE: PROBLEMATICHE RELATIVE AL LIMITE BRUNHES-MATUYAMA NEL MIS 19	
8. IL CAMPO MAGNETICO TERRESTRE	pag. 57
9. PALEOMAGNETISMO E INVERSIONI DI CAMPO	pag. 61
9.1. BRUNHES-MATUYAMA: IMPORTANZA E PROBLEMATICHE	pag. 65
9.2. BRUNHES-MATUYAMA A VALLE DI MANCHE	pag. 66
10. METODI DI INDAGINE: STRUMENTI E MATERIALI	pag. 71

10.1.PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	pag. 71
10.2. LA DIFFRAZIONE DA POLVERI	pag. 72
11. RISULTATI	pag. 75
12. BERILLIO 10: POSSIBILI LEGAMI CON LE INVERSIONI DI CAMPO MAGNETICO TERRESTRE	pag. 79
13. METODI DI INDAGINE: STRUMENTI E MATERIALI	pag. 83
14. RISULTATI	pag. 87
15. CONCLUSIONI	pag. 93
TABELLE	pag. 95
DIFFRATTOGRAMMI	pag. 98
BIBLIOGRAFIA	pag. 105
RINGRAZIAMENTI	

ABSTRACT

Aims of this Thesis are the stable oxygen and carbon isotope analysis of the foraminifer tests of the benthic species *Uvigerina peregrina* collected from the MIS 21 sediments of the Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy), as well as addressing critical issues concerning the positioning of the Matuyama-Brunhes (M-B) paleomagnetic reversal (MIS 19) based on XRD and ^{10}Be analyses.

Geochemical analyses were performed at a 10-cm resolution, which confirmed the trend shown by previous low-resolution investigations and improved the available dataset. X-ray diffraction analyses and the ^{10}Be data suggest that the stratigraphic position of the M-B reversal revealed by conventional paleomagnetic studies (mid-MIS 19) should be confirmed.

1.INTRODUZIONE

Uno dei periodi della storia climatica più studiati è senza dubbio il Pleistocene Medio-Inferiore, conosciuto anche come “*Middle Pleistocene climate transition*”, che è compreso in un intervallo di tempo che va da circa 1,2 a circa 0,6 Ma. Dagli anni '70 questo periodo è stato oggetto di discussione a causa di profondi cambiamenti dal punto di vista della ciclicità del clima terrestre che lo caratterizzano. Mentre la prima parte del Pleistocene è stata caratterizzata dalla dominanza del parametro orbitale dell'obliquità (41 kyr), durante la fase di transizione si è gradualmente passati a cicli di 100 kyr, periodicità corrispondente all'eccentricità dell'orbita terrestre attorno al Sole. Questa variazione di periodicità è stata accompagnata da un'intensificazione dei cicli glaciali-interglaciali, con conseguente aumento del volume dei ghiacci; i cicli glaciali-interglaciali sono inoltre caratterizzati da una lenta crescita delle calotte durante la fase anaglaciale, e un veloce scioglimento durante la fase di deglaciazione. Durante questo periodo vi è stato un raffreddamento generale delle acque superficiali registrato soprattutto nell'Atlantico settentrionale e nelle zone tropicali di *upwelling* e un'intensificazione dei monsoni (Clark et al., 2006) con conseguenze importanti sul biota (Head, 2005).

La Calabria ionica e più precisamente il Bacino di Crotona hanno ben registrato questa fase di transizione tra il Pleistocene Inferiore e Medio. Tale bacino è stato interessato da un'intensa attività tettonica plio-pleistocenica che ha portato al suo sollevamento in tempi recenti e grazie al quale si può osservare un ampio intervallo della transizione grazie ad affioramenti che rappresentano successioni continue e accessibili in terraferma.

Nella sezione di Valle di Manche (San Mauro Marchesato), vi è rappresentata una successione stratigrafica formata da cicli trasgressivo-regressivi costituiti da sedimenti silicoclastici depositi in un contesto di tettonica attiva (Capraro et al., 2014). La stratigrafia è caratterizzata da un alto tasso di sedimentazione e da un'abbondanza di facies emipelagiche che permettono di correlare dati che provengono dalla biostratigrafia, dalla magnetostratigrafia e dall'analisi degli

isotopi stabili dell'ossigeno (Capraro et al., 2014). Tale sezione è inoltre candidata ad ospitare il Global Boundary Stratotype Section and Point (GSSP) del Piano Ioniano, corrispondente alla base del Pleistocene medio grazie alla sua eccellente documentazione (Capraro et al., 2016). Vi è ampio accordo nel definire tale GSSP in corrispondenza dell'inversione di polarità del campo magnetico terrestre (Brunhes-Matuyama) avvenuta circa 0.78 Ma all'interno del MIS (Marine Isotope Stage) 19 (Richmond, 1996; Head et al., 2008).

Lo svolgimento di questa tesi prevede una maggior conoscenza della sezione di Valle di Manche e più precisamente del Marine Isotope Stage 21 attraverso la caratterizzazione geochemica e isotopica (isotopi stabili dell'ossigeno) di una specie di foraminiferi bentonici (*Uvigerina peregrina*).

Inoltre un'altra parte della tesi è dedicata alle problematiche relative al posizionamento del limite Brunhes-Matuyama attraverso lo studio di alcuni campioni prelevati nella sezione di Valle di Manche e successivamente ridotti alle polveri per l'identificazione e l'analisi quantitativa delle fasi. Viene anche studiata la possibilità di utilizzare il Berillio 10 come proxy del proxy per la localizzazione dell'inversione del campo magnetico terrestre, e quindi, nel nostro caso, del limite Brunhes-Matuyama.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO

2.1 IL BACINO DI CROTONE

Il Bacino di Crotona è situato nella Calabria Ionica settentrionale e si è formato nel corso del Miocene medio (ca. 15 Ma). Esso è considerato un bacino sedimentario di retroarco, facente parte del “*Calabrian accretionary wedge*”, ed è delimitato da due sistemi di faglie oblique sinistrorse di direzione NW-SE: la Rossano- San Nicola *shear zone* a nord e la Petilia-Sosti *shear zone* a sud.

Il Bacino di Crotona (Fig. 1) consiste in una serie di *half-graben* che ospitano una successione stratigrafica molto spessa (ca. 3000 m) e continua che va dal tardo Miocene al Pleistocene depositatasi grazie all'alto tasso di subsidenza. Il suo recente sollevamento risulta in una serie di facies che vanno dalle argille marnose di *offshore* alle ghiaie di ambiente fluviale. Tale bacino è considerato il risultato di un'alternanza di meccanismi di tipo distensivo e compressivo avvenuti rispettivamente durante il Pliocene medio-superiore e il Pleistocene inferiore (Van Dijk, 1992, 1993; Van Dijk e Okkes, 1991; Scheepers, 1994; Van Dijk e Scheepers, 1995). In linea generale la tettonica è stata quindi caratterizzata da una fase di rilascio tensionale (“*stress release*”) con rottura dello *slab* in subduzione seguita da una fase di sollevamento generalizzato per assestamento isostatico.

Dal punto di vista stratigrafico, Roda (1964) individuò per primo una suddivisione del bacino in tre macro sequenze tettonico sedimentarie separate da discontinuità che rappresenterebbero ciascuna un evento di deformazione e riorganizzazione del bacino (Fig. 2). Tali sequenze sono così suddivise: la prima dal Serravaliano al Messiniano inferiore (Miocene), la seconda dal tardo Messiniano (Miocene) al Pliocene medio, la terza dal Pliocene medio al Pleistocene. In quest'ultima sequenza si colloca l'area di studio che comprende l'Argilla Marnosa di Cutro (AC) alla base e la Molassa di San Mauro (MSM) al tetto. Queste unità rappresentano le

unità marine che anticipano il sollevamento del bacino e vanno a costituire la sezione di Valle di Manche.

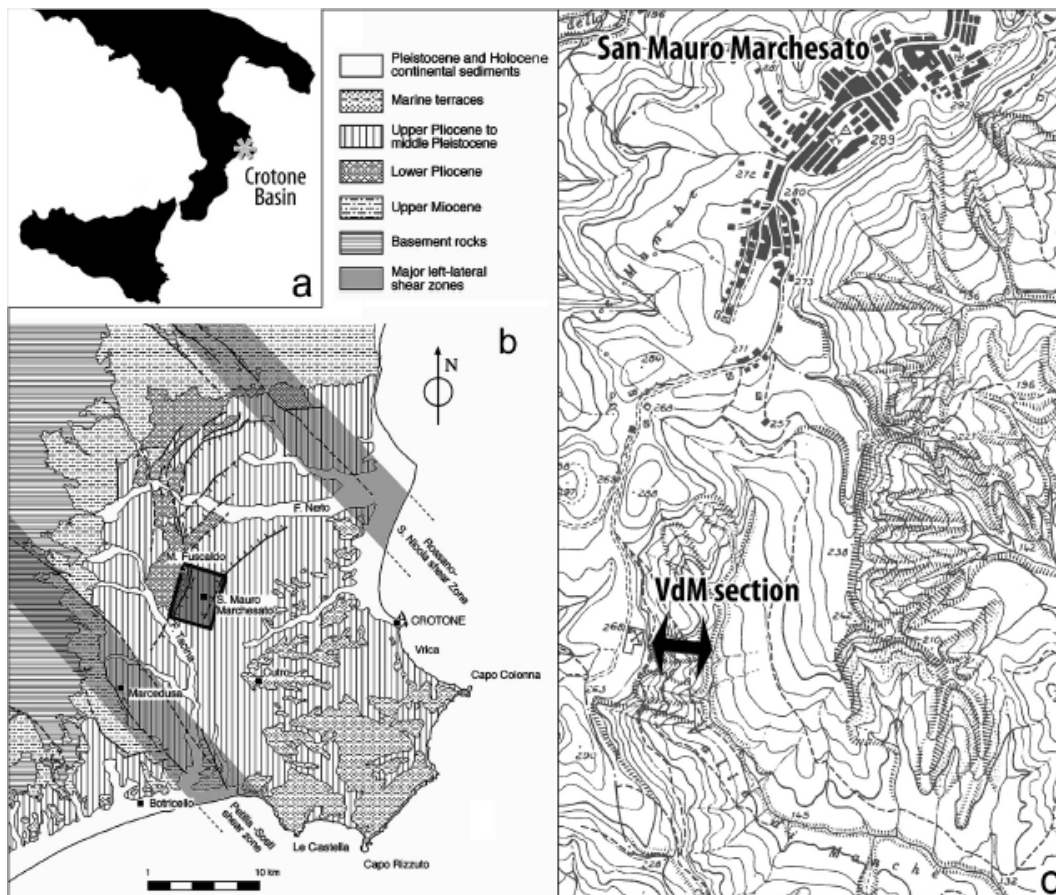


Figura 1: a) localizzazione del Bacino di Crotona nel sud Italia; b) quadro geologico-strutturale semplificato del Bacino e posizione del sub-bacino di San Mauro; c) localizzazione della sezione di Valle di Manche, a sud del cimitero di S. Mauro Marchesato (Capraro et al., 2015).

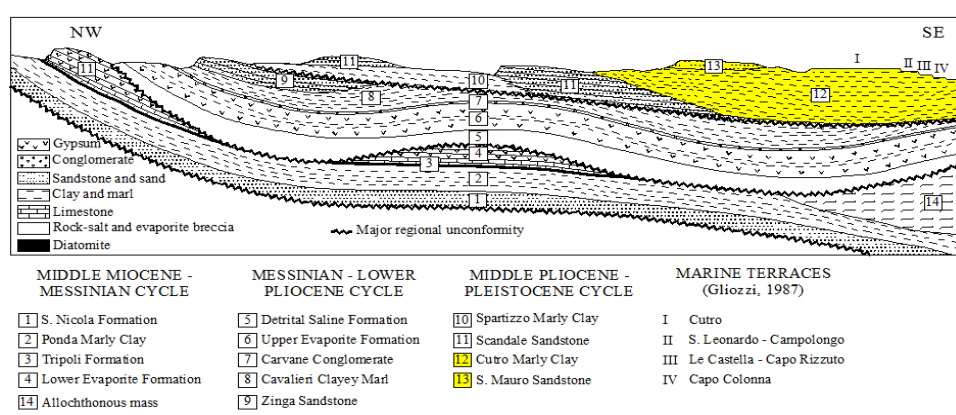


Figura 2: schema stratigrafico del Bacino di Crotona (da Roda, 1964). Con il colore giallo sono evidenziate le formazioni presenti nella sezione di Valle Manche.

2.2 LA SUCCESSIONE DI SAN MAURO MARCHESATO

La successione di San Mauro rappresenta la porzione più giovane del riempimento del Bacino di Crotone che prelude al definitivo sollevamento di esso e si colloca all'interno di un piccolo bacino confinato da due faglie oblique destrorse orientate N-NNE (Roda, 1964). Le associazioni di facies e lo spessore degli strati varia molto anche su distanze ridotte a causa dell'effetto di pieghe e faglie sin-sedimentarie. Inoltre, all'interno, si riconoscono *unconformity* angolari progressive, che hanno portato alla formazione di numerosi depocentri (Massari et al.2002). La stratigrafia è caratterizzata da un'ampia varietà di facies che passano da peliti di mare aperto (piattaforma/scarpatata) a cicli di mare sempre più basso fino alle ghiaie fluviali mostrando un generale trend regressivo. Secondo Rio et al. (1996) la successione locale è suddivisa in cinque zone (Fig. 3-4): Cutro 1 (AC1), Cutro 2 (AC2), San Mauro 1 (SM1), San Mauro 2 (SM2) e San Mauro 3 (SM3).

TABLE 1. SUMMARY OF MAIN PHYSICAL AND BIOSTRATIGRAPHIC CHARACTERISTICS OF THE SUCCESSION OUTCROP NEAR THE VILLAGE OF SAN MAURO MARCHESATO

Unit	Depositional characteristics	Macrofossils and foraminifera	Calcareous nannofossil biostratigraphy	Thickness (m)
Upper part San Mauro 3 (SM3)	Cycles typically including braided-stream valley-fill gravels followed by lagoonal muds, sharp-based transgressive sheets and offlapping regressive sand bodies. <i>Parmenide ash</i>	Malacofauna and rhodoliths locally abundant within transgressive sheets; <i>Cardium</i> and oyster mounds locally abundant within lagoonal muds. Forams rare to absent.	<i>Pseudoemiliana lacunosa</i> zone documented up to <i>Parmenide ash</i> cycle.	≈ 200
Lower part	Siliciclastic prograding composite sand body with shingled internal architecture.			
San Mauro 2 (SM2)	Two prominent bands of outer-shelf mudstone separated by a shallowing-up silty to sandy unit. <i>Pitagora ash</i>	Locally abundant malacofauna. Benthic forams frequency fluctuations in agreement with physical cyclicity	<i>Pseudoemiliana lacunosa</i> zone	5 - 30
San Mauro 1 (SM1)	Offlapping inner-shelf to shoreface sand to gravel composite body, with shingled internal architecture. Commonly high bioclastic content.	<i>Arctica islandica</i> locally abundant. Displaced benthic forams.	Only reworked calcareous nannofossils (<i>Pseudoemiliana lacunosa</i> zone)	0 - 40
Cutro 2 (AC2)	Mudstone - dominated transgressive - regressive cycles. Outer to inner shelf.	Abundant malacofauna. Benthic forams frequency fluctuations in agreement with physical cyclicity.	Small <i>Gephyrocapsa</i> zone, basal part of <i>P. lacunosa</i> zone. At the base a hiatus of variable duration.	5 - 40
Cutro 1 (AC1)	Massive mudstones with rare and thin sandy-silty distal storm layers. Outer shelf to upper slope.	Sparse malacofauna. Abundant planktic and benthic foraminifera; cyclic variations in the abundances of benthic forams.	Large <i>Gephyrocapsa</i> zone <i>Helicosphaera sellii</i> Zone.	>40

Figura 3: tabella della sequenza stratigrafica di San Mauro Marchesato, da Rio et al, 1996.

La parte basale è costituita dalle Argille marnose di Cutro (AC), la cui parte inferiore (AC1) è composta da argille marnoso-siltose giallastre, omogenee e monotone deposte in ambiente di scarpata; il contenuto in nanofossili l'AC1 si colloca nella Biozona a *Helicosphaera sellii* e "large" *Gephyrocapsa* (Pleistocene inferiore, Rio et al., 1996). L'unità AC2 è prevalentemente siltosa-argillosa e

mostra una maggiore ciclicità sedimentaria. Il contenuto in nanofossili calcarei permette di attribuire questa unità alle Biozone a “*small*” *Gephyrocapsa* e *Pseudoemiliana lacunosa* (Pleistocene inferiore-medio, Rio et al., 1996). L’unità è stata deposta in un ambiente che va da piattaforma esterna a piattaforma interna ed è separata dalla sottostante AC1 da una discordanza angolare.

Il passaggio da AC a Molassa di San Mauro (MSM) è segnato dalla presenza di una *unconformity* molto importante che determina una lacuna temporale di durata variabile e un importante cambiamento di facies. La MSM risponde istantaneamente ai cambiamenti locali del livello del mare e dell’apporto sedimentario poiché deposta in un ambiente di bassa profondità. È suddivisa in 3 sub-unità: SM1 (regressiva), SM2 (trasgressiva), SM3 (regressiva). La SM1 è un’unità progradante silicoclastica al cui interno troviamo arenarie grossolane e orizzonti microconglomeratici, essa rappresenta la risposta sedimentaria alla caduta eustatica associata alla glaciazione dei MIS 24/22 che segna l’inizio del “Pleistocene glaciale” (0.95 Ma) che portò alla glaciazione dell’emisfero boreale. Dunque, tale unità si è deposta in un ambiente di piattaforma interna a una profondità di circa 40 m (Scarponi et al., 2014) e mostra un’abbondante presenza del mollusco *Arctica islandica*, tipico “ospite freddo” del Mediterraneo. La SM2 contiene gli eventi interglaciali del MIS 21 e 19 ed è costituita da peliti prevalenti deposte in ambiente di piattaforma esterna ad una profondità di circa 150-200 metri (Scarponi et al., 2014) e con uno spessore variabile dai 5 ai 40 metri. Al suo interno, nell’intervallo corrispondente al MIS 19, troviamo uno strato vulcanoclastico di spessore variabile dai 10 ai 40 cm denominato “Pitagora”. Tale strato, di notevole importanza per la stratigrafia regionale, si è generato in seguito alla risedimentazione torbidity di vulcanoclastiti finì unicamente all’interno del sub-bacino di San Mauro depositatesi presumibilmente nel corso del MIS 22. In corrispondenza di “Pitagora” è stata individuata l’inversione paleomagnetica del Brunhes-Matuyama (0.78 Ma). La SM3, con uno spessore di circa 40 metri, è costituita da sedimenti grossolani sabbiosi che andando verso l’alto passano a

depositi marino-marginali e fluviali di età non determinabile a causa dell'impossibilità di studi bio- e magnetostratigrafici. Al suo interno è presente un livello vulcanoclastico chiamato "Parmenide".

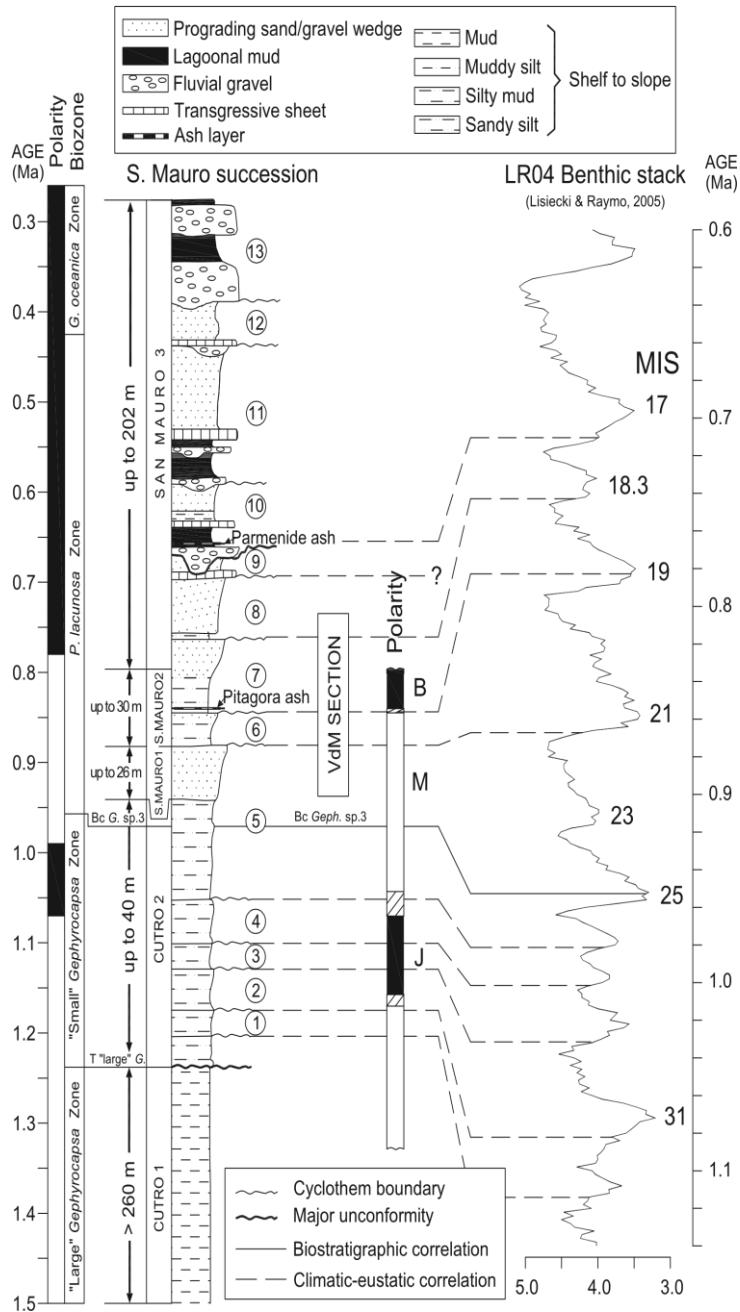


Figura 4: successione di S. Mauro (modificata da Capraro et al., 2005). Correlazioni allo standard del MIS di Lisiecki and Raymo (2005) dopo Rio et al. (1996), Capraro et al. (2005) e Massari et al. (2002, 2007). Bc= Base common, T= Top.

2.3 LA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE

La sezione di Valle di Manche, ubicata nei calanchi (Fig. 5) che affiorano sotto il cimitero di San Mauro Marchesato, preserva una successione stratigrafica completa (Roda, 1964), continua e ben esposta che la rende unica per la ricostruzione stratigrafica dell'area. Essa infatti è stata usata anche da Rio et al. (1996) e, inoltre, costituisce un punto di riferimento per il limite Bruhnes-Matuyama (Fig. 7).

La sezione è stata campionata in diverse occasioni, la più recente avvenuta nel maggio 2016 e dalla quale sono stati prelevati 227 campioni con una risoluzione media di 6 cm, in modo tale da avere una visione ancora più precisa della sezione indagata già in passato. I campioni sono stati contrassegnati con la sigla SM16 e sono stati così suddivisi: il livello Pitagora (Fig. 6) è stato preso come lo 0 di riferimento, sopra di esso sono stati raccolti i campioni da +1 a +75, sotto da -1 a -59, in un intervallo complessivo di circa 6 metri. Sono poi stati raccolti, 15 metri sotto il campione -59, i campioni dal +168 al +76. Tale intervallo, di circa 6,5 metri, comprende la parte finale della SM2 con transizione alla SM1. Qui ho focalizzato il mio studio.

Gli intervalli presi in considerazione sono costituiti esclusivamente da sedimenti della Molassa di San Mauro (Fig. 8-9) e comprendono argille debolmente siltose, localmente plastiche, che corrispondono agli intervalli interglaciali dei MIS 21 e 19 e sabbie siltose laminate riferibili ai massimi glaciali dei MIS 20 e 18. Le facies transizionali sono rappresentate da siltiti massive più o meno grossolane e con un contenuto fossilifero variabile. Proprio il contenuto paleontologico è di aiuto nel rappresentare le diverse fasi di sedimentazione e di variazione nel livello del mare. Infatti la presenza di *Neopycnodonte cochlear*, all'interno di siltiti massive, è indicativo di bassi tassi di sedimentazione ed è quindi correlabile a una fase di massima ingressione marina (massimi interglaciali); diversamente, la presenza di abbondanti briozoi è indicativa del graduale abbassamento del livello marino che precedono i massimi glaciali.

L'unità SM3, costituita da sabbie progradanti, affiora al tetto della sezione dove è successivamente troncata dalla presenza di una discontinuità che la separa dai più recenti sedimenti fluviali su cui è stato costruito il cimitero di San Mauro Marchesato (Rio et al., 1996).



Figura 5: Foto della parte superiore della sezione di Valle Manche, sopra il "Pitagora".



Figura 6: livello Pitagora.

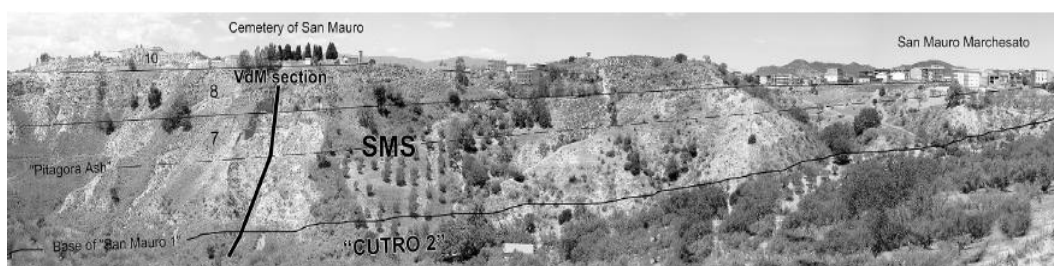


Figura 7: Panoramica di Valle di Manche, che evidenzia la geometria cuneiforme della successione medio pleistocenica. È riportata la traccia della sezione studiata (VdM). SMS: Molassa di San Mauro. I numeri individuano i ciclotemi in accordo con Rio et al. (1996).

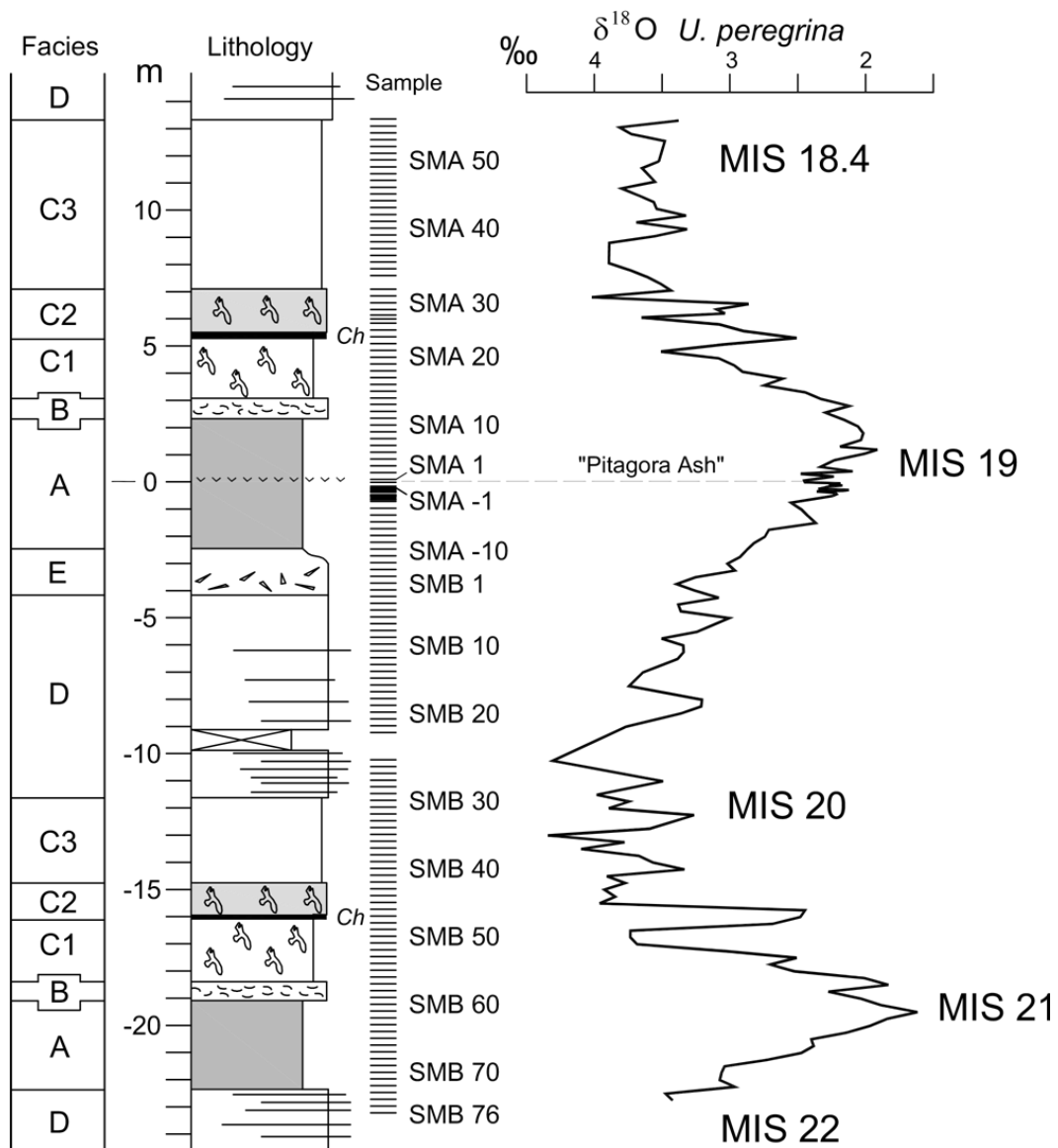


Figura 8: log stratigrafico di Capraro (2016) e correlazione con $\delta^{18}\text{O}$ *U. Peregrina* (2015), Valle di Manche (Calabria).

Facies	Description
E	An individual layer, ca. 40 cm-thick, of medium to coarse silts and fine sands with a loosely packed concentration of the gastropod <i>Turritella tricarinata</i> , locally associated with sparse pectinids. Benthic foraminiferal assemblages are similar to those of facies C3. The inferred environment is a prodelta (mid-shelf) setting subjected to high sedimentation rates, possibly under the influence of riverine waters (Huntley and Scarponi, 2012).
D	Massive, fine to coarse silts alternating with sharp-based, planar-laminated, generally thin-bedded tabular to lenticular layers of fine micaceous sands (sand/mud ratio between 1/10 and 1/5). Stringers of vegetal debris and plant macrorests are extremely abundant. Restricted to the upper part of the SM1 unit, sparse shells of <i>Arctica islandica</i> are also present. Benthic foraminiferal assemblages are similar to those of facies C3. The depositional setting is a distal to intermediate delta-front, where a background sedimentation sustained by mud settling was punctuated by the emplacement of thin sandy layers in response to high-energy events, such as river floods and/or storm-induced flows.
C3	Massive silts with dispersed autochthonous skeletal material (mainly mollusks) and sparse vegetal remains that increase in abundance upwards. The benthic foraminiferal fauna is dominated by <i>Cassidulina</i> spp. and <i>Elphidium</i> spp. associated with <i>Bulimina marginata</i> and <i>Bolivina catanensis</i> (Poli, 1995). The occurrence of shells in life position suggests a low-energy environment with frequent mud blanketing in a mid-shelf environment, grading upwards to a prodelta setting.
C2	Couplets of alternating light, skeletal-rich layers of overcompacted coarse silts and dark, poorly fossiliferous layers of soft muds. The thickness of individual strata is ca. 20 cm. The base of this unit is marked by a distinctive, ~10 cm-thick blackish layer rich in <i>Chondrites</i> (Ch in Fig. 2) that points to short-lived episode of reduced oxygenation at the bottom (Bromley & Ekdale, 1984).
C1	Massive, unconsolidated muddy silts very rich in bryozoans and unsorted skeletal material, indicative of intense in situ macrofaunal fragmentation. The benthic foraminiferal assemblage is dominated by <i>Cassidulina laevigata</i> ; epiphytic forms increase in abundance upwards, suggesting a gradual transition from an outer to a mid-shelf setting.
B	Detritic firmgrounds mantled by biogenic concentrations of the gregarious deep-sea ostreid <i>Neopycnodonte cochlear</i> . Shells are embedded in a matrix of mud (mainly clayey silts), pointing to conditions of minimum sediment accumulation rates (starvation) in an outer shelf-upper slope setting (Scarponi <i>et al.</i> , 2014).
A2	Grey, massive silty clays grading upwards to clayey silts. The benthic fauna is dominated by <i>Uvigerina peregrina</i> .
A1	Dark, massive muds. Large dispersed burrows and sulphide nodules are present. This facies is indicative of fine-grained substrates in an outer shelf setting, with high fluxes of organic matter and poor oxygenation at the seafloor. The benthic foraminifer fauna is scanty and oligospecific, being dominated by <i>Uvigerina peregrina</i> , <i>Brizalina</i> spp. and <i>Bulimina marginata</i> (Poli, 1995). The mollusk fauna is very scarce (Scarponi <i>et al.</i> , 2014) and mainly represented by a juvenile assemblage dominated by <i>Corbula gibba</i> , indicative of hypoxic conditions (Ceregato <i>et al.</i> , 2007) and/or high sediment accumulation rates (Scarponi and Angeletti, 2008).

Figura 9: tabella della sequenza stratigrafica della sezione di Valle di Manche, Calabria (Capraro, 2017)

PRIMA PARTE: CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA ED ISOTOPICA DEL MIS 21

3.I FORAMINIFERI

Generalità

I foraminiferi sono una Classe di organismi eucarioti unicellulari eterotrofi appartenenti al *Regno Protocista/Rhizaria*, *Phylum Granuloreticulosa*. Sono prevalentemente marini e litogenetici e il loro nome deriva dall'apertura (foramen) che mette in comunicazione le diverse camere che costituiscono il loro guscio. Essi hanno dimensioni variabili che vanno dai 50 micron (microforaminiferi) ai circa 5 cm con alcune specie che raggiungono anche i 15 cm (macroforaminiferi) e il loro guscio, fatto di carbonato di calcio o in alcune specie siliceo, organico o agglutinato, serve a proteggerli da eventuali stress ambientali (raggi UV, sole, turbolenza). Il guscio inoltre riflette le strategie alimentari e le diverse abitudini di vita dell'organismo (possono essere presenti ornamentazioni) e per questo è di forma variabile. Inoltre sono dotati di pseudopodi, ossia estroflessioni dell'ectoplasma che gli permettono di svolgere funzioni vitali quali la predazione, movimento e cattura di granuli. Il loro nutrimento è costituito da microrganismi (batteri, diatomee) e molti ospitano alghe simbiotiche unicellulari che forniscono l'ossigeno al foraminifero e catturano l'anidride carbonica prodotta da esso. Nel totale sono conosciute più di 50000 specie fra viventi e fossili e sono presenti almeno da 570 Ma. I foraminiferi sono ben distribuiti dai poli all'equatore, si rinvengono in acque a salinità normale ma anche in acque salmastre di lagune ed estuari. In base alla modalità di vita vengono suddivisi in due grandi gruppi: i foraminiferi planctonici che vivono nella colonna d'acqua e i foraminiferi bentonici che vivono sul fondale.

Importanza

I foraminiferi sono importanti non solo per la loro abbondanza e la loro ampia distribuzione nelle acque marine del pianeta, ma anche per la loro ampia presenza nel record geologico. Essi hanno un ruolo fondamentale nell'esplorazione del sottosuolo e nella ricostruzione paleoambientale e paleoclimatica, queste ultime grazie alla capacità dei foraminiferi di essere sensibili alle variazioni dell'ambiente in cui vivono come ad esempio salinità, temperatura, profondità, luce ecc. Entrando nel dettaglio dei due gruppi principali, i foraminiferi planctonici sono usati per lo studio delle masse d'acqua superficiali (temperatura, salinità, produttività) mentre i bentonici sono utili per la ricostruzione paleoecologica del fondo (batimetria, ossigenazione, temperatura) e per le variazioni eustatiche. Tutto questo è reso possibile dal guscio biomineralizzato che permette studi isotopici, in particolar modo con ossigeno e carbonio.

3.1 I FORAMINIFERI BENTONICI

I foraminiferi bentonici, come detto in precedenza, vivono sul substrato del fondale marino in ambienti abissali (fino 10000 metri di profondità), ma anche in ambienti marini marginali. Possono essere erbivori, carnivori, sospensivori, detritivori e si nutrono in genere di sostanza organica disciolta sul fondo oppure di diatomee e alghe verdi; talvolta le specie di taglia maggiore si nutrono di foraminiferi più piccoli. Alcune specie di bentonici si trovano in simbiosi con alghe, queste ultime rilasciando ossigeno nutrono il foraminifero che a sua volta rilasciando CO₂ permette all'alga di eseguire la fotosintesi. Questo può però recare uno svantaggio dal punto di vista della distribuzione dei bentonici poiché essi tendono a rimanere all'interno della zona eufotica dove le alghe possono svolgere la fotosintesi. Ci sono principalmente due tipi di foraminiferi bentonici (Fig. 10): gli epifaunali che vivono sul substrato in modo libero o con un sistema di ancoraggio; gli infaunali che vivono all'interno del substrato e sono di categorie diverse a seconda della profondità (di superficie, intermedi, profondi).

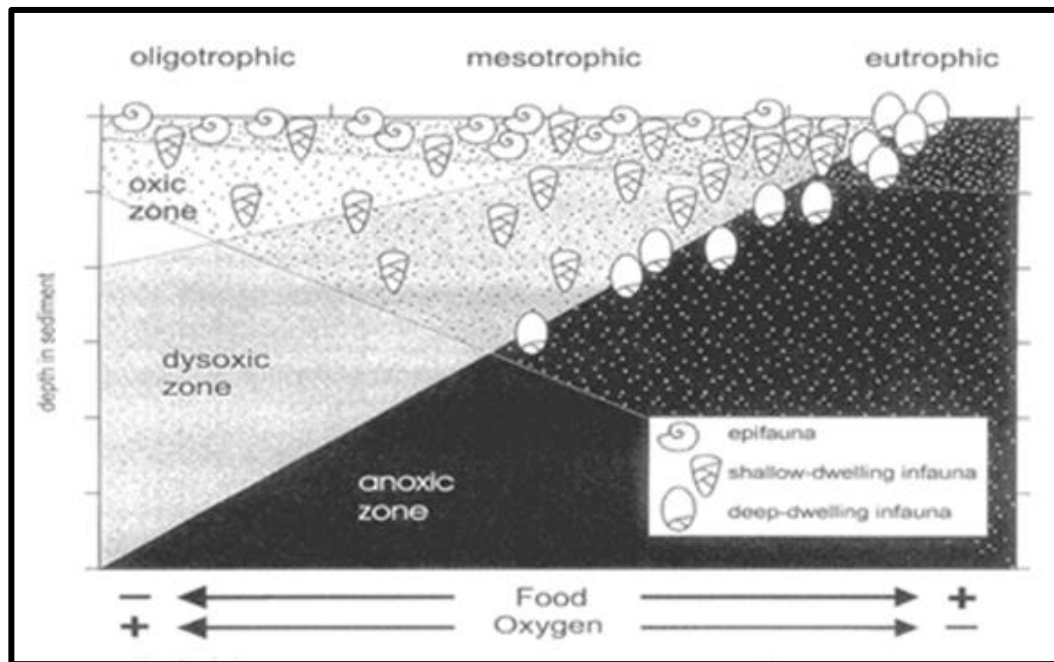


Figura 10: schema delle variazioni di profondità delle specie di foraminiferi bentonici infaunali, in base alla quantità di ossigeno nel sedimento (da Van der Zwaan et al. 1990).

La loro distribuzione è influenzata da molti fattori tra cui la temperatura, la luce, la salinità, la turbolenza, ma ancor più importante è la distribuzione di ossigeno al fondo e la materia organica. Se un parametro di questi varia, varia il range entro cui una specie vive, in particolare l'ossigeno che è funzione della quantità di materia organica; se la materia organica presente al fondo è in quantità elevate, più ossigeno sarà consumato per ossidarla e di conseguenza i bentonici epifaunali ed infaunali dovranno risalire verso la zona a maggior disponibilità.

3.2 UVIGERINA PEREGRINA

L'*Uvigerina peregrina* (Fig. 11) è una specie di foraminifero bentonico infaunale superficiale, ossia vive nei primi due centimetri di substrato (Corliss, 1991). Tale specie è di forma allungata, ha camere che formano il guscio dell'individuo che è ornato da coste longitudinali. Il genere *Uvigerina* si trova tra 100 e i 2000 metri dove prevalgono le specie costate continue, e a profondità maggiori dove prevalgono le specie spinate o a coste non continue. Come spiegato in precedenza tali forme dipendono dalla presenza di ossigeno e di materia organica presente al fondo.

La specie *Uvigerina peregrina* si può trovare da ambienti di piana abissale fino ad ambienti di marino marginali (acque basse), ma predominano nella zona di piattaforma esterna e di scarpata superiore della piattaforma continentale. Sopporta temperature molto basse e abbonda alle medie e alte latitudini, soprattutto alla profondità di compensazione del carbonato (CCD). Tale specie è indicativa di ambienti con substrati fini, e talvolta parzialmente anossici con alto flusso di materia organica (Altenbach e Sarnthein, 1989) poiché la sua caratteristica principale è di tollerare bassi livelli di ossigeno. Il guscio di tali organismi è un tracciante delle proprietà delle acque marine poiché la calcite che si deposita nei loro gusci è generalmente in equilibrio con le acque stesse, specie negli organismi adulti. Questo è importante per avere una correlazione tra foraminiferi e acque marine tramite lo studio del rapporto isotopico dell'ossigeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) e del carbonio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) presente nei gusci. Inoltre analisi chimiche sono spesso effettuate per vedere il rapporto Mg/Ca, B/Ca ecc.

Le analisi geochimiche condotte in questo lavoro riguardano gli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio registrati nel guscio dei foraminiferi bentonici, specie *Uvigerina peregrina*.

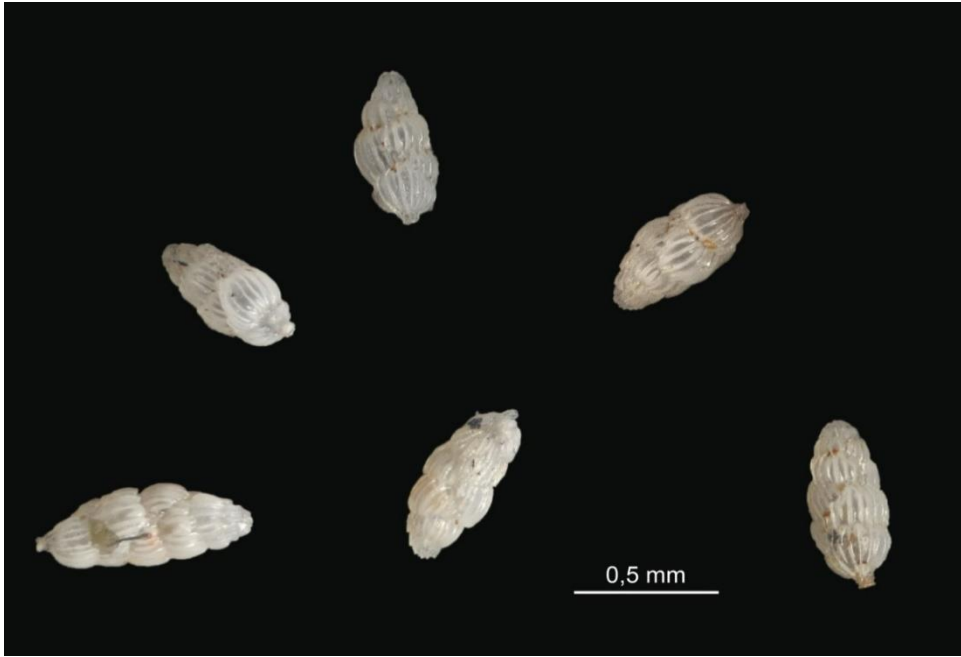


Figura 11: foto di *Uvigerina peregrina*

4.ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO E DEL CARBONIO NEI FORAMINIFERI

4.1 ISOTOPI

Un isotopo è un atomo avente numero di massa diverso di un atomo di uno stesso elemento. Nel complesso due isotopi differiscono per il numero di neutroni, mentre hanno lo stesso numero di protoni/elettroni (numero atomico), infatti nella tavola periodica due isotopi si trovano nella stessa posizione. Queste piccole differenze di massa si traducono in diversi comportamenti fra gli isotopi più leggeri e quelli più pesanti, tra cui la velocità alla quale essi vibrano. Tale velocità sviluppa una diversa energia di dissociazione, questa fa sì che i legami fra isotopi leggeri siano più deboli di quelli fra isotopi pesanti. Questa differenza porta al frazionamento isotopico, ossia una diversa distribuzione degli isotopi nei reagenti e/o nei prodotti durante le trasformazioni fisico-chimiche. Per quantificare tale distribuzione vi è il fattore di frazionamento α che è definito come il rapporto del rapporto tra l'isotopo pesante e l'isotopo leggero di due sostanze:

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

Il frazionamento può avvenire all'equilibrio, processo dipendente prevalentemente dalla temperatura, e non all'equilibrio (cinetici) implicati da diverse velocità di reazione delle specie isotopiche (Cooke e Rohling, 2003).

4.2 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO E LORO UTILIZZO

Gli isotopi stabili dell'ossigeno presenti in natura sono: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O con relative abbondanze di 99,76%, 0,04% e 0,20%. Tralasciando l' ^{17}O che è molto raro, ^{18}O e ^{16}O sono molto utilizzati per avere informazioni riguardo al clima del passato e alle paleotemperature. Uno dei primi ad utilizzare questo metodo fu Emiliani nel 1955 che studiò la temperatura oceanica attraverso gli isotopi utilizzando i gusci dei foraminiferi planctonici, ciò è stato possibile grazie al carbonato di calcio con il quale è costruito il guscio di tale specie. Egli capì che il frazionamento isotopico per alcune specie, meglio se adulte, avviene in equilibrio con le acque marine, ossia nei gusci l'abbondanza degli isotopi è la medesima di quella presente nelle acque in quel momento. Successivamente Shackleton nel 1967 utilizzando i bentonici scoprì che il segnale isotopico era influenzato principalmente dalle variazioni di volume dei ghiacci e in modo minore, ma comunque importante, dalla paleotemperatura. I foraminiferi bentonici vivendo a temperature costanti e ad elevate profondità mostravano al meglio questo nuovo effetto. Questa scoperta fu importante perché permise di iniziare a utilizzare i foraminiferi bentonici come proxy per le variazioni eustatiche in seguito alle variazioni dei ghiacci.

Essendo l' ^{16}O poco abbondante, è possibile determinare quantitativamente il rapporto isotopico del campione attraverso il confronto con uno standard con la seguente formula:

$$\delta_{\text{sam}} = (\text{R}_{\text{sam}} - \text{R}_{\text{std}}) / \text{R}_{\text{std}} * 1000$$

dove δ esprime la deviazione del campione rispetto allo standard ed è espressa in parti per mille (‰). Se il valore risulta positivo ci sarà un arricchimento dell'isotopo pesante, al contrario se il valore risulta negativo ci sarà un impoverimento. Lo standard utilizzato per il confronto con il campione è il PDB (*Pee Dee Belemnite*) nel caso dei carbonati, esso proviene dall'omonima sezione in California avente $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, riferiti al rostro di un belemnite cretacea, uguali a zero. Per le acque invece è utilizzato lo standard SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), ossia il

valore medio della composizione isotopica delle acque degli oceani attuali. Tali standard sono stati sostituiti dal VPDB e dal VSMOW (V=Vienna) e sono qui utilizzati (Coplen, 1995).

Diversi processi regolano il rapporto isotopico, esso è fortemente legato ai processi di frazionamento (distillazione di Rayleigh) che avvengono all'interno del ciclo idrogeologico come evaporazione, trasporto in atmosfera, condensazione, precipitazione e run-off. Molto importante è anche l'immagazzinamento di acque dolci negli acquiferi e nei ghiacciai, oltre allo scioglimento stagionale che da variazioni locali e il mescolamento di acque con storie e rapporti isotopici diversi (Cooke e Rohling., 2003).

Al momento dell'evaporazione dell'acqua marina l' ^{16}O si concentra nel vapore, arricchendo così l'acqua oceanica in ^{18}O . Quando la massa d'aria si allontana verso zone a latitudini più elevate (*latitude effect*) e/o verso zone continentali (*continental effect*) si raffredda e si fraziona ulteriormente portando a precipitazioni (pioggia e neve) arricchite nell'isotopo pesante (^{18}O), al contrario il vapore rimanente si impoverisce in ^{18}O . Inizialmente, dunque, le precipitazioni avranno un $\delta^{18}\text{O}$ simile a quello delle acque marine vicino alle zone di origine, mano a mano che ci si allontana il frazionamento porterà al continuo impoverimento di $\delta^{18}\text{O}$ nelle precipitazioni e nella massa evaporata. Alle alte latitudini dove le temperature sono vicine allo zero, le precipitazioni nevose porteranno ad un arricchimento di isotopi leggeri sui ghiacciai. L'isotopo leggero, quindi, tenderà ad essere sequestrato nelle calotte glaciali durante i periodi glaciali portando ad un arricchimento di quello pesante in oceano. Viceversa, in periodi interglaciali, abbiamo il rilascio di ^{16}O nelle acque e conseguente impoverimento di ^{18}O .

Come detto in precedenza, possiamo studiare il rapporto isotopico all'interno dei foraminiferi. Questo perché un aumento delle calotte glaciali crea una diminuzione del livello del mare e comporta un frazionamento isotopico che si rifletterà anche sul guscio dei foraminiferi (effetto glaciale).

4.3 ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO E LORO UTILIZZO

Gli isotopi del carbonio sono usati per interpretazioni paleoclimatiche e paleoecologiche come paleoproduttività, movimento masse d'acqua e relazione tra biosfera e CO₂ disciolta nell'oceano, ma sono di più difficile interpretazione rispetto all'ossigeno.

Rocce e sedimenti, sotto forma di materia organica dispersa, idrocarburi, carbone e carbonato, rappresentano il maggior reservoir di carbonio; il secondo è rappresentato dall'oceano profondo; serbatoi minori sono rappresentati da oceano superficiale, atmosfera, suoli e biosfera. Ma in linea generale possiamo dividere il carbonio in organico e inorganico: il primo comprende materia organica, petrolio, carbone; il secondo comprende i carbonati.

Per quel che riguarda gli oceani, il carbonio viene immagazzinato in diverse forme chimiche. Tra queste abbiamo il POC (*Particulate Organic Carbon*) presente sotto forma di composti organici e organismi viventi e costituisce una piccola parte del carbonio in oceano; il DOC (*Dissolved Organic Carbon*) sotto forma di materia organica disciolta; il DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*) presente in composti inorganici disciolti è suddiviso come segue: CO₂ disciolta (1%), ione bicarbonato (91%) e ione carbonato (8%).

Esiste un rapporto fra queste forme chimiche e viene espresso attraverso questa relazione:

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

I rapporti tra queste specie chimiche sono regolati dalla seguente reazione:



L'assorbimento della CO₂ determina l'aumento di pCO₂ nell'acqua e lo spostamento della reazione verso lo ione bicarbonato promuovendo la dissoluzione e abbassando il pH (Gattuso e Hansson, 2011).

Il carbonio, tramite flussi, viene scambiato tra i diversi *reservoir* in tempi diversi e questo può portare a variazioni della quantità di carbonio presente nei vari serbatoi. Tali flussi possono determinare un frazionamento isotopico, e la loro velocità, di norma, è inversamente proporzionale alla dimensione del *reservoir* (Ruddiman, 2008).

Difatti, gli scambi più rapidi sono quelli che avvengono fra atmosfera e biosfera tramite fotosintesi e respirazione, ma anche quelli fra *upper ocean* e atmosfera che avvengono esclusivamente sotto forma di CO₂. Questi ultimi dipendono molto dalla solubilità della CO₂ che a sua volta è legata alla temperatura dell'acqua, alla salinità e alla pressione atmosferica. In genere sono le aree tropicali di upwelling, dove le acque fredde, ricche in nutrienti e CO₂ risalgono a temperature maggiori, a rilasciare la maggior quantità di CO₂ (*degas*). Diversamente, la CO₂ viene assorbita (*influx-uptake*) nelle regioni polari dove le acque sono fredde e la CO₂ è più solubile.

Flussi variabili sono quelli che riguardano l'attività vulcanica e idrotermale poiché variano il loro contributo in base ai tempi di attività (da anni a milioni di anni)

Scambi molto più lenti avvengono invece tra *upper ocean* e *deep ocean*, questo a causa di barriere fisiche che "separano" i due domini e che impediscono flussi rapidi (termoclino). Inoltre, flussi lentissimi riguardano la litosfera e lo scambio tra rocce e altri serbatoi come ad esempio i *black shales* che immagazzinano per milioni di anni il carbonio che sarà rilasciato solo al momento in cui viene esumato o ossidato.

A controllare la quantità di CO₂ in atmosfera sono attivi importanti meccanismi regolatori che sequestrano il C atmosferico come l'idrolisi dei silicati e la dissoluzione dei carbonati (*weathering*).

Parte della CO₂ disciolta viene immagazzinata nel guscio degli organismi marini, tra cui i foraminiferi con differenze tra la zona fotica e il fondo oceanico. Nella zona fotica la fotosintesi utilizza il ¹²C della CO₂ (DIC) con conseguente arricchimento in ¹³C dell'acqua marina. Viceversa nel fondale marino è liberato il ¹²C tramite

processi di ossidazione della materia organica e si alleggerisce il ^{13}C nelle acque profonde. Si viene così formare un gradiente verticale per il ^{13}C , maggiore nella zona fotica e minore nei fondali che si va a riflettere sui gusci dei foraminiferi stessi. Difatti i planctonici che vivono nella colonna d'acqua tenderanno ad avere un guscio più "pesante" ($\delta^{13}\text{C}$ alto) rispetto ai bentonici che vivono sul fondo e che avranno un guscio più "leggero" ($\delta^{13}\text{C}$ basso). I foraminiferi sono infatti utilizzati come indicatori della paleo-produttività delle acque marine e le variazioni eustatiche, poiché riflettono le abbondanze isotopiche del passato. Infatti durante un massimo glaciale si riduce la vegetazione terrestre con crescita di steppe e aumento del trasporto fluviale che porta a un maggiore afflusso di nutrienti in sospensione e maggior produttività, ciò aumenta l'ossidazione di materia organica e alti tassi di sedimentazione con conseguente aumento del gradiente verticale di $\delta^{13}\text{C}$. Viceversa, in periodi interglaciali, aumenta la ritenzione di nutrienti da parte della vegetazione e diminuisce la produttività con conseguente diminuzione del gradiente verticale del $\delta^{13}\text{C}$ (Ruddiman, 2008). Tutto questo al netto di rimescolamenti di masse d'acqua, ammontare del C organico sequestrato in continenti e variazione nelle composizioni isotopiche dei fiumi.

Importante è lo studio del gradiente orizzontale del $\delta^{13}\text{C}$ nelle acque profonde, esso serve a determinare l'età delle masse d'acqua. Una massa d'acqua che attraversa un'area soggetta a forte ossidazione "invecchia" più velocemente (bassi valori $\delta^{13}\text{C}$), difatti i valori più bassi sono registrati in masse d'acqua profonde, in depressioni o in bacini ad alta produttività. Le acque "giovani" invece si trovano vicino alla zona di formazione. Tutto ciò avviene sia a temperature costanti, sia a temperature variabili dove la velocità di ossidazione raddoppia ad un aumento di 10°C della temperatura. La stima dell'età delle acque profonde è un importante strumento per capire il percorso effettuato da una massa d'acqua a partire dalla zona d'origine (Swart, 1983, Cooke e Rohling, 2003).

5.IL MIS 21

Il *Marine Isotope Stage 21* (MIS) è un periodo interglaciale incluso in un intervallo di tempo tra 866 ka e 814 ka, all'interno dell'*Early-Middle Pleistocene Transition* (EMPT). Si tratta di un interglaciale climaticamente instabile, e la sua connessione con i cicli orbitali è stato spesso oggetto di discussione. Secondo Ruddiman et al. (1986) si tratta di un singolo ciclo di obliquità, Hilgen (1991) lo ha assegnato a due cicli di obliquità, Shackleton et al. (1990) e Bassinot et al. (1994) coinvolgono tre cicli di precessione. Recenti studi sugli isotopi stabili di ossigeno e carbonio effettuati su carote sedimentarie del Nord Atlantico hanno identificato uno scenario ancora più complesso e suddiviso tale *stage* in quattro periodi interstadiali (MIS 21a-g Rainsback et al., 2015; Ferretti et al., 2015): quattro intervalli che rispecchiano $\delta^{18}\text{O}$ leggeri e $\delta^{13}\text{C}$ pesanti (860, 848, 838, 824 ka) alternati ad altrettanti periodi più freddi in cui il $\delta^{18}\text{O}$ diventa più pesante e il $\delta^{13}\text{C}$ più leggero (Fig. 12). Gli eventi di raffreddamento (periodi stadiali) nel record del $\delta^{18}\text{O}$ dei foraminiferi planctonici durante MIS 21 sono stati associati con bassi valori degli isotopi del carbonio registrati nei foraminiferi bentonici, suggerendo una connessione tra le variazioni di temperatura della massa d'acqua superficiale (registrata nei foraminiferi planctonici) ed il vigore della circolazione termoalina (*Atlantic Meridional Overturning Circulation*, registrata nel guscio dei foraminiferi bentonici). Tali studi hanno evidenziato come la variazione degli isotopi dei bentonici rifletta in misura maggiore la circolazione oceanica profonda regionale e in misura minore i processi locali. Inoltre si è dimostrato come le variazioni delle masse d'acqua superficiali e profonde non siano sincrone. I foraminiferi planctonici e bentonici della successione sedimentaria del Nord Atlantico contengono inoltre un'importante componente di variabilità a scala millenaria con periodi di 10.7 kyr e 6 kyr che corrispondono alle armoniche dei cicli di precessione. La precessione è uno dei tre parametri orbitali responsabili dei cicli di Milankovitch (precessione degli equinozi, eccentricità dell'orbita e obliquità dell'asse terrestre) e controlla la maggior parte delle variazioni a lungo termine dell'insolazione solare giornaliera. La presenza di cicli climatici con periodicità di 10.7 e 6 kyr nell'Oceano Atlantico

hanno pertanto permesso di individuare una connessione tra la variabilità climatica ad alta frequenza e la variazione di insolazione. I meccanismi specifici con cui le variazioni di insolazione producono questa specifica risposta climatica sono ancora poco conosciuti; tuttavia, una buona correlazione tra le oscillazioni delle masse d'acqua di superficie e profonde nel Nord Atlantico e l'insolazione ai tropici fanno ipotizzare che sia la periodicità che la l'ampiezza delle oscillazioni a scala millenaria, siano fortemente influenzata da variazioni di insolazione alle basse latitudini.

Io in questa tesi cercherò, attraverso lo studio degli isotopi dell'ossigeno e del carbonio sui foraminiferi bentonici, di fornire una ricostruzione dettagliata della variabilità climatica del MIS 21 nella regione Mediterranea e verificare se l'instabilità climatica registrata nel Nord Atlantico durante questo periodo interglaciale abbia un riscontro anche nel bacino Mediterraneo.

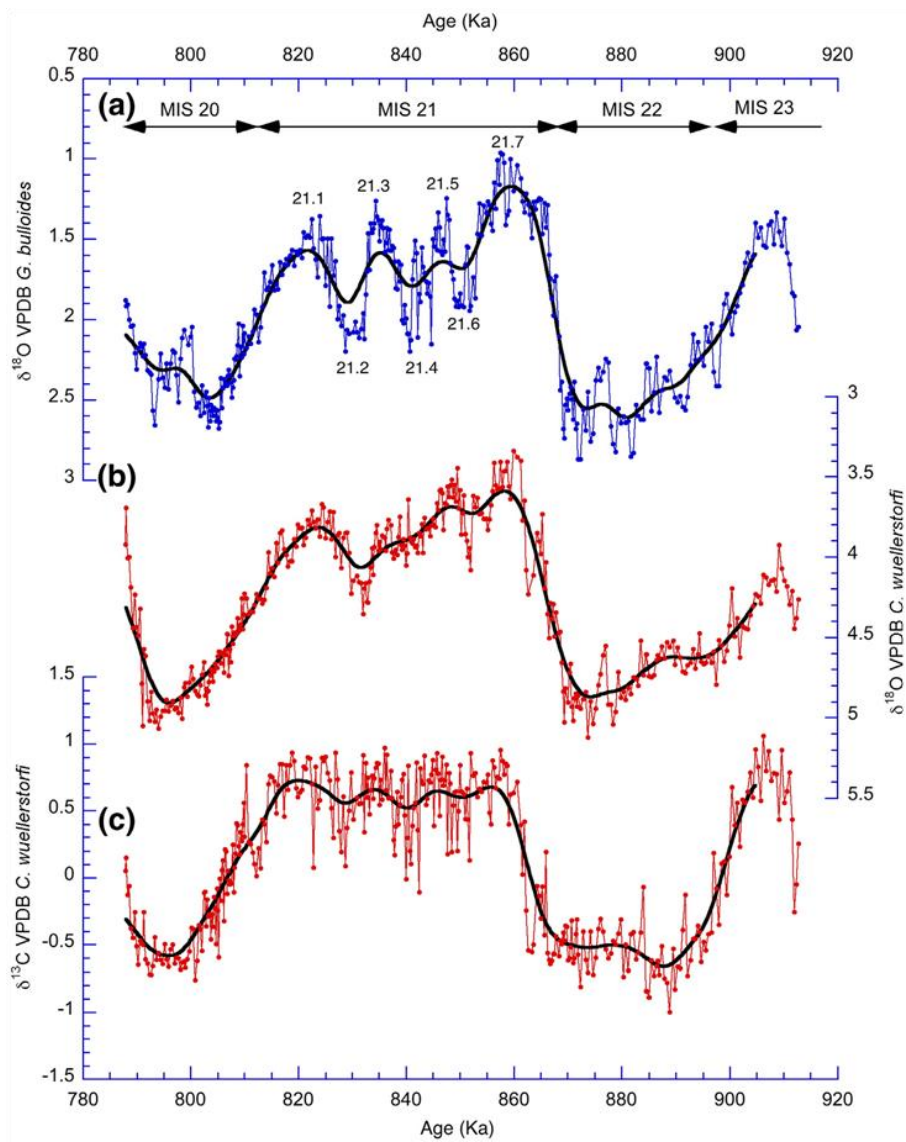


Figura 12: record di isotopi stabili dal IODP Site U1313. (a) *Globigerina bulloides* $\delta^{18}\text{O}$; (b) *Cibicides wuellerstorfi* $\delta^{18}\text{O}$; (c) *C. wuellerstorfi* $\delta^{13}\text{C}$. I valori di $\delta^{18}\text{O}$ di *C. wuellerstorfi* sono stati aggiustati di +0.64‰ per equilibrarli con l'ambiente isotopico marino (Ferretti et al., 2010).

6. METODI DI INDAGINE: STRUMENTAZIONI, MATERIALI E METODI

In questo lavoro sono stati preparati ed analizzati 46 campioni (identificati con il codice SM16) raccolti nella sezione di Valle di Manche nel maggio 2016 (Fig. 13). Tali campioni hanno una risoluzione di circa 14 cm e ricoprono, quindi, una successione di circa 6,50 metri corrispondente al picco caldo del Marine Isotope Stage 21 e alla precedente terminazione (i.e. transizione MIS 22-21)). Nel complesso ci troviamo circa 20 metri sotto il livello cineritico (preso come zero di riferimento), e i campioni raccolti vanno dal SM16 168 (circa -18m) al SM16 76 (-24,5 m). Nel nostro studio abbiamo preso in considerazione i campioni dispari. La litologia predominante è rappresentata da marne siltoso-argillose seguita da silt sabbiosi con strati di sola sabbia; il contenuto di fossili è abbondante, rendendo la sezione ottimale per lo studio degli isotopi stabili registrati sul guscio dei foraminiferi bentonici.



Figura 13: sezione su cui mi sono focalizzato.

Inizialmente si sono lavati i campioni prelevati dalla sezione e in seguito seccati in forno per poi essere setacciati ad umido e ricavarne la frazione $>63\mu\text{m}$. Successivamente è stata isolata la frazione tra i 250 e i 355 μm attraverso una setacciatura a secco, dalla quale è stato effettuato il *picking*, ossia il prelievo di esemplari scelti di foraminiferi bentonici (*Uvigerina peregrina*). Su tali esemplari, prelevati in numero sufficiente per le analisi, è stata applicata la procedura di frantumazione e rimozione di contaminanti presenti all'interno del guscio, quali materia organica ed argille. Una volta conclusa la fase di pulizia, gli esemplari sono

stati analizzati in uno spettrometro di massa presso il Dipartimento di Geoscienze a Padova.

6.1 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER LO STUDIO ISOTOPICO

Inizialmente una frazione del campione, corrispondente a circa il 20% del totale è stata separata ed archiviata; tale “testimone” potrà essere utilizzato per eventuali altre analisi future. Il campione rimanente è stato messo in forno e seccato per una notte a circa 40°C (Fig. 14) all’interno di ciotole di ceramica. È molto importante in questa fase non inserire all’interno del forno altro materiale trattato chimicamente poiché i campioni potrebbero essere sottoposti a rischio di contaminazione. In seguito i vari campioni sono stati messi in acqua calda per il tempo necessario (circa un’ora) alla sua disgregazione completa. Successivamente il campione è stato setacciato ad umido (Fig. 15) e la frazione >63µm è stata isolata attraverso l’utilizzo di una batteria di setacci, raccolta e rimessa nella ciotola in ceramica cercando di avere la minore quantità di acqua possibile ed infine filtrata utilizzando la carta filtro e con l’aiuto di una pompa a vuoto (Fig. 16). Al termine di ciascuna setacciatura, ogni setaccio è stato immerso nel blu di metilene per identificare eventuali impurità rimaste incastrate nelle maglie del setaccio. Una volta eliminata l’acqua il campione è stato essiccato in forno per un’altra notte e, una volta prelevato, lo si lascia per circa 15 minuti a temperatura ambiente prima di metterlo nell’apposito sacchettino di plastica (Fig. 17).



Figura 14: campioni in forno per l'essiccazione.



Figura 15: campione passato al setaccio.



Figura 16: pompa a vuoto aspirante l'acqua rimanente.



Figura 17: campioni nei sacchettiini.

6.2 PICKING

I 46 campioni sono stati setacciati a secco in modo da isolare una frazione granulometrica compresa tra i 250 e i 355 μ m. Gli esemplari di *Uvigerina peregrina* sono stati identificati ed estratti utilizzando un microscopio stereoscopico Leica (Fig. 18). Solo in un caso sono stato costretto a scendere sotto i 250 μ m per mancanza di esemplari nella frazione scelta in precedenza. In questa fase ho cercato di prelevare gli organismi meglio conservati, adulti, integri e senza la presenza di

materia organica. Dove possibile sono stati prelevati almeno 20 esemplari di *Uvigerina peregrina*, ma non sempre ciò è avvenuto (Tabella 2).

Gli strumenti (Fig. 19) qui utilizzati sono:

- microscopio stereoscopico Leica;
- setacci in acciaio inox a maglia 355 e 250 μm ;
- pennello sottile;
- acqua deionizzata;
- vaschetta porta campione;
- vetrini porta campione da 1 celletta (Fig. 20).



Figura 18: microscopio stereoscopico Leica.



Figura 19: strumenti utilizzati per il picking.



Figura 20: vetrini porta campione a una celletta con esemplari pronti per la pulizia.

6.3 PREPARAZIONE PER LE ANALISI ISOTOPICHE

Gli esemplari di *Uvigerina peregrina* selezionati per le analisi isotopiche devono essere sottoposti ad un processo di pulizia poiché possono contenere materia organica e particelle terrigene che possono alterare il segnale isotopico. In questa fase sono stati utilizzati:

- Microscopio a luce riflessa (Fig. 21);
- Pennello;
- Vetrini porta oggetto;
- Provette di vetro;
- Acqua Millipore;
- Piastra riscaldante;
- Spatolina di metallo;
- Acqua ossigenata;

- Acetone 3%;
- Ultrasuoni;
- Pipette a capillarità;
- Acido ortofosforico

Inizialmente si è eseguita la frantumazione dei foraminiferi, questo per aprire le camere in modo che i reagenti possano agire su eventuali impurità contenute al loro interno. Tale operazione è stata eseguita trasferendo gli esemplari, mediante pennello sottile bagnato con acqua ultra pura, su un vetrino porta oggetto a cui è stato delicatamente sovrapposto un secondo vetrino. In tal modo i foraminiferi sono stati frantumati al microscopio e successivamente asciugati con l'ausilio di una piastra riscaldante (Fig. 22) a 50°C e trasferiti all'interno delle provette di vetro utilizzate per le analisi isotopiche. Il numero di esemplari di *Uvigerina peregrina* nella frazione >250 microns richiesto per l'analisi allo spettrometro di massa è di circa 12, ma tale numero non è stato sempre raggiunto a causa della scarsità di questa specie in specifici campioni (Tabella 3).

All'interno delle provette siglate è stata aggiunta una goccia di acqua ossigenata al 3% e lasciata per circa mezz'ora in modo da ossidare l'eventuale materia organica presente. Un tempo maggiore rischierebbe di portare alla dissoluzione del carbonato. Sono state successivamente aggiunte poche gocce di acetone, che permette di abbassare la tensione superficiale e portare in sospensione le particelle fini che verranno in seguito eliminate tramite l'ausilio di una pipetta a capillarità. I campioni sono inoltre stati sottoposti ad un bagno ad ultrasuoni (Fig. 23) per una trentina di secondi e poi seccati in forno per una notte (Fig. 24). I campioni sono ora pronti per essere analizzati allo spettrometro di massa.

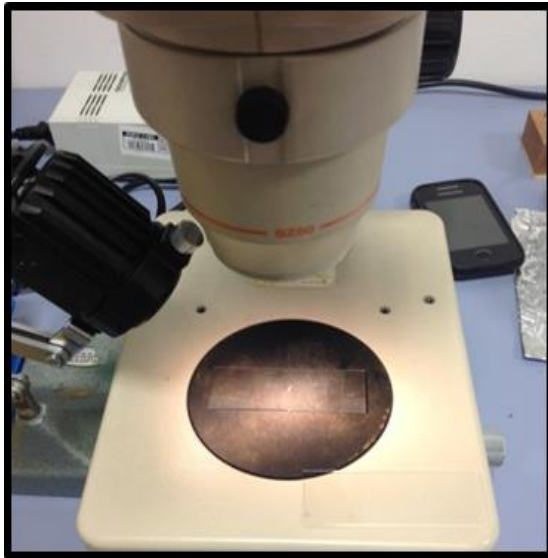


Figura 21: fase di frantumazione (*crushing*) al microscopio a luce riflessa.



Figura 22: piastra riscaldante.



Figura 23: bagno ad ultrasuoni.



Figura 24: campioni usciti dal forno.

6.4 SPETTROMETRO DI MASSA DELTA V ADVANTAGE

Lo spettrometro di massa è uno strumento che produce ioni e li separa in fase gassosa in base al loro rapporto massa/carica (m/z)

Le analisi degli isotopi stabili di ossigeno e carbonio sono state eseguite presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova attraverso l'utilizzo di uno spettrometro di massa IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*): *Thermo Scientific Delta V Advantage* dotato di periferica *Gas Bench II*. Un IRMS è composto da una sorgente di ioni che ionizza le molecole della CO_2 prodotta dal campione, li accelera e li focalizza; un analizzatore di massa dove vengono convogliati gli ioni in base al rapporto massa/carica; un detector che raccoglie gli ioni e converte l'input in segnale elettrico che viene poi amplificato. Gli standard utilizzati per le analisi isotopiche sono due marmi nella frazione 80-150 μm (MAQ1 e GR1) da me pesati mediante una bilancia di precisione analitica (Fig. 25) e

trasferiti all'interno delle provette. Il MAQ1 ($\delta^{13}\text{C}= 2.58\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}= -1.15\text{‰}$ VPDB) è uno standard di calibrazione attraverso il quale vengono calcolati i valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ dei campioni. La calibrazione con lo standard internazionale Vienna Peedee Belemnite è stata effettuata attraverso lo standard NBS 19 (Coplen, 1995). Il GR1 è uno standard di controllo che viene processato e misurato come uno campione ignoto, e alla fine controlliamo il risultato. La precisione analitica è di 0,06 ‰ per il $\delta^{13}\text{C}$ e di 0,08‰ per il $\delta^{18}\text{O}$. Gli standard inseriti nel *Gas Bench II*, intervallati con i campioni, servono a calibrare i valori degli stessi campioni. Le provette sono munite di setto in gomma perforabile da un ago che nella prima fase inietterà elio (*flush*) nella provetta sostituendo l'aria presente; tale operazione dura circa 4-5 minuti a provetta. In un secondo momento il carbonato dei gusci dei foraminiferi reagirà con acido ortofosforico (99%) e si trasformerà in CO_2 e H_2O attraverso la seguente reazione:



Tale sistema è automatizzato e impiega circa 20 minuti a campione (Duhr et al., 2008). Il gas sviluppato viene trasferito allo spettrometro (Fig. 26) dove viene analizzato e da dove si ricavano i valori del $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ della CO_2 così prodotta.

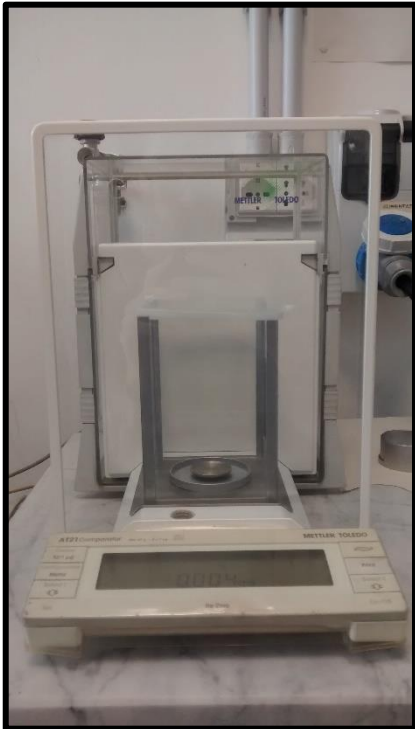


Figura 25: bilancia di precisione.



Figura 26: spettrometro di massa Delta V Advantage, Università di Padova.

7.RISULTATI

7.1 RICOSTRUZIONE PALEOCLIMATICA E PALEOAMBIENTALE

Il record ottenuto dalle analisi degli isotopi stabili dell'ossigeno è monospecifico, ed è stato ricavato utilizzando la specie di foraminiferi bentonici *Uvigerina peregrina* tali dati forniscono informazioni importanti paleoclimatiche e paleoambientali (Capraro et al., 2005). Infatti, i valori isotopici caratteristici dei sedimenti e delle acque attuali del Mediterraneo sono influenzati da fattori locali quali salinità, temperature locali e dinamiche di circolazione entro il bacino (Vergnaud-Grazzini *et al.*, 1977). È stato oltremodo dimostrato che è possibile stabilire un'ottima correlazione tra i record isotopici del Mediterraneo e quelli oceanici anche se non in termini di valori assoluti. Tale correlazione suggerisce che le dinamiche delle calotte glaciali rappresentano un importante fattore di controllo dei valori isotopici dell'ossigeno anche nel bacino del Mediterraneo (Capraro *et al.* 2005).

Considerati i dati biomagnetostratigrafici disponibili per la sezione di VdM è possibile correlare l'intervallo temporale studiato in questa tesi all'interglaciale MIS 21.

7.2 $\delta^{18}\text{O}$ *UVIGERINA PEREGRINA*

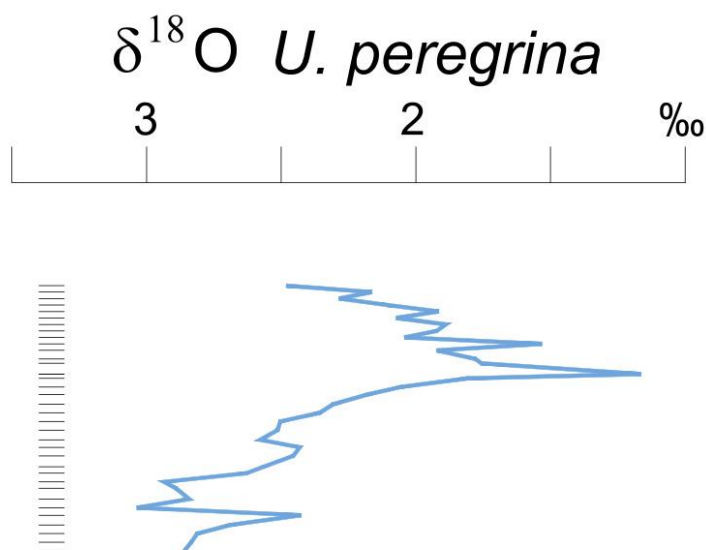


Figura 27: nuovo record di $\delta^{18}\text{O}$ misurato su *U. peregrina* nella sezione di VdM.

Il $\delta^{18}\text{O}$ di *Uvigerina peregrina* (Fig. 27, Tabella 4) varia da un minimo di 1.16‰ VPDB nel campione SM16/141 ad un massimo di 3.03‰ VPDB nel campione SM16/109, i valori hanno quindi un range del 2 ‰ circa. I valori più leggeri, che si attestano tra i 1,6‰ e i 2‰, si riscontrano all'interno della facies A, caratterizzata da argille siltose e marne. I valori disponibili da record precedenti nella stessa sezione, ma con una risoluzione minore, davano valori molto simili (1,6‰-2‰) a quelli del record attuale. Tale comparazione (Fig. 28) ci porta a confermare che i valori più “leggeri” del $\delta^{18}\text{O}$ corrispondano alla fase di picco dell'interglaciale MIS 21. I valori più “pesanti” invece, che vanno da circa 2.5‰ a 3‰, si riscontrano nella fase iniziale della facies A (litologia descritta precedentemente) e nella facies D corrispondenti a silt sabbiosi. Valori simili sono disponibili da record precedenti nella medesima sezione, e tale comparazione ci porta ad affermare che gli isotopi più “pesanti” corrispondano ad una fase di deglaciazione corrispondente alla fine del MIS 22.

Con riferimento alla figura, possiamo quindi affermare che lo studio comprende per la sua quasi totalità l'intervallo interglaciale MIS 21 che ha il suo massimo

picco a circa -19,5 metri. È inoltre ben rappresentato l'intervallo cataglaciale che corrisponde alla fase di terminazione glaciale del MIS 22 verso il MIS 21, con valori isotopici che variano da un estremo all'altro in maniera graduale. Sono inoltre presenti oscillazioni ad alta frequenza a scala millenaria che potrebbero rappresentare eventi climatici a livello globale o variazioni locali dovute al *run-off* di acque con composizione isotopica più "leggera".

Inoltre non è stato possibile effettuare analisi isotopiche dell'ossigeno sugli ultimi campioni sui quali è stato effettuato il picking (da SM16/97 a SM16/77) a causa della scarsa presenza di esemplari di *Uvigerina peregrina*. Questo è dovuto al fatto che ci stiamo addentrando nella fase tardo glaciale dove l'*Uvigerina* è meno abbondante.

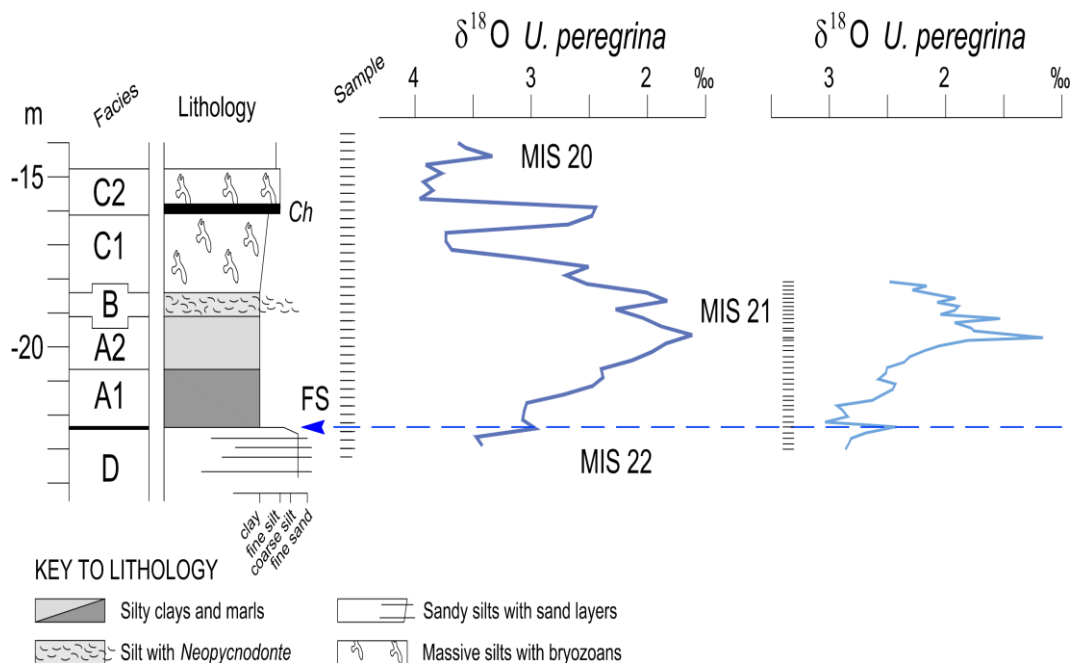


Figura 28: $\delta^{18}O$ su *Uvigerina peregrina* a VdM, confronto fra il nuovo record di dati (a destra) e il precedente (a sinistra).

SECONDA PARTE: PROBLEMATICHE RELATIVE AL LIMITE BRUNHES-MATUYAMA NEL MIS 19

8.IL CAMPO MAGNETICO TERRESTRE

Il campo magnetico terrestre viene generato per la maggior parte (95%) tra i 3000 e i 5000 km di profondità e la sua origine e il suo mantenimento è dovuta alla dinamica del ferro fluido presente nel nucleo esterno del pianeta (componente dipolare). Il campo magnetico terrestre (Fig. 29) non si espande liberamente nello spazio ma è confinato dalla presenza del vento solare in una regione chiamata magnetosfera terrestre. L'interazione tra campo magnetico terrestre e vento solare crea dei campi magnetici secondari che insieme all'interazione crosta-mantello mi dà la componente non dipolare del campo. Tali campi di origine esterna, sommati a quelli di origine interna (nucleo), danno il campo magnetico che noi misuriamo. Le linee di forza entrano dal polo magnetico nord (per convenzione emisfero Nord) ed escono dal polo magnetico sud (emisfero Sud). La sua funzione principale è quella di proteggere la Terra dal continuo bombardamento del vento solare, che riesce a penetrare in atmosfera solo dove il campo magnetico è più debole, ossia vicino ai poli magnetici. Un'espressione dell'interazione tra vento solare e i gas presenti in atmosfera è data dalle aurore polari.

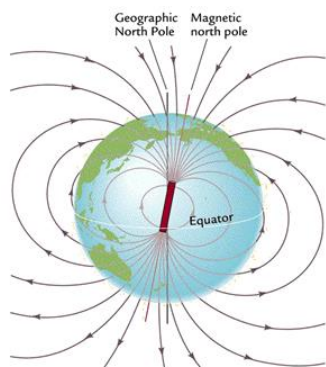


Figura 29: dipolo del campo magnetico terrestre, le linee di flusso entrano nell'emisfero nord ed escono dall'emisfero sud.

L'ipotesi che il campo magnetico terrestre non sia sempre stato orientato come adesso e abbia invertito la sua polarità più volte nel corso della storia, ha trovato fondamento attorno agli anni '60 in seguito a studi di paleomagnetismo effettuati sui fondali oceanici.

9. PALEOMAGNETISMO E INVERSIONI DI CAMPO

Il paleomagnetismo, branca della geofisica, è una disciplina che studia le proprietà magnetiche di rocce e sedimenti e le caratteristiche del campo geomagnetico del passato in termini di direzione e intensità. Questo avviene grazie alla presenza di minerali ferromagnetici che, scendendo sotto la temperatura di Curie (rocce vulcaniche) o durante la diagenesi del sedimento (rocce sedimentarie), si dispongono secondo le linee di flusso del campo magnetico terrestre presente in quel momento. L'intensità del NRM (*Natural Remanent Magnetization*) registrata nei sedimenti però, oltre ad avere dei vantaggi quali la continuità, alta risoluzione temporale e disponibilità a livello globale, hanno degli svantaggi che dipendono in particolar modo dalla mineralogia e dalle proprietà dei sedimenti, nonché dai processi locali. Quindi, per avere dei dati realistici, è necessario rimuovere questi effetti che non sono legati al campo magnetico.

Ci sono diversi modi di registrare il segnale paleomagnetico (magnetizzazione residua):

- Magnetizzazione termoresidua (TRM): i minerali contenenti ossidi di ferro/titanio nel basalto e in altre rocce ignee sono in grado di preservare la direzione del campo magnetico terrestre quando si raffreddano al di sotto del punto di Curie. Quando una roccia come il basalto cristallizza quasi completamente a 900°C, i granuli minerali non sono fisicamente in grado di ruotare per allinearsi al campo magnetico terrestre, ma fissano l'orientazione del campo stesso al momento della formazione;
- Magnetizzazione residua detritica (DRM): i grani magnetici nei sedimenti possono allinearsi al campo magnetico durante o subito dopo la deposizione;
- Magnetizzazione residua chimica (CRM): l'accrescimento dei granuli magnetici è dovuto a reazioni chimiche e i granuli registrano la direzione del campo magnetico al momento della loro formazione;

- Magnetizzazione residua viscosa (VRM): la rimanenza che i materiali ferromagnetici acquisiscono in seguito alla permanenza prolungata in un campo magnetico. La magnetizzazione residua naturale di una roccia ignea può pertanto venire alterata da questo processo;
- Magnetizzazione residua isoterma (IRM): acquisita a temperatura fissa a causa dei fulmini, molto variabile in intensità e direzione in poco spazio, non utile al paleomagnetismo.

Il paleomagnetismo ha, tra gli altri, il compito di rilevare le polarità del campo magnetico terrestre, rivelando la loro periodicità, ciò ha permesso di ricostruire una scala cronologica delle polarità del campo magnetico (magnetostratigrafia) con inversioni di campo magnetico (Fig. 30) che separano periodi a polarità normale (nero) da periodi a polarità inversa (bianco). Le inversioni in genere sembra avvengano a causa di un rallentamento e di una successiva accelerazione nella direzione opposta del flusso all'interno del nucleo esterno. Le inversioni di polarità del campo magnetico del nostro pianeta, documentate dallo stato di magnetizzazione assunto dalle rocce ignee dei fondali oceanici (bande a magnetizzazione normale/inversa speculari rispetto alle dorsali oceaniche), ha fornito in questo modo una delle prime prove a sostegno della teoria della espansione dei fondali oceanici e della tettonica a placche. Le inversioni del campo magnetico avvengono in genere con una durata di circa 10000 anni durante il quale varia la sua intensità e direzione e sono in genere rilevabili all'interno di depositi sedimentari marini e continentali e in flussi vulcanici. Le inversioni sono anche registrate nelle calotte glaciali attraverso la concentrazione di Berillio 10, un isotopo cosmogenico che aumenta la sua concentrazione quando il campo magnetico terrestre si indebolisce (Dreyfus et al., 2008).

Non sempre, però, è possibile dare un'età precisa alle inversioni di polarità del campo magnetico terrestre. Infatti le età variano da un bacino all'altro e la durata delle inversioni dipende dalle latitudini, ad esempio è maggiore alle alte latitudini (Clement 2004). Inoltre le età possono essere inficiate da processi successivi alla "registrazione", quali: rimagnetizzazione dei sedimenti sottostanti dovuta a nuova

inversione o a crescita successiva (tarda diagenesi) di solfuri ferrosi, bioturbazione, tempi di *lock-in depth* e rimescolamento di sedimenti. La *lock-in depth* è la profondità, sotto l'interfaccia sedimento-acqua alla quale i processi, tra cui la compattazione, si combinano per preservare il segnale magnetico originale. Tale processo in genere tende a ritardare leggermente l'età dell'inversione a causa del rimescolamento del sedimento; al contrario la bioturbazione, agendo sul substrato, tende a far sprofondare il sedimento sovrastante e con esso anticipa stratigraficamente l'età dell'inversione. In genere alti tassi di sedimentazione significano rapida deposizione e velocità di compattazione elevata e quindi un minor ritardo nella "registrazione" dell'inversione, in questo caso la *lock-in depth* è trascurabile. Al contrario, bassi tassi di sedimentazione tendono a far shiftare la "registrazione" dell'inversione. Questo è stato visto, ad esempio, confrontando la curva di Berillio 10 con la posizione del segnale magnetico di inversione del Brunhes-Matuyama raccolto in tre carote a bassi tassi di sedimentazione (circa 0,8 cm/ky) nell'oceano Pacifico. Qui il segnale dell'inversione si trova circa 15 cm al di sotto del picco di Berillio 10, quindi, in questo caso, è circa 10000 anni più vecchio (Suganuma et al., 2010). Quindi si può dedurre che bassi tassi di sedimentazione rendano difficile una datazione dell'inversione di campo magnetico terrestre.

Tutte queste variabili andranno prese in considerazione nello studio riguardante il limite Brunhes-Matuyama all'interno della sezione di Valle di Manche (Calabria).

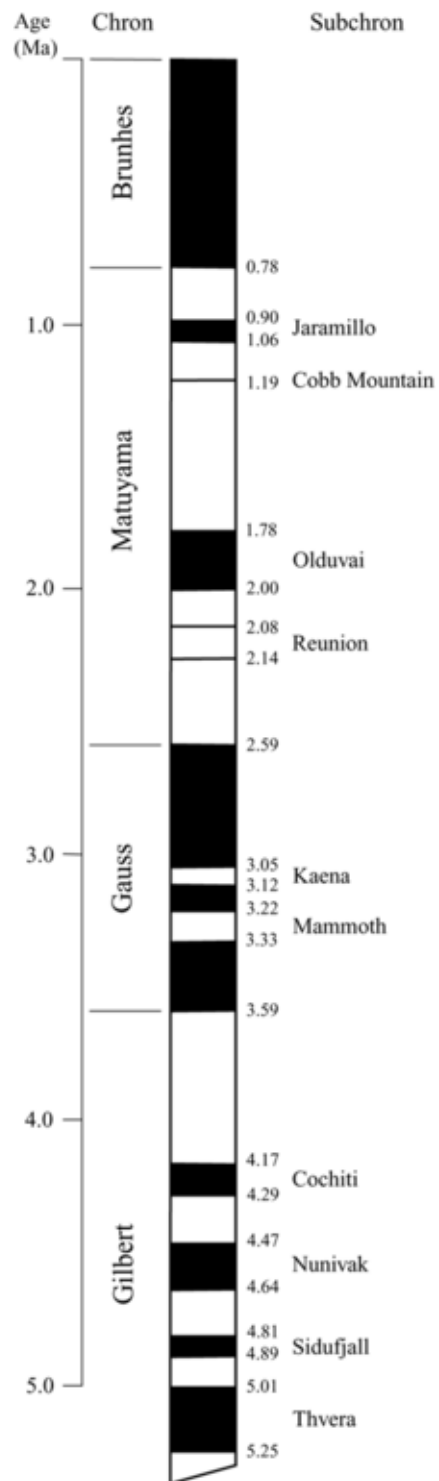


Figura 30: magnetostratigrafia, inversioni di polarità degli ultimi 5 milioni di anni.

9.1 BRUNHES-MATUYAMA: IMPORTANZA E PROBLEMATICHE

Una delle inversioni di polarità più studiate e con maggiori problematiche di collocazione temporale è senza alcun dubbio il limite Brunhes-Matuyama che porta alla transizione da un periodo di polarità inversa (Matuyama) a un periodo di polarità normale (Brunhes) dove siamo tuttora. Tale inversione paleomagnetica, avvenuta all'interno del MIS 19, è stata fatta coincidere con il limite tra Pleistocene Inferiore e Pleistocene medio in modo da poter definire nel miglior modo possibile il GSSP del Piano Ioniano. Al momento vi sono 3 sezioni candidate ad ospitare tale GSSP (Valle di Manche-Calabria; Montalbano Jonico-Basilicata; Chiba-Giappone) ma la difficoltà nel collocare con precisione temporale l'inversione magnetica ha fatto sì che la scelta non sia ancora stata effettuata.

Il limite Brunhes-Matuyama è ben riportato in numerosi sedimenti marini e lacustri, ma la sua età rimane ancora controversa (Capraro et al., 2005). Fin dal lavoro di Shackleton & Opdyke (1973) fu stabilito che tale limite dovesse essere correlato al MIS 19, ma la sua posizione all'interno del MIS non era chiara. Berger et al. (1995) pose tale limite tra il MIS 19 e il MIS 20, mentre Bassinot et al. (1994) e Channel & Kleiven (2000) lo misero rispettivamente nella parte centrale e superiore del MIS 19 (Capraro et al., 2005). Alcuni studi successivi, effettuati con l'ausilio degli isotopi stabili dell'ossigeno sui foraminiferi, hanno suddiviso il MIS 19 in differenti substages e, seppur non in modo preciso, il limite viene collocato nella parte centrale del MIS 19.

Shackleton et al. (1990) attraverso studi effettuati nel Nord Atlantico datarono l'inversione a circa 780 ka; della stessa opinione fu Horng et al. (2002) che datarono a circa 781 ka l'inversione nel Mar delle Filippine. In tali occasioni i tassi di sedimentazione sono molto bassi e ciò, come detto in precedenza, può portare a una minor precisione nella collocazione del Brunhes-Matuyama. Channel et al. (2000, 2004, 2010) invece dopo studi effettuati a sud dell'Islanda datarono l'inversione a

circa 773 ka, qui i tassi di sedimentazione sono più alti e perciò apparentemente la misurazione è più affidabile.

9.2 BRUNHES-MATUYAMA A VALLE DI MANCHE

Valle di Manche, come detto precedentemente, è una delle successioni stratigrafiche meglio conservate e che meglio rappresenta il periodo che comprende il Pleistocene inferiore-medio all'interno del Mediterraneo. La sua esposizione permette quindi di individuare in maniera chiara l'orizzonte cineritico "*Pitagora ash*" che si colloca in prossimità del limite Brunhes-Matuyama (Rio et al., 1996) qui datato a 780 ka, permettendo così a tale sezione di essere una delle candidate ad ospitare il GSSP del Piano Ioniano.

I campioni presi immediatamente sopra e sotto (+1.0 cm, -0.5 cm) questo "*marker bed*" hanno fornito un segnale paleomagnetico debole (Capraro et al., 2005). Questo perché il "*Pitagora ash*" è circondato da fanghi neri ricchi in noduli di solfuri e idrossidi di ferro (Massari et al., 2002) che si possono formare durante la fase tardiva della diagenesi e portare a una rimagnetizzazione successiva del sedimento (Sagnotti et al., 2010). Successive analisi hanno confermato la presenza di solfuri di ferro (in particolar modo greigite, Fe_3S_4) che vanno a modificare il segnale magnetico originale.

Greigite

La greigite (Fe_3S_4) è un solfuro di ferro con proprietà ferromagnetiche di origine generalmente autigenica che si forma come precursore della pirite dalla riduzione dei solfati durante la diagenesi sedimentaria in ambienti per lo più marini e lacustri. Può inoltre formarsi in qualsiasi momento della diagenesi ove siano disponibili ferro e zolfo disciolti in ambiente riducente (euxinico) o in ambiente idrotermale. Ha la struttura simile ad uno spinello inverso (Fig. 31), in genere i suoi cristalli non superano i 30 μm , ed è molto importante per il paleomagnetismo grazie alle sue intense proprietà magnetiche. Il punto di Curie è variabile ed eccede i 350°C, è

termicamente instabile alle alte temperature ma, a differenza della magnetite, non subisce transizione magnetica alle basse temperature. Tra i 350-380°C la greigite ha la sua maggiore stabilità, al di sotto dei 350°C tende a decomporsi in pirite e marcasite, al di sopra dei 400°C tende a diventare pirrotite, magnetite ed ematite.

La greigite si forma per reazioni guidate in ambiente microbiale e anche per l'azione di batteri tramite biomagnetizzazione dei magnetosomi in bacini lacustri. Inoltre si può riscontrare in ambiente idrotermale importante per i depositi minerali. L'H₂S reagisce con il ferro disciolto per formare pirite paramagnetica (FeS₂), inclusi le sue fasi che precedono la sua formazione come mackinawite (Fe_{1+x}S) e greigite ferromagnetica (Fe₃S₄). La sua preservazione, essendo prodotto metastabile di transizione da mackinawite a pirite, dipende dal bilancio di diversi fattori quali la quantità di carbonio organico, la produzione di zolfo e la disponibilità di ferro reattivo. Kao et al. (2004) hanno dimostrato che la conservazione della greigite avviene se vi è un'alta disponibilità di ferro reattivo pronto a reagire con i solfuri durante la reazione di piritizzazione. Se il processo di piritizzazione si blocca a causa dell'esaurimento dei solfuri disponibili, allora la greigite si conserva nei sedimenti (Fig. 32).

È stato altresì dimostrato che la greigite può crescere nella tarda diagenesi o addirittura formarsi molto tempo dopo per alterazione del sedimento (greigite secondaria) (vedi Roberts et al., 2011). In questo caso la magnetizzazione caratteristica individuata nel sedimento potrebbe non essere quella primaria, ovvero quella del momento di formazione della roccia, ma essersi formata successivamente per rimagnetizzazione, ed indicare quindi direzioni paleomagnetiche differenti.

Per distinguere la mineralogia magnetica di una roccia e discriminare la presenza di greigite vengono condotte altri tipi di analisi che nel complesso vengono dette di "rock magnetism".

Il contenuto di greigite a Valle di Manche, individuata dal fatto che i sedimenti assumono caratteristiche di "gironmanenza" durante il processo di

smagnetizzazione in laboratorio, compare a partire da circa 60 cm sotto il “marker bed” per poi aumentare verso il basso.

La presenza della greigite, è stata confermata attraverso analisi magnetiche di laboratorio effettuate sui sedimenti (curve termomagnetiche, cicli di isteresi, diagrammi di FORC= *First Order Reversal Curve*)., in particolare sulla base delle caratteristiche di coercività magnetica del minerale stesso

Accanto a quelli magnetici altri metodi per identificare la greigite nei sedimenti sono l'utilizzo dell'analisi XRD (X Ray Diffraction), la microanalisi ai raggi X in combinazione con osservazioni al SEM (Scanning Electron Microscope).

Scopo del nostro studio, attraverso la diffrazione da polveri su campioni della sezione di Valle di Manche, sarà quello di confermare la presenza dei solfuri di ferro lungo la sezione.

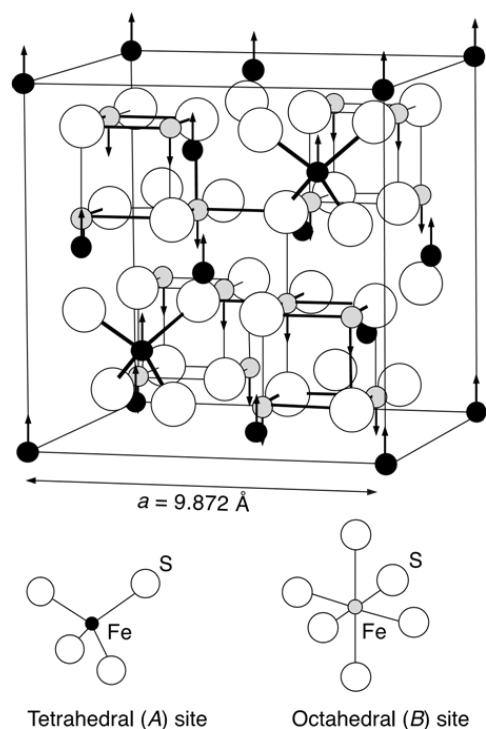


Figura 31: struttura cristallina della greigite (Roberts et al., 2011).

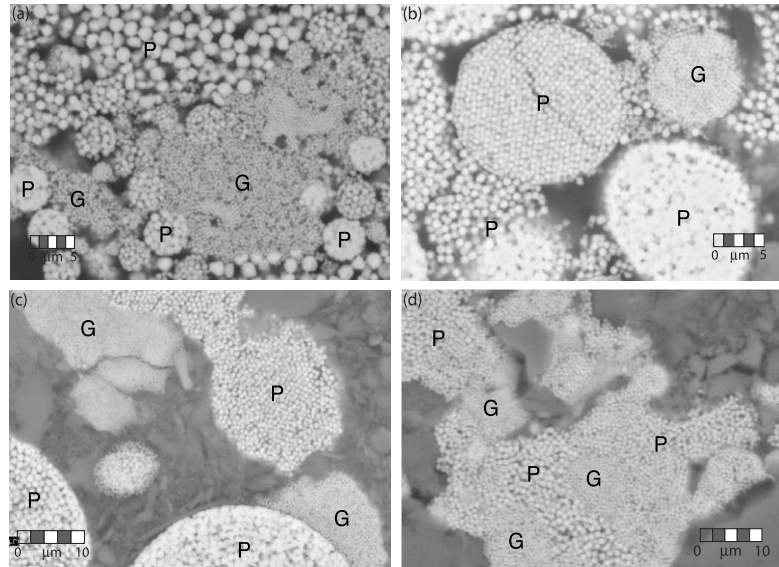


Figura 32: immagini al SEM in BSE che mostrano la microtessitura della greigite (Roberts et al., 2011).

10.METODI DI INDAGINE: STRUMENTI E MATERIALI

In questo lavoro sono stati preparati 11 campioni raccolti nella sezione di Valle di Manche per l'analisi alla diffrazione da polveri. Tali campioni sono stati prelevati all'interno del MIS 19 (Fig. 33) da una quota di circa +110 cm a una quota di circa -140 cm rispetto alla quota zero di riferimento data dal "Pitagora ash". La litologia predominante è rappresentata da marne siltoso-argillose seguita da silt sabbiosi con strati di sola sabbia, alla quota zero invece si trova la cinerite con composizione diversa rispetto ai sedimenti circostanti.



Figura 33: zona indagata dallo scrivente mediante analisi in diffrazione da polveri.

10.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni presi per l'analisi alle polveri sono: SM26 (+106 cm), SM27 (+76 cm), SM55 (+9 cm), SM42 (+7 cm), LU03 (-20 cm), SM31 (-60 cm), LU21 (-75 cm), SM32 (-80 cm), LU26 (-109 cm), SM33 (-115 cm), SM35 (-140 cm).

Ho preso i campioni e li ho ridotti a polvere impalpabile, in genere sui 50 μm , attraverso l'utilizzo di un mortaio in agata in modo da non inquinare il campione. Ad ogni utilizzo il mortaio (Fig. 34) è stato lavato in modo da non consentire al campione precedente di inquinare quello successivo. Le polveri ottenute sono state messe in diversi portacampioni che sono stati inseriti nel diffrattometro per essere analizzati.

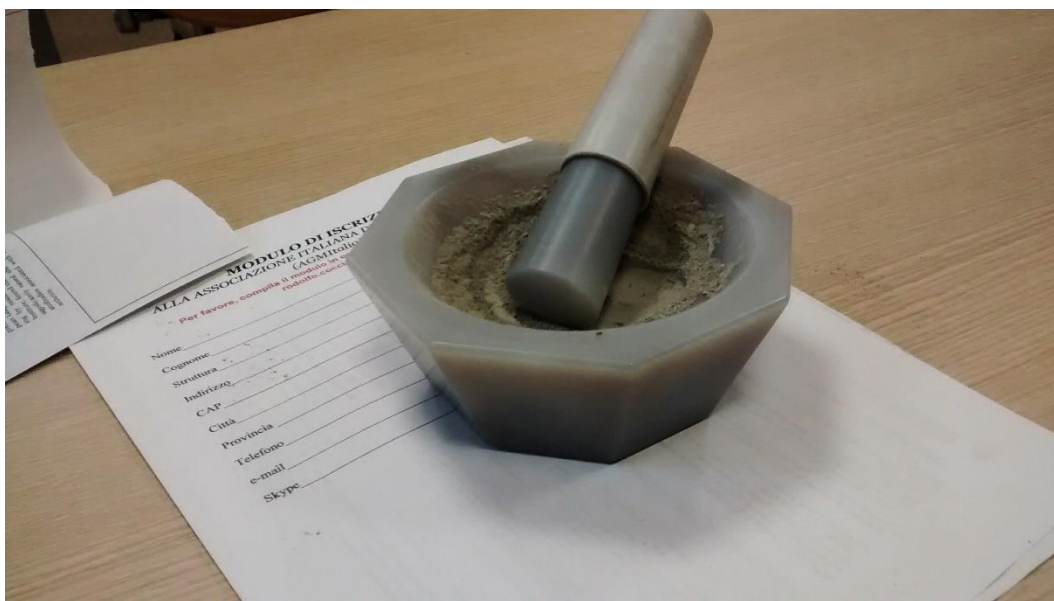


Figura 34: mortaio utilizzato per la riduzione del campione a polvere impalpabile.

10.2 LA DIFFRAZIONE DA POLVERI

Lo strumento utilizzato per le analisi delle polveri, installato presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, è un diffrattometro *PANalytical x'Pert Pro* (θ - θ) con geometria BRAGG-BRENTANO (Fig. 35). Il diffrattometro è dotato di anodo di rame operante a 40 Kv e a 40 mA con fenditure divergenti fisse e rivelatore *X'Celerator* (RTMS).

Instrument	Panalytical X'Pert Pro (Bragg Brentano geometry, theta-theta)
Tube type and settings	Long Fine Focus tube with Co anode, 40kV e 40mA
Detector	X'Celerator
Sample support	Round stainless steel sample holder (internal diameter 27mm, 2mm deep)
Sample stage	Spinner
Optical elements	divergent slit 1/4°, antiscatter slit 1/2°, soller slit 0.04 rad, Bragg Brentano HD optical module.
Acquisition range and rate	3-85° 2theta, virtual step 0,017° 2theta, 100s x step.

Tabella 1: informazioni e caratteristiche del diffrattometro usato.

Le analisi effettuate sono state eseguite tramite il software *X'Pert Pro Data Collector* (PANalytical copyright) ed elaborate mediante software *HighScore Plus*

(PANalytical copyright). La raccolta dei dati è stata eseguita con scansione continua nell'intervallo angolare $2\theta = 3-85^\circ$.

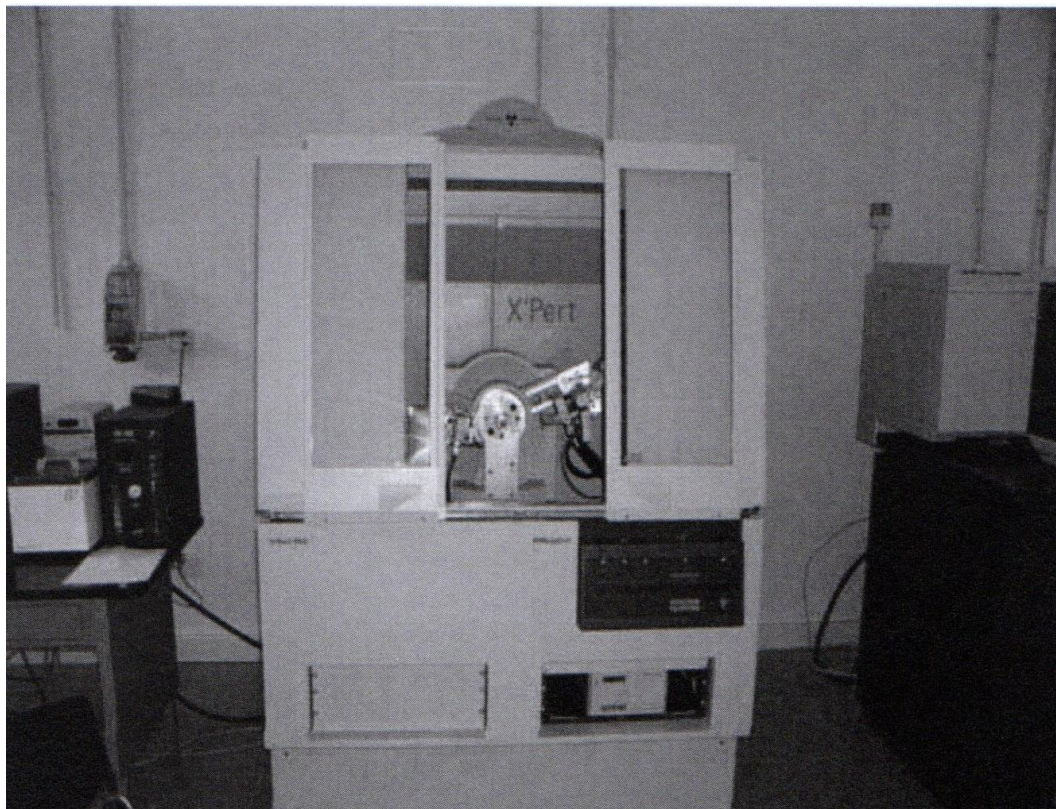


Figura 35: diffrattometro PANalytical x'Pert Pro (θ - θ) con geometria BRAGG-BRENTANO.

Tale strumento permette di identificare le fasi presenti nel campione e di avere un'analisi semi-quantitativa delle fasi stesse. La legge base è quella di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Si può in questo modo determinare l'angolo di diffrazione di Bragg per numerosi piani reticolari e quindi determinare i parametri di cella elementare ed identificare le fasi presenti.

Il risultato prodotto sarà un diffrattogramma avente sull'asse delle ascisse l'angolo 2θ e su quello delle ordinate le intensità, i picchi prodotti avranno un'intensità maggiore ad angoli 2θ più elevati. Esso sarà poi "analizzato" attraverso software appositi.

11.RISULTATI

I campioni analizzati alle polveri presentano le seguenti composizioni:

- SM26 (+106 cm): quarzo, calcite, albite, clinocloro, muscovite, kaolinite, gesso, dolomite, ortoclasio, interstratificato smectite-illite (Diffrat. 2);
- SM27 (+76 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, microclino, pirite, interstratificato smectite-illite;
- SM55 (+9 cm): quarzo, calcite, albite, dolomite, muscovite, clinocloro, kaolinite, phillipsite, microclino, interstratificato smectite-illite e smectite-clorite/kaolinite (Diffrat. 8);
- SM42 (+7 cm): quarzo, calcite, sanidino, analcime, lazurite, muscovite, biotite, kaolinite (Diffrat. 5);
- LU03 (-20 cm): quarzo, calcite, albite, clinocloro, muscovite, kaolinite, gesso, dolomite, ortoclasio, interstratificato smectite-illite (Diffrat. 4);
- SM31 (-60 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, microclino, pirite, interstratificato smectite-illite;
- LU21 (-75 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, microclino, pirite, interstratificato smectite-illite;
- SM32 (-80 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, microclino, pirite, interstratificato smectite-illite (Diffrat. 6);
- LU26 (-109 cm): quarzo, calcite, albite, clinocloro, pirite, muscovite, kaolinite, gesso, dolomite, ortoclasio, interstratificato smectite-illite (Diffrat. 3);
- SM33 (-115 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, microclino, pirite, interstratificato smectite-illite;

- SM35 (-140 cm): quarzo, calcite, albite, clinocloro, pirite, muscovite, kaolinite, gesso, dolomite, ortoclasio, interstratificato smectite-illite (Diffrat. 1).

Da questi campioni analizzati si può vedere come le fasi presenti all'interno dei diversi campioni siano pressoché le stesse, ossia abbiano la stessa mineralogia, e derivino perciò da sedimenti di uguale origine. Infatti i minerali che principalmente compongono tali fasi sono il quarzo, la calcite, il clinocloro, l'albite, la kaolinite, il gesso, la pirite, fillosilicati e altri minerali delle argille. Tale composizione rispecchia la descrizione delle facies fatta dove, a queste quote, si venivano a trovare fanghi fini di piattaforma esterna al cui interno sono presenti noduli di ferro che rispecchia un ambiente ad alto flusso di materia organica e scarsa ossigenazione.

Gli unici due campioni con composizione che differisce dagli altri nove sono l'SM55 e l'SM42 alle rispettive quote di +9 cm e + 7 cm (Diffrat. 11).

Nel primo (SM55) la differenza principale è data dalla presenza di phillipsite, un minerale del gruppo delle zeoliti (tectosilicato) presente spesso in cavità amigdaloidi in rocce basaltiche, cavità in rocce ignee acide (rioliti), cavità in rocce piroclastiche (tufi). È un prodotto di alterazione di feldspati e ceneri vulcaniche. La presenza di questo minerale, che insieme alle fasi principali rappresentano la mineralogia di questa roccia suggerisce che il campione sia stato raccolto in prossimità della cinerite "Pitagora Ash". Siamo quindi in una zona di transizione dove il sedimento può essere stato rimescolato. Inoltre nel diffrattogramma relativo si può ancora riconoscere la classica "gobba" fatta dalla presenza del vetro vulcanico, a conferma della precedente ipotesi.

Nel secondo (SM42), oltre alla normale presenza di quarzo e calcite, ci sono diversi minerali non trovati nei campioni precedenti: lazurite, analcime, sanidino. Il sanidino è il corrispettivo di alta temperatura dell'Ortoclasio e si rinviene nelle rocce vulcaniche (effusive) a composizione alcalina come trachite e fonoliti, ed è un minerale molto importante usato per le datazioni. L'analcime è un minerale

feldspatoide che si rinviene prevalentemente in rocce ignee alcaline sottosature in silice e spesso riempie cavità all'interno delle rocce vulcaniche. È prodotto di trasformazione della nefelina. La lazurite è un minerale appartenente al gruppo della sodalite (tectosilicato) che può presentare diverse varietà contenenti solfuri, solfati e cloruri. È un minerale feldspatoide che si rinviene in granuliti di alta temperatura o in rocce calcaree metamorfosate. Inoltre una differenza visibile nel diffrattogramma è la presenza, ben più visibile rispetto al campione precedente, della "gobba" data dalla presenza del vetro vulcanico. Tutte queste osservazioni fanno supporre di essere all'interno, come prevedibile, dello strato di cenerite "Pitagora Ash" di composizione prevalentemente tefritico-fonolitico vista la presenza di alcuni minerali come l'analcime (feldspatoide) e il sanidino.

Un'altra osservazione da fare, vedendo le analisi dei campioni, è la totale assenza di greigite nei campioni SM31 (-60 cm), LU21 (-75 cm), SM32 (-80 cm), LU26 (-109 cm), SM33 (-115 cm), SM35 (-140 cm), visibile invece tramite tecniche magnetiche. Questo può essere dovuto al fatto che la greigite è presente in quantità talmente ridotte da non essere rilevabile con tecniche diffrattometriche oppure perché presente come minerale amorfo e quindi privo di struttura cristallina ordinata. Per le analisi in XRD (*X Ray Diffraction*), un minerale solitamente deve essere presente per il 5% del totale del campione per essere rilevato. Per cui potrebbe essere necessario analizzare separatamente i minerali magnetici o i noduli di solfuri di ferro dove la greigite sarebbe presente in misura maggiore, riuscendo così a calcolare il rapporto Fe/S.

12.BERILLIO 10: POSSIBILI LEGAMI CON LE INVERSIONI DI CAMPO MAGNETICO TERRESTRE

Il Berillio è un elemento chimico presente nella tavola periodica con numero atomico 4 e simbolo Be, è un metallo alcalino-terroso, ha un solo isotopo stabile (^9Be) ed è trasparente ai raggi X. Viene prodotto in regioni dello spazio a bassa densità e temperatura attraverso la rottura di elementi più pesanti come O, N mediante reazioni nucleari con protoni e particelle alfa.

Tra gli altri, il ^{10}Be è uno degli isotopi instabili (cosmogenico, 4 protoni e 6 neutroni) del Be e viene utilizzato, grazie al suo tempo di dimezzamento di 1,4 Ma e alla sua variazione di produttività, come marker alternativo attraverso il quale l'evoluzione dell'intensità del campo magnetico può essere monitorata dando una stima indiretta dei cambiamenti del campo magnetico terrestre nel tempo. Inoltre esso è utilizzato per stimare altri processi quali esposizione della superficie all'erosione, datare eventi glaciali, *alluvial fan*, tettonica, eruzioni, ecc. Le linee di dipolo del campo magnetico si espandono nello spazio guidando i raggi cosmici verso l'atmosfera terrestre, la collisione con l'atmosfera porta a una serie di reazioni chimiche che producono cosmonuclidi (Beer et al., 2012). Più precisamente il ^{10}Be viene prodotto in atmosfera, via spallazione, dall'interazione tra radiazioni cosmiche (per lo più neutroni) e una varietà di atomi (ossigeno e azoto) e viene trasportato al suolo, dopo essersi attaccato a particelle come gli aerosol, mediante precipitazioni con pH inferiore a 5.5. La maggior parte della deposizione, dopo il mixing stratosfera-troposfera, avviene attorno ai 40° di latitudine.

Il tasso di produzione del ^{10}Be è vincolato dalla penetrazione delle particelle cosmiche nella magnetosfera e dall'orientazione delle linee di campo. Infatti i raggi cosmici raggiungono meglio l'atmosfera terrestre alle alte latitudini rispetto alle basse, dove i raggi cosmici vengono deflessi dalle linee di campo. Per cui una diminuzione di intensità del campo porterà ad una variazione di produzione di ^{10}Be maggiore alle basse latitudini. Ma questo effetto è omogeneizzato dalla circolazione atmosferica che redistribuisce il ^{10}Be cosicché anche alle alte latitudini (nelle calotte

glaciali) si possano vedere tali variazioni. Quindi ci si aspetta che il ^{10}Be aumenti nei periodi di campo magnetico debole e di inversione.

I primi studi effettuati da Raisbeck et al. 1994 però non ebbero esito positivo e non si trovò alcuna correlazione tra ^{10}Be e l'inversione e anche studi successivi effettuati non hanno dato certezze riguardo a questa possibilità.

In effetti la possibilità che il ^{10}Be registri un aumento in concomitanza con la diminuzione e inversione del campo dipende da molti fattori.

Innanzitutto la quantità di raggi cosmici (GCR= *Galactic Cosmic Ray*) che perviene in atmosfera è fondamentale per capire la quantità di ^{10}Be che può essere prodotta. Tali raggi inizialmente incontrano il vento solare che con la sua alta conduttività elettrica e bassa diffusività “congela” il campo magnetico portandolo fuori fino all'orbita di Plutone. Tale uscita crea un disturbo all'arrivo dei raggi cosmici sulla Terra, poiché vengono deflessi e l'energia viene persa. Da ciò si deduce che un'intensa attività solare è sfavorevole all'arrivo dei raggi cosmici, viceversa, la minore attività del Sole permette un maggior flusso di raggi cosmici verso la Terra. Successivamente il GCR incontra la magnetosfera terrestre che scherma le particelle a più bassa energia che riescono a penetrare alle alte latitudini dove le linee di campo si dispongono in verticale rispetto ai poli magnetici, mentre quelle a più alta energia talvolta penetrano anche in zona equatoriale nonostante qui le linee di campo siano disposte orizzontalmente fornendo un maggior effetto di schermatura. Per questo processo viene in genere ignorata la presenza della componente non dipolare del campo, poiché esso avviene ben prima di incontrare l'atmosfera terrestre.

Una volta raggiunta l'atmosfera terrestre, i raggi cosmici, come descritto sopra, portano alla formazione di ^{10}Be , successivamente trasportato e accumulato nei sedimenti marini e nelle calotte glaciali con dipendenza dai processi atmosferici, biogeochimici e oceanici che complicano e, talvolta, oscurano il record di produzione del ^{10}Be .

L'aumento di ^{10}Be può avvenire anche per cause indipendenti da variazioni di intensità del campo magnetico come ad esempio la diminuzione di attività solare (Fig. 36) che porta ad un aumento di raggi cosmici che raggiungono l'atmosfera oppure dalla variazione della grana e della litologia del sedimento.

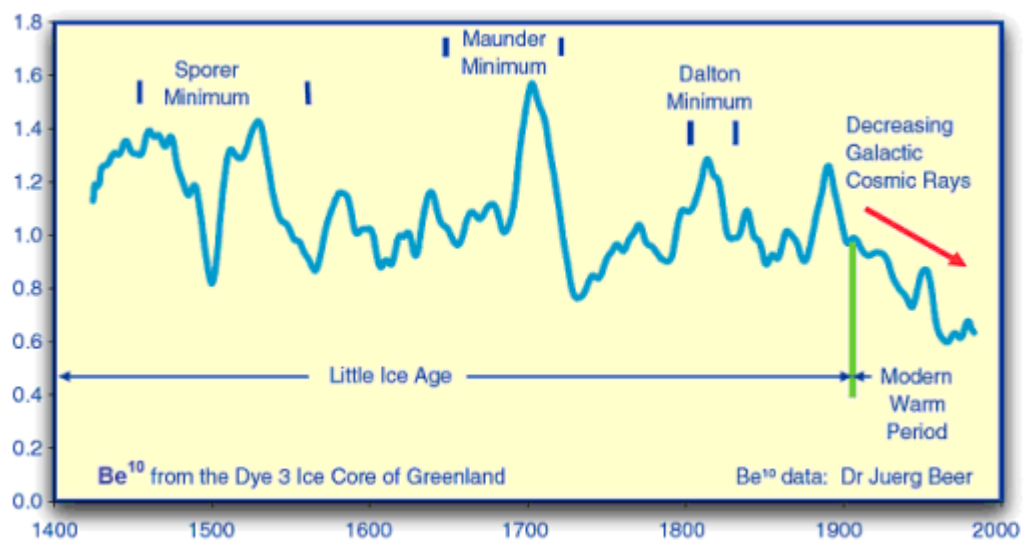


Figura 36: il grafico mostra la relazione tra la concentrazione di ^{10}Be e i principali minimi solari nel carotaggio effettuato in Groenlandia (Dye 3 Ice Core).
<https://daltonsinima.wordpress.com/2009/03/20/relazioni-tra-il-berillio-10-ed-il-clima/>

Scopo di questa parte di studio è capire se vi sono legami visibili, tramite analisi, tra ^{10}Be e l'inversione di campo magnetico visibile a Valle di Manche relativa al limite Brunhes-Matuyama.

13.METODI DI INDAGINE: STRUMENTI E MATERIALI

Riuscire ad isolare il ^{10}Be non è facile, e per fare ciò ci si avvale di metodi dispendiosi dal punto di vista economico e temporale (mesi). Infatti, per avere un dato affidabile, bisogna cercare di ridurre al minimo i possibili errori dati da processi atmosferici (precipitazioni, weathering ecc.) e sedimentari.

Ci sono vari metodi per estrarre il berillio 10:

- Il record di ^{10}Be viene condizionato per più della sua metà dalle precipitazioni e in secondo luogo da processi di *weathering* su vecchi sedimenti. Tali complicanze possono essere ridotte attraverso l'utilizzo della suscettibilità e coercitività magnetica dei depositi di loess, ottimi proxy per le paleo-precipitazioni (Zhou, 2007). A questo punto il ^{10}Be residuale viene tradotto in flusso attraverso l'utilizzo dei tassi di sedimentazione ed utilizzato per individuare un record di intensità di campo magnetico. I campioni di ^{10}Be sono preparati usando un *Accelerator Mass Spectrometry* (AMS). Una graduale smagnetizzazione termica viene effettuata sulla NRM riscaldando fino a 680°C con un incremento di circa 10-50 gradi per step. Poi viene rimossa una componente viscosa sotto i 200°C isolando la componente stabile sopra i $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$. Viene così creata una curva k-T (suscettività magnetica-temperatura) sul quale operare;
- Il berillio 10 può essere isolato attraverso la procedura di Tessier et al. (1979) attraverso diverse fasi che richiedono l'utilizzo di composti chimici quali MgCl_2 , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, HNO_3 , H_2O_2 , HF , H_2SO_4 che vanno a separare le sostanze che non servono all'analisi come carbonato di calcio, ossidi e idrossidi di alluminio e manganese, materia organica e residui vari. La purificazione tramite cromatografia permette la misurazione del ^{10}Be mediante AMS;
- Processi chimico fisici che portano alla separazione del quarzo dalla roccia e alla successiva estrazione dell' ^{26}Al e del ^{10}Be ;

- Il rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ autigenico e il flusso di ^{10}Be viene ricostruito attraverso la normalizzazione con il $^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$, proxy della produzione del radionuclide cosmogenico ^{10}Be in atmosfera;
- Usando un AMS, la concentrazione di ^{10}Be viene misurata dal rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ normalizzato con uno standard di BeO e corretto usando il tempo di dimezzamento del ^{10}Be .

68 campioni sono stati prelevati all'interno del MIS19 in un intervallo compreso tra i +3.75 m e i -2.45 m rispetto al “*Pitagora Ash*” per le analisi del ^{10}Be con una risoluzione di 10 cm e sono stati successivamente mandati in Cina e analizzati. Lo strumento utilizzato per l'analisi del ^{10}Be è un 3MV AMS con l'ausilio di 2 standard (RMB 3200, RMB 2400), mentre per il ^9Be è stato usato un ICP-AES.

14.RISULTATI

I risultati delle analisi sul berillio eseguite in Cina ed effettuate sui campioni della sezione di Valle di Manche sono stati analizzati e successivamente confrontati con la curva di $\delta^{18}\text{O}$ della sezione stessa (Fig. 37). In seguito è stato fatto un confronto con la sezione di Montalbano Jonico dove sono state effettuate analisi simili relative al berillio ma con minore risoluzione.

Bisogna, tuttavia, tenere conto del fatto che la concentrazione di ^{10}Be nei sedimenti marini è dipendente, oltre che dai tassi di produzione, dai processi ambientali (composizione chimica e granulometrica).

Il grafico di Figura 37 riporta: la curva del ^{10}Be , la curva del ^9Be , il rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ e la sua comparazione con la curva del $\delta^{18}\text{O}$ ricavata dall'analisi isotopica effettuata nel 2015 su esemplari di *Uvigerina peregrina*.

Poiché la concentrazione di ^{10}Be in atmosfera, aumenta nei periodi di inversione magnetica associata a bassa intensità di campo, si dovrebbe avere un picco anomalo di ^{10}Be in corrispondenza di tale evento ma, in Figura 37, tale picco non è registrato. La curva del ^{10}Be mostra un andamento irregolare che ha il suo minimo proprio in corrispondenza del livello "Pitagora", e tende ad aumentare sia andando verso l'alto, che verso il basso. Al fine di escludere un possibile errore, l'analisi è stata controllata "step by step" e ripetuta un paio di volte sui campioni vicini alla "Pitagora" ma i risultati non sono cambiati ($(2.79 \pm 0.09) \times 10^7$ e $(2.90 \pm 0.07) \times 10^7$ atomi/g).

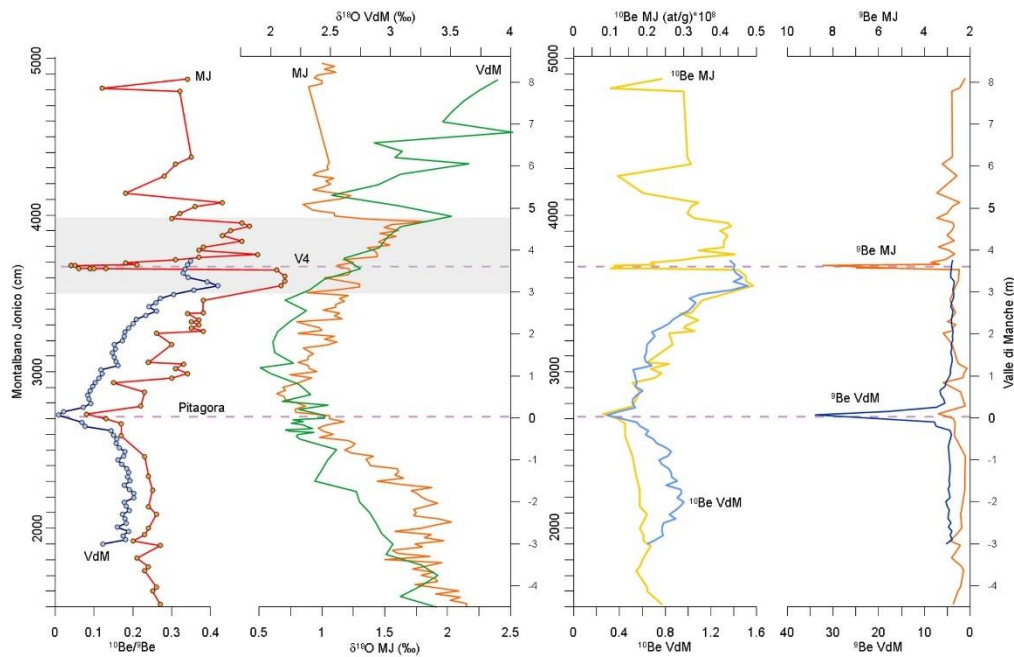


Figura 37: grafico che mostra le curve di ^9Be , ^{10}Be , rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$, $\delta^{18}\text{O}$ delle sezioni di Valle di Manche e Montalbano Jonico (Capraro, 2017).

La curva del ^9Be , invece, ha un andamento piuttosto lineare, eccezion fatta alla quota 0 m (*Pitagora Ash*) dove il ^9Be aumenta in maniera marcata. Questo è dovuto al fatto che un'eruzione ha permesso la deposizione della cinerite, con conseguente aumento della concentrazione di ^9Be in superficie oltre che a un forte aumento di ^{27}Al .

Inoltre, osservando il rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$, si nota che tale curva è per quasi la sua totalità influenzata dall'andamento del ^{10}Be ad eccezione della quota 0m (*Pitagora*) dove il forte afflusso di ^9Be provoca una diminuzione piuttosto marcata del rapporto sopra descritto.

Questi primi dati permettono di ipotizzare che l'evento eruttivo della cinerite abbia portato ad una forte diluizione dell'incremento di ^{10}Be atmosferico nei sedimenti e di conseguenza abbia eliminato il picco di ^{10}Be .

Il confronto tra la curva di ^{10}Be (e quindi del rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ visto il loro uguale andamento) e la curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ effettuata sui foraminiferi bentonici

evidenzia come le due curve abbiamo un andamento decisamente covariante. Facendo ciò si osserva chiaramente come bassi valori di ^{10}Be corrispondano a bassi valori di $\delta^{18}\text{O}$, viceversa, alti valori di ^{10}Be sono associati ad alti valori di $\delta^{18}\text{O}$. La curva del $\delta^{18}\text{O}$ nei foraminiferi bentonici rispecchia le variazioni eustatiche dovute all'avvicinarsi di periodi glaciali ed interglaciali, ma, allo stesso tempo, essa è influenzata dai fattori ambientali del fondale (temperatura, ossigenazione ecc.) che rispecchiano i processi locali avvenuti (tasso di sedimentazione, tipologia di sedimento ecc.).

Questo suggerisce che la concentrazione del ^{10}Be rinvenuta nei campioni di Valle di Manche, che rispecchia la curva del $\delta^{18}\text{O}$ nei foraminiferi bentonici, può essere influenzata in maniera preponderante dai cambiamenti a grande scala dei cicli glaciali-interglaciali che influenzano i processi sedimentari che portano all'accumulo e alla diagenesi del sedimento stesso. Va quindi momentaneamente esclusa l'ipotesi che la diminuzione di intensità del campo magnetico terrestre porti ad un diretto maggior accumulo di ^{10}Be nel sedimento stesso poiché influenzato da processi locali come quello sopra descritto (cinerite).

I risultati ottenuti sono stati, quindi, confrontati con la sezione di Montalbano Jonico su cui sono state effettuate analisi sul berillio nello stesso intervallo di tempo ma con una risoluzione di 25 cm (minore rispetto ai 10 cm della sezione di Valle di Manche) e una curva del $\delta^{18}\text{O}$ ricavata dal foraminifero bentonico *Melonis Barleanum* (infaunale intermedio) che abbonda in aree con alta disponibilità di nutrienti sottoforma di materia organica disponibile e in sedimenti ricchi in calcite.

Escludendo la parte alta del grafico, in Figura 37, dove la sezione di Montalbano Jonico (MJ) è probabilmente affetta da rimescolamento del sedimento a causa dell'ingresso di torbiditi, nel resto del grafico si osserva come la curva del $\delta^{18}\text{O}$ di entrambe le sezioni abbia gli stessi valori ad eccezione di una lieve diversità dovuta probabilmente al diverso tipo di specie bentonica utilizzata (*U. peregrina* a VdM vs *M. Barleanum* per MJ). Osservando il rapporto $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ delle due diverse sezioni si evince che l'andamento delle due curve si equivale dimostrando che entrambe seguono la curva del $\delta^{18}\text{O}$ delle corrispettive sezioni e che quindi

entrambe potrebbero essere influenzate dai cambiamenti a grande scala dei cicli glaciali-interglaciali che provocano un cambio della circolazione delle acque profonde e dai processi locali. Le differenze maggiori si riscontrano in corrispondenza dei picchi di ^9Be che si collocano in prossimità delle cineriti. Il picco di ^9Be ben visibile a VdM corrispondente alla Pitagora, a MJ non è così evidente probabilmente a causa di processi locali che hanno portato ad un rimescolamento del sedimento. Viceversa, il picco di ^9Be corrispondente alla cinerite V4 di MJ non è ben visibile a VdM, questo può essere dovuto o al semplice fatto che la curva del Be a Valle di Manche non arriva a livello della cinerite V4 di MJ o al rimescolamento che cancella il segnale del Be a VdM. A tale scopo sono state effettuate delle analisi alla diffrazione da polveri sui campioni SM16/68 e SM16/70 di VdM raccolti nel 2016 per vedere un'eventuale diversità di fasi mineralogiche nel presunto arco temporale dell'intervallo V4 a MJ ma senza successo. Infatti i campioni avevano le seguenti composizioni:

- SM16/68 (+340 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, pirite e feldspato;
- SM16/70 (+350 cm): quarzo, calcite, clinocloro, albite, dolomite stechiometrica, dolomite non stechiometrica, sericite, kaolinite, gesso, pirite e feldspato (Diffrat. 7).

I campioni rispecchiano la composizione mineralogica dei campioni sottostanti, escludendo di fatto la presenza di una possibile cinerite a VdM, almeno in quella posizione.

15.CONCLUSIONI

La sezione di Valle di Manche, localizzata nel Bacino di Crotona, è stata investigata dal punto di vista isotopico effettuando analisi di dettaglio sui gusci del foraminifero bentonico *Uvigerina peregrina* all'interno del MIS 21. I dati ottenuti hanno permesso una caratterizzazione paleoclimatica e paleoceanografica della sezione e sono stati utili a migliorare la nostra conoscenza sulle dinamiche del Mediterraneo centrale nel Pleistocene inferiore e medio. Dai dati raccolti si evince che si può avere un'ottima correlazione con i record oceanici del MIS 21, grazie a strumenti cronostratigrafici indipendenti. Il record isotopico locale è tuttavia influenzato da fattori locali e regionali che testimoniano eventi quali l'intensità del *runoff* costiero, una netta variabilità nella temperatura delle acque di fondo in un contesto prevalente di piattaforma.

Inoltre un'analisi effettuata sui campioni raccolti nel MIS 19, all'interno della stessa sezione, ha permesso di approfondire lo studio riguardante l'inversione paleomagnetica del Brunhes-Matuyama e le sue relative problematiche. Attraverso la diffrazione da polveri si è ottenuta una maggiore conoscenza riguardante le fasi mineralogiche presenti all'interno dei campioni investigati con particolare attenzione al mancato rilevamento di greigite con conseguente impossibilità di dare un giudizio sulla sua possibile interferenza nel record paleomagnetico. Lo studio del Berillio 10 mediante AMS (*Accelerator Mass Spectrometer*) ha permesso di avere, per la prima volta, un record di dati riguardante la sua concentrazione nel sedimento in questa sezione. Ciò ci ha permesso di confrontare la curva di ^{10}Be con l'intensità del campo magnetico e la curva di $\delta^{18}\text{O}$ suggerendo quindi che la concentrazione di ^{10}Be al suolo, oltre che a dipendere dall'attività solare e dall'intensità del campo magnetico, possa essere fortemente influenzata da processi locali atmosferici, oceanici e locali.

TABELLE

CAMPIONE	N° ESEMPLARI UVIGERINA PEREGRINA		FRAZIONE GRANULOMETRICA	QUOTA RISPETTO A PITAGORA (0m)
	NEL CAMPIONE	PRESI		
SM16/167	>20	20	250-355 µm	-17,94
SM16/165	>20	20	250-355 µm	-18,06
SM16/163	>20	20	250-355 µm	-18,18
SM16/161	>21	21	250-355 µm	-18,30
SM16/159	>22	22	250-355 µm	-18,42
SM16/157	>26	26	250-355 µm	-18,54
SM16/155	>20	20	250-355 µm	-18,66
SM16/153	>21	21	250-355 µm	-18,78
SM16/151	>22	22	250-355 µm	-18,90
SM16/149	>20	20	250-355 µm	-19,02
SM16/147	>20	20	250-355 µm	-19,14
SM16/145	>20	20	250-355 µm	-19,30
SM16/143	>20	20	250-355 µm	-19,38
SM16/141	>21	21	250-355 µm	-19,58
SM16/139	>20	20	250-355 µm	-19,66
SM16/137	>20	20	250-355 µm	-19,82
SM16/135	>23	23	250-355 µm	-19,96
SM16/133	>21	21	250-355 µm	-20,14
SM16/131	>20	20	250-355 µm	-20,30
SM16/129	>20	20	250-355 µm	-20,46
SM16/127	>20	20	250-355 µm	-20,62
SM16/125	>20	20	250-355 µm	-20,80
SM16/123	>20	20	250-355 µm	-20,94
SM16/121	>20	20	250-355 µm	-21,10
SM16/119	>20	20	250-355 µm	-21,30
SM16/117	>20	20	250-355 µm	-21,42
SM16/115	>20	20	250-355 µm	-21,58
SM16/113	>20	20	250-355 µm	-21,70
SM16/111	>20	20	250-355 µm	-21,90
SM16/109	>20	20	250-355 µm	-22,06
SM16/107	>20	20	250-355 µm	-22,20
SM16/105	>20	20	250-355 µm	-22,38
SM16/103	>20	20	250-355 µm	-22,54
SM16/101	16	16	250-355 µm	-22,70
SM16/99	14	14	250-355 µm	-22,86
SM16/97	9	9	250-355 µm	-23,00
SM16/95	1	1	<250 µm	-23,15
SM16/93	7	7	250-355 µm	-23,30
SM16/91	7	7	250-355 µm	-23,45
SM16/89	5	5	250-355 µm	-23,60
SM16/87	2	2	250-355 µm	-23,75
SM16/85	9	9	250-355 µm	-23,90
SM16/83	3	3	250-355 µm	-24,05
SM16/81	6	6	250-355 µm	-24,20
SM16/79	6	6	250-355 µm	-24,35
SM16/77	8	8	250-355 µm	-24,50

Tabella 2: dati sugli esemplari trovati e prelevati dai campioni nella fase di picking.

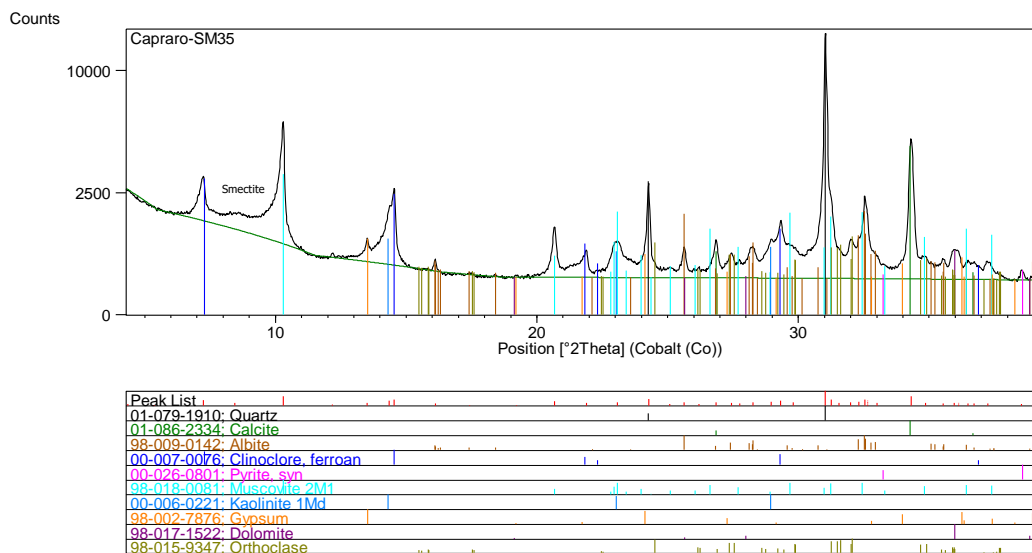
CAMPIONE	N°ESEMPLARI UVIGERINA PEREGRINA		QUOTA RISPETTO A PITAGORA (0m)	PARTICOLARITÀ
	PRESI	FRANTUMATI		
SM16/167	20	12	-17,94	
SM16/165	20	12	-18,06	
SM16/163	20	13	-18,18	
SM16/161	21	13	-18,30	
SM16/159	22	12	-18,42	
SM16/157	26	13	-18,54	
SM16/155	20	12	-18,66	
SM16/153	21	12	-18,78	
SM16/151	22	13	-18,90	
SM16/149	20	13	-19,02	
SM16/147	20	13	-19,14	
SM16/145	20	12	-19,30	
SM16/143	20	13	-19,38	
SM16/141	21	12	-19,58	
SM16/139	20	13	-19,66	mat. Organica
SM16/137	20	12	-19,82	
SM16/135	23	12	-19,96	
SM16/133	21	12	-20,14	
SM16/131	20	12	-20,30	
SM16/129	20	12	-20,46	
SM16/127	20	12	-20,62	
SM16/125	20	12	-20,80	
SM16/123	20	12	-20,94	
SM16/121	20	12	-21,10	
SM16/119	20	12	-21,30	
SM16/117	20	12	-21,42	
SM16/115	20	12	-21,58	pirite
SM16/113	20	12	-21,70	
SM16/111	20	13	-21,90	
SM16/109	20	12	-22,06	
SM16/107	20	12	-22,20	pirite
SM16/105	20	13	-22,38	
SM16/103	20	12	-22,54	
SM16/101	16	12	-22,70	pirite
SM16/99	14	12	-22,86	pirite
SM16/97	9	9	-23,00	pirite
SM16/95	1	1	-23,15	
SM16/93	7	7	-23,30	pirite
SM16/91	7	7	-23,45	pirite
SM16/89	5	5	-23,60	
SM16/87	2	2	-23,75	
SM16/85	9	9	-23,90	
SM16/83	3	3	-24,05	pirite
SM16/81	6	6	-24,20	
SM16/79	6	6	-24,35	
SM16/77	8	8	-24,50	

Tabella 3: dati e informazioni sugli esemplari frantumati per l'analisi allo spettrometro di massa.

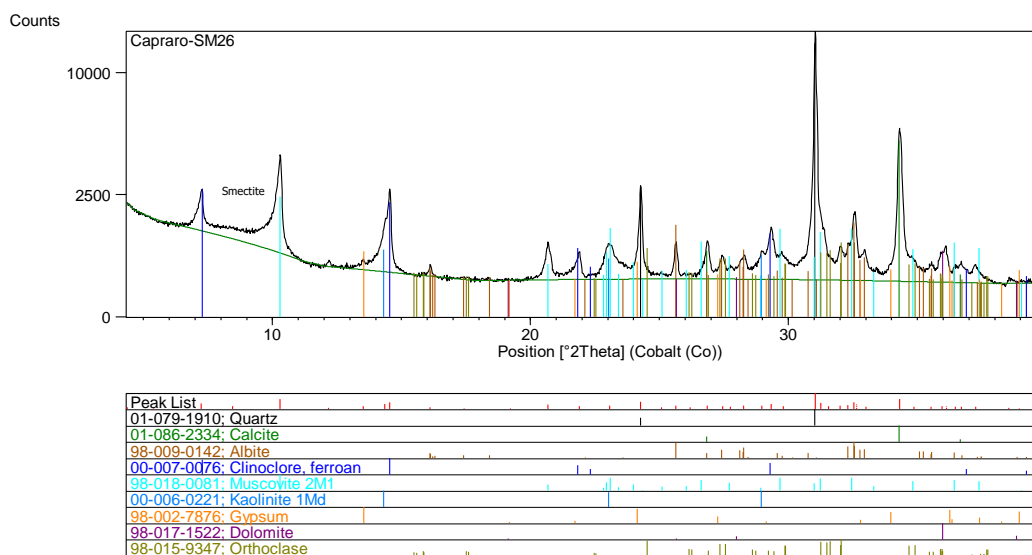
CAMPIONE	QUOTA	FRANTUMATI	$\delta^{18}O$	$\delta^{13}C$
SM16/167	-17,94	12	2,48440953	-0,23168222
SM16/165	-18,06	12	2,16667896	0,17346736
SM16/163	-18,18	13	2,28717602	-0,16101778
SM16/161	-18,30	13	2,10712609	-0,08908106
SM16/159	-18,42	12	1,91866236	-0,23308160
SM16/157	-18,54	13	2,07661542	-0,09453033
SM16/155	-18,66	12	1,89137110	-0,32598063
SM16/153	-18,78	12	1,92675171	-0,56909922
SM16/151	-18,90	13	2,04537860	-0,61269970
SM16/149	-19,02	13	1,53662488	-1,04208364
SM16/147	-19,14	13	1,92606974	-0,86976889
SM16/145	-19,30	12	1,78281513	-0,75403928
SM16/143	-19,38	13	1,75991315	-0,74632104
SM16/141	-19,58	12	1,16773007	-0,16238347
SM16/139	-19,66	13	1,81092667	-0,66978300
SM16/137	-19,82	12	2,05747798	-0,73818561
SM16/135	-19,96	12	2,18164123	-0,66202608
SM16/133	-20,14	12	2,30980936	-0,52408039
SM16/131	-20,30	12	2,35961168	-0,57099803
SM16/129	-20,46	12	2,50512206	-0,45224121
SM16/127	-20,62	12	2,51616887	-0,47552413
SM16/125	-20,80	12	2,57946134	-0,49757761
SM16/123	-20,94	12	2,43390330	-0,69553136
SM16/121	-21,10	12	2,45889834	-0,49786459
SM16/119	-21,30	12	2,56701114	-0,54167059
SM16/117	-21,42	12	2,63113164	-0,53491879
SM16/115	-21,58	12	2,93515866	-0,40091704
SM16/113	-21,70	12	2,89130289	-0,54013370
SM16/111	-21,90	13	2,84358857	-0,48212487
SM16/109	-22,06	12	3,03895135	-0,51851989
SM16/107	-22,20	12	2,42829022	-0,51224096
SM16/105	-22,38	13	2,68930887	-0,53865283
SM16/103	-22,54	12	2,81370604	-0,52795114
SM16/101	-22,70	12	2,83590714	-0,70486709
SM16/99	-22,86	12	2,86253106	-0,59513189
SM16/97	-23,00	9	no data	no data
SM16/95	-23.15	1	no data	no data
SM16/93	-23.30	7	no data	no data
SM16/91	-23.45	7	no data	no data
SM16/89	-23.60	5	no data	no data
SM16/87	-23.75	2	no data	no data
SM16/85	-23.90	9	no data	no data
SM16/83	-24.05	3	no data	no data
SM16/81	-24.20	6	no data	no data
SM16/79	-24.35	6	no data	no data
SM16/77	-24.50	8	no data	no data

Tabella 4: risultati delle analisi isotopiche dei campioni di *Uvigeina peregrina*.

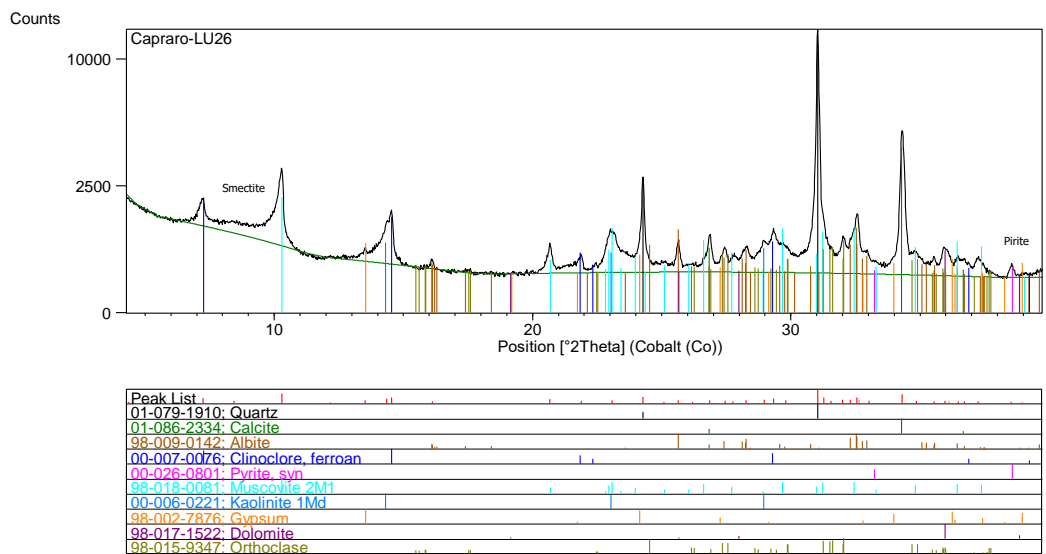
DIFFRATTOGRAMMI



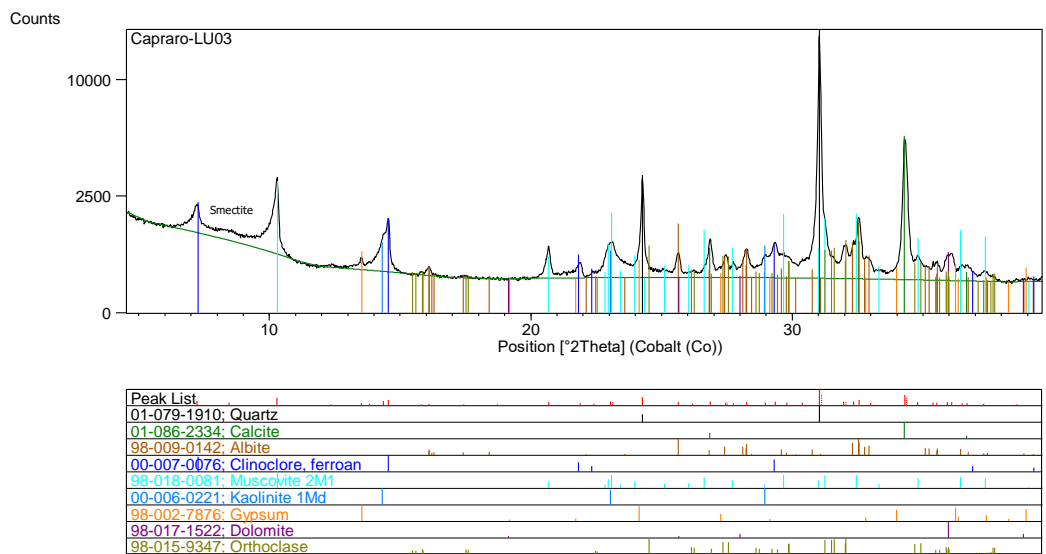
Diffratogramma 1: campione SM35.



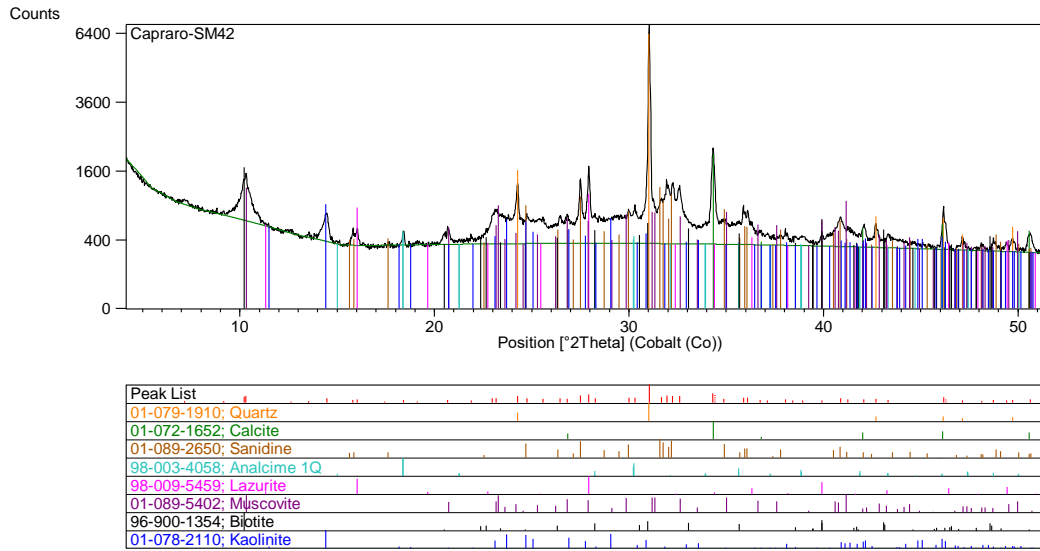
Diffratogramma 2: campione SM26.



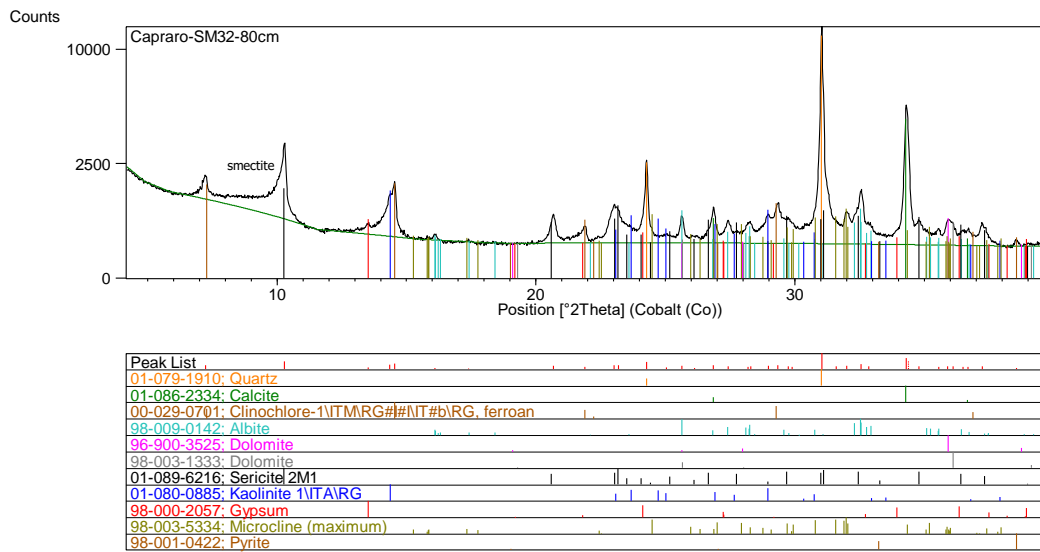
Diffratogramma 3: campione LU26.



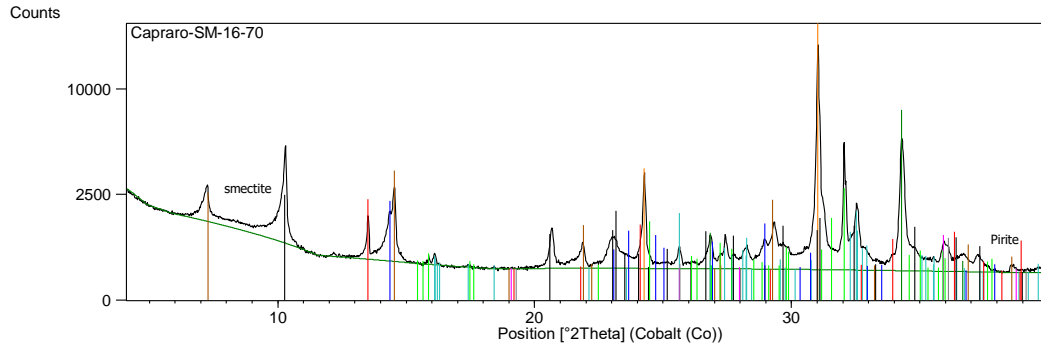
Diffratogramma 4: campione LU03.



Diffattogramma 5: campione SM42.

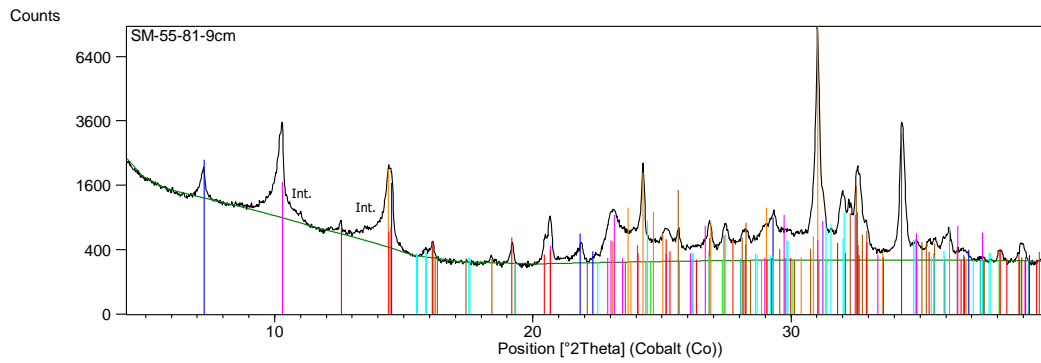


Diffattogramma 6: campione SM32.



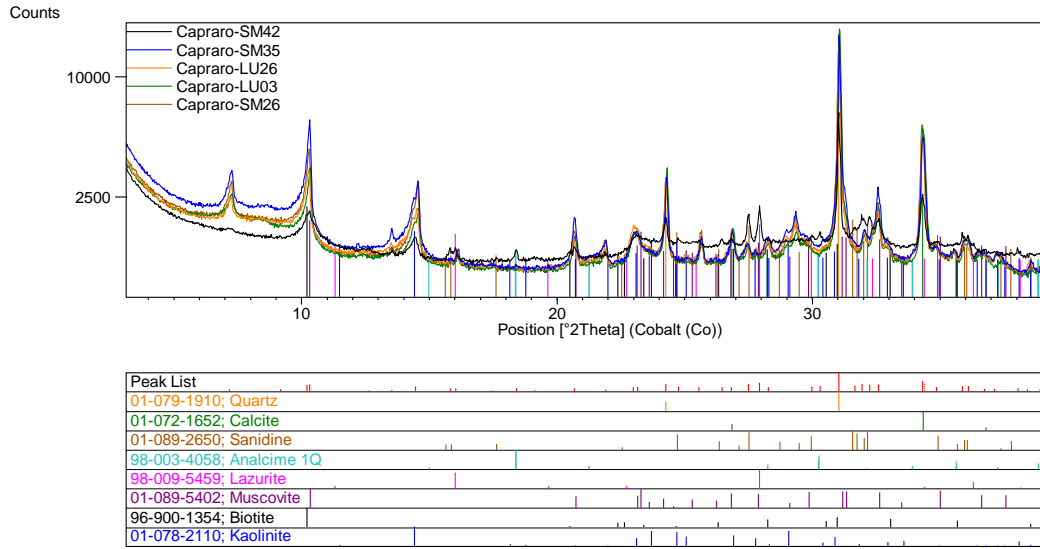
Peak List
01-079-1910: Quartz
01-086-2334: Calcite
00-029-0701: Clinocllore-1\ITM\RG#\#NIT#\b\RG_ferroan
98-009-0142: Albite
96-900-3525: Dolomite
98-003-1333: Dolomite
01-089-6216: Sericite\2M1
01-080-0885: Kaolinite 1\ITA\RG
98-000-2057: Gypsum
98-001-0422: Pyrite
00-019-0932: Microcline_intermediate

Diffattogramma 7: campione SM16/70.

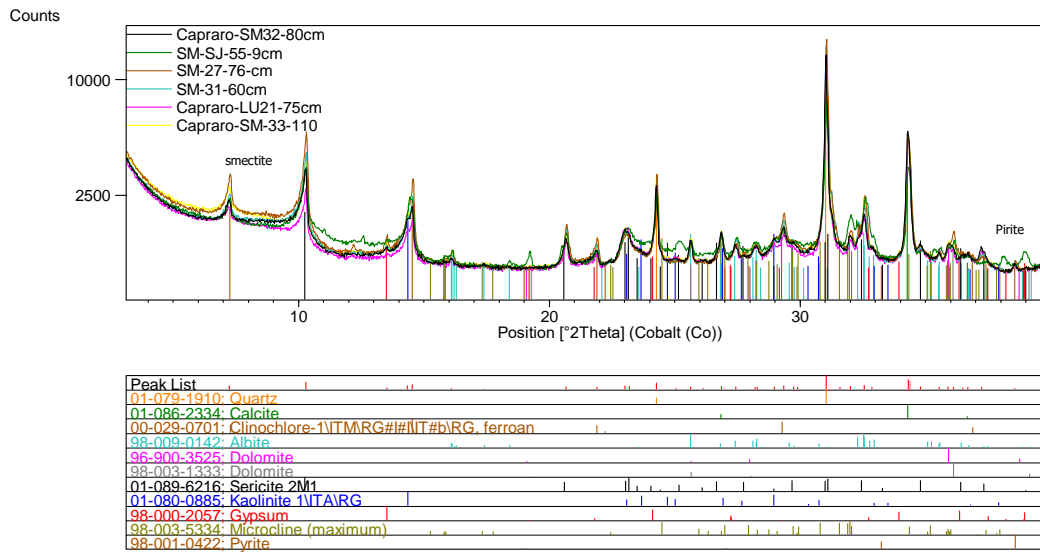


Peak List
01-079-1910: Quartz
01-083-0578: Calcite
96-900-9664: Albite
96-900-0886: Dolomite
96-900-9274: Muscovite-2M1
00-007-0076: Clinocllore_ferroan
96-900-9235: Kaolinite
98-002-3902: Phillipsite
98-010-0819: Microcline (intermediate)

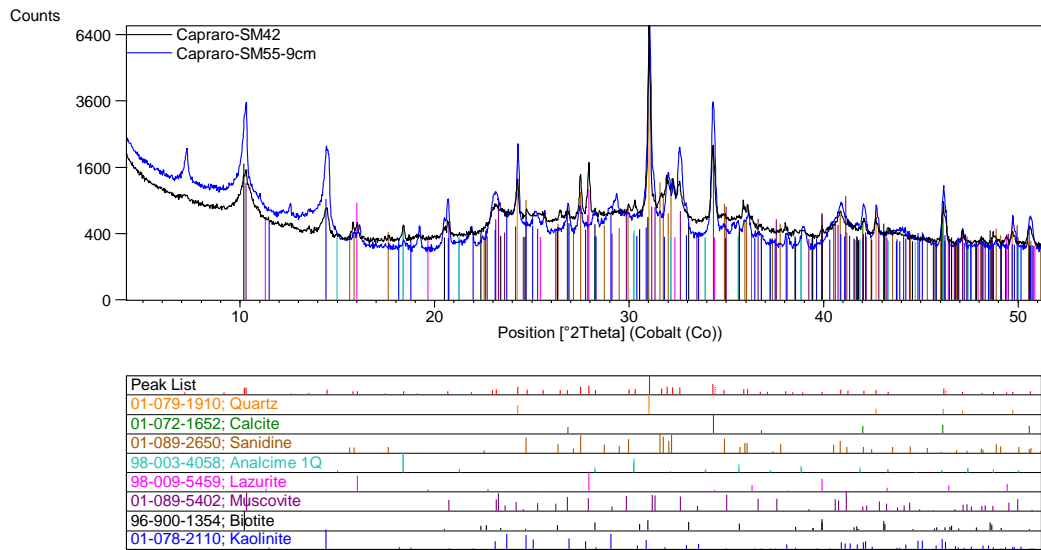
Diffattogramma 8: campione SM55.



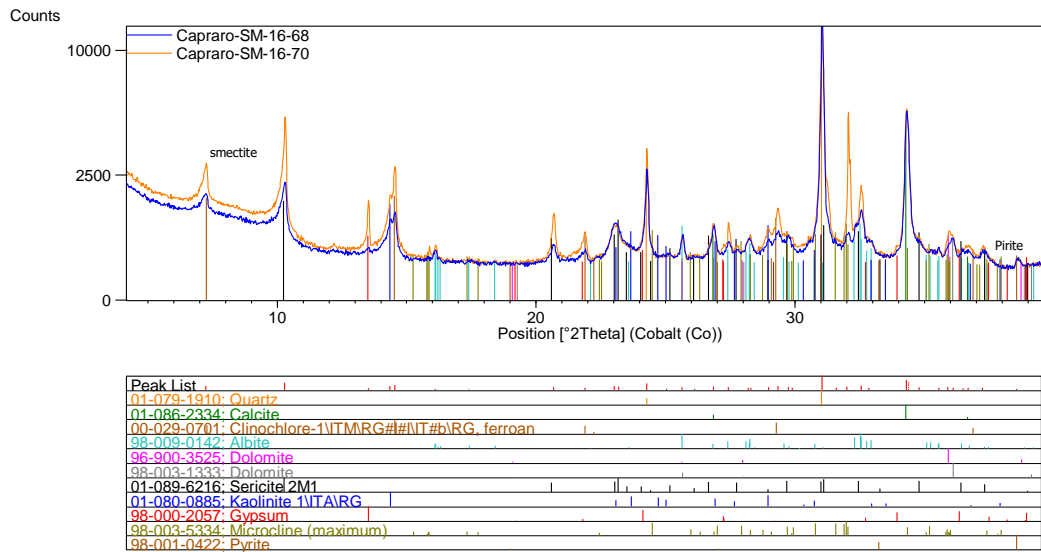
Diffratogramma 9: comparazione della prima run di campioni effettuata.



Diffratogramma 10: comparazione della seconda run di campioni effettuata.



Diffratogramma 11: comparazione tra i due campioni di composizione cineritica (SM42) e cineritico-carbonatica (SM55).



Diffratogramma 12: comparazione tra i campioni usati per vedere l'eventuale presenza di una cinerite dopo le analisi al Berillio.

BIBLIOGRAFIA

- 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. 255-259.
- BASSINOT, F.C., LABEYRIE, L.D., VINCENT, E., QUIDELLEUR, X., SHACKLETON, N.J., LANCELOT, Y., 1994. *The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes–Matuyama magnetic reversal*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 126, 91–108.
- BEER, J., MCCRACKEN, K., VON STEIGER, R., 2012. *Cosmogenic Radionuclides: Theory and Applications in the Terrestrial and Space Environments*. Springer, Berlin, doi: 10.1007/978-3-642-14651-0.
- BERGER, W.H., BICKERT, T., WEFER, G., & YASUDA, M. K. 1995. Brunhes–Matuyama boundary: 790 k.y. date consistent with ODP Leg 130 oxygen isotope records based on fit to Milankovitch template. *Geophysical Research Letters*, 22, 1525–1528.
- BOURLES, D., RAISBECK, M., YIOU, F., 1988. ^{10}Be and ^9Be in marine sediments and their potential for dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.53, pp. 443-452.
- BOURLES, D.L., RAISBECK, G.M., YIOU, F., 1989. ^{10}Be and ^9Be in Marine sediments and their potential for dating. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (2), 443–452.
- CAPRARO, L., ASIOLI, A., BACKMAN, J., BERTOLDI, R., CHANNEL, J.E.T., MASSARI, F., RIO, D., 2005. *Climatic patterns revealed by pollen and oxygen isotope records across the Brunhes–Matuyama boundary in the central Mediterranean (Southern Italy)*. Geological Society, London, Special Publications 247, pp. 159-182.
- CAPRARO, L., MASSARI, F., RIO, D., FORNACIARI, E., BACKMAN, J., CHANNEL, J.E.T., MACRÌ, P., PROSSER, G., SPERANZA, F., 2011. *Chronology of the Lower-Middle Pleistocene succession of the south-western part of the Crotona*

- Basin (Calabria, Southern Italy)*. Quaternary Science Reviews 30 (2011) pp. 1185-1200.
- CAPRARO, L., MACRÍ, P., SCARPONI, D., RIO, D., 2015. *The Lower to Middle Pleistocene Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy): state of the art and current advances*. Quaternary International 383 (2015), pp. 36-46.
- CAPRARO, L., FERRETTI, P., MACRÍ, P., SCARPONI, D., TATEO, F., FORNACIARI, E., BELLINI, G., DALAN, G., 2016. *The Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy): a high resolution record of the Early-Middle Pleistocene transition (MIS 21-MIS 19) in the Central Mediterranean* (submitted).
- CHANNELL, J.E.T. & KLEIVEN, H., 2000. *Geomagnetic palaeointensities and astrochronological ages for the Matuyama–Brunhes boundary and the Jaramillo Subchron: Palaeomagnetic and oxygen isotope records from ODP Site 983*. Philosophical Transactions of the Royal Society, 358, 1027–1047.
- CLARK, P.U., ARCHER, D., POLLARD, D., BLUM, J.D., RIAL, J.A., BROVKIN, V., MIX, A.C., PISIASG, N.G., ROYET, M., 2006. *The Middle Pleistocene Transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric pCO₂*. Quaternary Science Reviews 25, 3150-3184, 2006
- COOKE, S., ROHLING, E.J., 2003. *Stable Isotopes in Foraminiferal Carbonate*. School of Ocean and Earth Science. University of Southampton, Southampton Oceanography Centre, Southampton SO14 3ZH, UK.
- COPLIN, T.B., 1995. *New IUPAC guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data*. J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 100, p. 285.
- CORLISS, B. H., 1991. *Morphology and microhabitat preferences of benthic foraminifera from the northwest Atlantic Ocean*. Mar. Micropaleontol. 17: 195-236.
- DREYFUS, G.B., RAISBECK, G.M., PARRENIN, F., JOUZEL, J., GUYODO, Y., NOMADE, S., MAZAUD, A., 2008. *An ice core perspective on the age of the Matuyama–Brunhes boundary*. Earth and Planetary Science Letters 274, 151-156.
- DUHR, A., HILKERT, A.W., *Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany*. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$. *Determination of Carbonates Using Thermo Scientific GasBench II*, 2008. Thermo Fischer Scientific Inc.

- FERRETTI, P., CROWHURST, S. J., HALL, M. A., CACHO, I., 2010. *North Atlantic millennial-scale climate variability 910 to 790 ka and the role of the equatorial insolation forcing*. Earth and Planetary Science Letters 293 (2010), pp. 28-41.
- FERRETTI, P., CROWHURST, S.J., NAAFS, B.D.A., BARBANTE, C., 2015. *The Marine Isotope Stage 19 in the mid-latitude North Atlantic Ocean: astronomical signature and intra-interglacial variability*. Quaternary Science Reviews 108, 95-110.
- GATTUSO, J. P., HANSSON, L., *Ocean Acidification*, 2011, p. 2.
- GREW, E. S., 2012. *Beryllium: mineralogy, petrology and geochemistry*. Reviews in mineralogy & geochemistry.
- HEAD, M.J., GIBBARD, P.L., 2005. *Early–Middle Pleistocene transitions: an overview and recommendation for the defining boundary*. Geological Society, London, Special Publications 247.
- HEAD, M.J., PILLANS, B., FARQUHAR, S., 2008. *The Early-Middle Pleistocene Transition: characterization and proposed guide for the defining boundary*. Episodes 31, 255-259.
- HEAD, M. J., GIBBARD, P. L., 2015. *Early-Middle Pleistocene transitions: Linking terrestrial and marine realms*. Quaternary International 389 (2015), pp. 7-46.
- HILGEN, F.J., 1991. Astronomical calibration of Gauss to Matuyama sapropels in the Mediterranean and implication for the geomagnetic polarity timescale. Earth Planet. Sci. Lett. 104, 226–244.
- HORNG, C.-S., LEE, M.-Y., PALIKE, H., WEI, K.-Y., LIANG, W.-T., IIZUKA, Y., TORII, M., 2002. *Astronomically calibrated ages for geomagnetic reversals within the Matuyama chron*. Earth Planets Space 54, 679-690.
- LISIECKI, L. E., RAYMO, M. E., 2005. *A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $D18O$ records*. Paleoceanography, Vol. 20, PA1003, doi:10.1029/2004PA001071, 2005.
- MASSARI, F., RIO, D., SGAVETTI, M., PROSSER, G., D’ALESSANDRO, A., ASIOLI, A., CAPRARO, L., FORNACIARI, E., TATEO, F., 2002. *Interplay between tectonics and glacio-eustasy: Pleistocene succession of the Croton Basin*,

- Calabria (southern Italy)*. Geological Society of American Bulletin 114 no.10 (2002), pp.1183-1209.
- MASSARI, F., CAPRARO, L., RIO, D., 2007. *Climatic modulation of timing of systems tract development with respect to sea level changes (Middle Pleistocene of Crotona, Calabria, Southern Italy)*. Journal of Sedimentary Research 77, pp. 461–468.
- MELIÈRES, M.A., MARÉCHAL, C., 2010. *Climate Change: Past, Present and Future*, p. 50.
- PRETO, N., BREDI, A., DAL CORSO, J., FRANCESCHI, M., ROCCA, F., SPADA, C., ROGGI, G., 2016. *The Loppio Oolitic Limestone (Early Jurassic, Southern Alps): A prograding oolitic body with high original porosity originated by a carbonate platform crisis and recovery*. Marine and Petroleum Geology xxx (2016), pp. 1-18.
- RAILSBACK, L.B., GIBBARD, P.L., HEAD, M.J., VOARINTSOA, N.R.G., TOUCANNE, S., 2015. *An optimized scheme of lettered marine isotope substages for the last 1.0 million years, and the climatostratigraphic nature of isotope stages and substages*. Quaternary Science Reviews 111, 94-106.
- RAISBECK, G. M., YIOU, F., ZHOU, S. Z., 1994. *Paleointensity puzzle*. Nature, 371, 207.
- RAVELO, C., HILLAIRE-MARCEL, C., 2007. *The use of Oxygen and Carbon Isotopes Foraminifera in Paleoceanography*. Developments in Marine Geology, Vol.1 (2007), pp. 735-764.
- RICHMOND, G.M., 1996. *The INQUA-approved provisional Lower-Middle Pleistocene boundary*. In: TURNER, C. (Ed.), *The Early-Middle Pleistocene in Europe*. Balkema, Rotterdam, pp. 319-326.
- RIO, D., CHANNEL, J.E.T., MASSARI, F., POLI, M.S., SGAVETTI, M., D’ALESSANDRO, A., PROSSER, G., 1996. *Reading Pleistocene eustasy in a tectonically active siliciclastic shelf setting (Crotona peninsula, Southern Italy)*. Geology 24, pp. 743-746.
- ROBERTS, A.P., CHANG, L., ROWAN, C. J., HORNG, C-S., FLORINDO, F., 2011. *Magnetic properties of sedimentary Greigite (Fe_3S_4): an update*. Rev. Geophys., 49, RG1002, doi:10.1029/2010RG000336.

- ROBERTS, A. P., 2015. *Magnetic mineral diagenesis*. Earth-Science Reviews 151 (2015) 1–47.
- RODA, C., 1964. *Distribuzione e facies dei sedimenti Neogenici del Bacino Crotonese*. Geol. Romana 3, pp. 319-366.
- RUDDIMAN, W.F., RAYMO, M., MCINTYRE, A., 1986. *Matuyama 41,000-year cycles: North Atlantic Ocean and Northern Hemisphere ice sheets*. Earth Planet. Sci. Lett. 80, 117–129.
- 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.
- SAGNOTTI, L., CASCELLA, A., CIARANFI, N., MACRÌ, P., MAIORANO, P., MARINO, M., TADDEUCCI, J., 2010. *Rock magnetism and palaeomagnetism of the Montalbano Jonico section (Italy): evidence for late diagenetic growth of greigite and implications for magnetostratigraphy*. Geophysical Journal International 180, pp 1049-1066.
- SAGNOTTI, L., GIACCIO, B., LIDDICOAT, J. C., NOMADE, S., RENNE, P. R., SCARDIA, G., SPRAIN, C. J., 2016. *How fast was the Matuyama-Brunhes geomagnetic reversal? A new subcentennial record for the Sulmona Basin, central Italy*. Geophysical Journal International 204 (2016), pp. 798-812.
- SCARPONI, D., HUNTLEY, W.H., CAPRARO, L., RAFFI, S., 2014. *Stratigraphic paleoecology of the Valle di Manche section (Crotone Basin, Italy): A candidate GSSP of the Middle Pleistocene*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 402, pp. 30–43.
- SHACKLETON, N.J. & OPDYKE, N.D. 1973. *Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific core V28–239, late Pliocene to latest Pleistocene*. Memoirs of the Geological Society of America, 145, 449–464.
- SHACKLETON, N.J., BERGER, A., PELTIER, W.R., 1990. *An alternative astronomical calibration of the lower Pleistocene timescale based on ODP Site 677*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Earth Sciences 81, 251-261.
- SHEEPERS, P.J.J., 1994. *Tectonic rotations in the Tyrrhenian arc system during the Quaternary and Late Tertiary*. Geol. Ultraiect. a pp. 112, 350.

- SIMON, Q., THOUVENY, N., BOURLES, D. L., VALET, J-P., BASSINOT, F., MENABREAZ, L., GUILLOU, V., CHOY, S., BEAUFORT, L., 2016. *Authigenic $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio signatures of the cosmogenic nuclide production linked to geomagnetic dipole moment variation since the Brunhes/Matuyama boundary*. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 121 (2016), pp. 7716-7741.
- SIMON, Q., THOUVENY, N., BOURLES, D.L., NUTTIN, L., HILLAIRE-MARCEL, C., ST-ONGE, G., 2016b. *Authigenic $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratios and ^{10}Be -fluxes ($^{230}\text{Th}_{\text{xs}}$ -normalized) in central Baffin Bay sediments during the last glacial cycle: paleoenvironmental implications*. *Quat. Sci. Rev.* 140, 142–162.
- SIMON, Q., BOURLES, D. L., BASSINOT, F., NOMADE, S., MARINO, M., CIARANFI, N., GIRONE, A., MAIORANO, P., THOUVENY, N., CHOY, S., DEWILDE, F., SCAO, V., ISGUDER, G., BLAMART, D., ASTER TEAM. 2016. *Authigenic $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio signature of the Matuyama-Brunhes boundary in the Montalbano Jonico marine succession*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.052>.
- SUGANUMA, Y., YOKOHAMA, Y., YAMAZAKI, T., KAWAMURA, K., HORNG, C.-S., MATSUZAKI, H., 2010. *^{10}Be evidence for delayed acquisition of remanent magnetization in marine sediments: Implication for a new age for the MatuyamaeBrunhes boundary*. *Earth and Planetary Science Letters* 296, 443-450.
- SWART, P.K., 1983. *Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review*. *Earth-Science Reviews* 19, 51-80.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., 1979. *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*. *Analytical Chemistry*, vol. 51 n°7.
- VALET, J-P., FOURNIER, A., 2016. *Deciphering records of geomagnetic reversals*. *Reviews of Geophysics* 54 (2016), pp. 410-446.
- VAN DER ZWAAN, G.J., JORISSEN, F.J., DE STIGTER, H. C., 1990. *The depth dependency of planktonic/benthic foraminiferal ratio: Constrains and applications*. *Mar. Geol.*, 95: pp. 1-16.

- VAN DIJK, J.P., OKKES, M., 1991. *Neogene tectonostratigraphy and kinematics of Calabrian basin; implications for the geodynamics of the Central Mediterranean*. Tectonophysics 196, pp. 23-60.
- VAN DIJK, J.P., 1992. *Late Neogene fore-arc basin evolution in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); tectonic sequence stratigraphy and dynamic geohistory. With special reference to the geology of Central Calabria*. Geol. Ultraiect. 92, p. 288.
- VAN DIJK, J. P., 1993. *Three-dimensional quantitative restoration of central Mediterranean Neogene Basin: In: Spencer A. M. (Ed.) Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons III*. Spec. Publ., European Assoc. Petrol. Geol. 3: p.267-280.
- VAN DIJK, J.P., 1994. *Late Neogene kinematics of intra-arc oblique shear zone: The Petilia-Rizzuto Fault zone (Calabrian Arc, Central Mediterranean)*. Tectonics 13 (5), pp. 1201-1230.
- VAN DIJK, J.P., SHEEPERS, P.J.J., 1995. *Neotectonic rotations in the Calabrian Arc; implications for a Pliocene-Recent geodynamic scenario for the Central Mediterranean*. Earth Science Reviews 39, pp. 207-246.
- VERGNAUD-GRAZZINI, C., RYAN, W.B.F., CITA, M.B., 1977. *Stable isotopic fractionation, climate change and episodic stagnation in the eastern Mediterranean during the late Quaternary*. Marine Micropaleontology 2, pp. 353-370.
- ZHOU, W.J., PRILLER, A., BECK, J.W., WU, Z.K., CHEN, M.B., AN, Z.S., KUTSCHERA, W., XIAN, F., YU, H.G., LIU, L., 2007. *Disentangling geomagnetic and precipitation signals in an 80-kyr Chinese loess record of ^{10}Be* . Radiocarbon, v. 49, p. 139–160.
- ZHOU, W., BECK, J.W., KONG, X., AN, Z., QIANG, X., WU, Z., XIAN, F. and AO, H., 2014. *Timing of the Brunhes-Matuyama magnetic polarity reversal in Chinese loess using ^{10}Be* . Geological Society of America.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il professor Capraro e la professoressa Ferretti per il tempo dedicato, la disponibilità e le conoscenze trasmesse.

Il professor Preto per aver curato la parte di lavoro allo spettrometro di massa e la professoressa Macrì per i consigli paleomagnetici.

Ringrazio inoltre il personale tecnico del Dipartimento, in particolar modo la dottoressa Betto per la sua eterna disponibilità e il dottor Zorzi per le informazioni preziose sulla diffrazione da polveri.

Ringrazio Luca per le ore trascorse in compagnia in laboratorio.

Ringrazio Sabrina e Carlo per il sostegno dato in tutto questo tempo.

Ringrazio amici e parenti tutti.