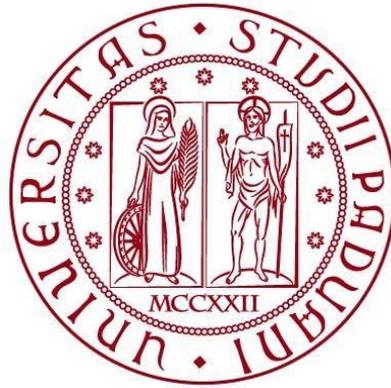


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Geologia e Geologia Tecnica



TESI DI LAUREA

**Stratigrafia isotopica bentonica della parte
sommitale del pozzo PCS (Pleistocene inferiore,
Calabria)**

Relatore: Prof. Luca Capraro

Laureando: Matteo Chiesa

Matricola: 1210755

ANNO ACCADEMICO 2020/2021

INDICE

1 – INTRODUZIONE

2 – INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO

- 2.1 IL BACINO DI CROSA
- 2.2 SUCCESSIONE STRATIGRAFICA

3 – I FORAMINIFERI

- 3.1 BIOLOGIA
- 3.2 IMPORTANZA PALEOCLIMATICA
- 3.3 I FORAMINIFERI BENTONICI

4 – ISOTOPI STABILI

- 4.1 INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI STABILI
- 4.2 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO
- 4.3 ISOTOPI DELL'OSSIGENO COME PROXY PALEOCLIMATICI
- 4.4 ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO
- 4.5 SPETTROMETRIA DI MASSA

5 – IL PLEISTOCENE NEL MEDITERRANEO

- 5.1 CRONOSTRATIGRAFIA DEL PLEISTOCENE
- 5.2 STRATIGRAFIA ISOTOPICA
- 5.3 ASTROCRONOLOGIA
- 5.4 CENNI SULLA CIRCOLAZIONE NEL MEDITERRANEO
- 5.5 SAPROPEL

6 – INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO DELLA SEZIONE

7 – MATERIALI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

- 7.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING
- 7.2 PICKING
- 7.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER LE ANALISI ISOTOPICHE
- 7.4 ANALISI ATTRAVERSO LO SPETTROMETRO DI MASSA

8 – RISULTATI

- 8.1 RECORD DELL'OSSIGENO
- 8.2 RECORD DEL CARBONIO

9 – CONCLUSIONI

RINGRAZIAMENTI

BIBLIOGRAFIA

1 – INTRODUZIONE

Obiettivo principale di questo lavoro di tesi è quello di ricostruire, ed analizzare, il record isotopico di carbonio e ossigeno in campioni provenienti da una porzione di carota sedimentaria denominata PCS, recuperata nei pressi dell'abitato di Crosia (CS), nella Calabria Ionica. Il carotaggio ha permesso di recuperare un record stratigrafico del Pleistocene Inferiore lungo circa 90 m, costituito principalmente da una successione di sabbie e peliti, che copre quasi interamente la successione stratigrafica del bacino sedimentario di Crosia-Calopezzati.

L'analisi isotopica è stata effettuata su esemplari del foraminifero bentonico infaunale *Uvigerina peregrina* recuperati da 145 campioni. In questo modo è stato possibile interpretare una serie di dati che hanno consentito la produzione di informazioni riguardanti le oscillazioni glacio-eustatiche, tenori di ossigeno sul fondale marino e variazioni di produttività concernenti un intervallo stratigrafico non studiato sotto questi aspetti.

Il campionamento ad alta risoluzione, integrato con informazioni di studi precedenti dell'area, ha dato la possibilità di migliorare la risoluzione cronostratigrafica della successione in studio e fornito ulteriori elementi per studiare l'evoluzione del bacino Calopezzati-Crosia durante il Pleistocene inferiore.

2 – INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO

2.1 – IL BACINO DI CROSIA

L'area oggetto di studio è ubicata alla base del versante nordorientale del Massiccio della Sila, lungo la costa ionica della Calabria settentrionale. (Fig. 2.1)

La Sila, così come i massicci delle Serre e dell'Aspromonte, fa parte dell'Arco Calabro, una catena orogena complessa che attraversa la regione longitudinalmente, con una direzione NE – SW. Essa è costituita da unità tettoniche sovrascorse dal Cretaceo inferiore al Paleocene con vergenza europea a loro volta accavallate, a partire dal Miocene inferiore, sulla catena appenninica in via di formazione (Gasperi, 1995). L'area è confinata ad ovest dal Fiume Trionto, mentre a nord è tagliata dalla linea di costa che mostra un andamento NW – SE, condizionato dalla presenza di linee di svincolo tettonico (Carobene, 2003; Van Dijk e Okkes, 1991). Successivamente, durante la fase medio-pliocenica, l'edificio alpino e quello appenninico, saldati tra loro, sovrascorrono verso est sui depositi dell'avanfossa (Carobene, 2003).

La paleocatena a vergenza europea è costituita in basso da Unità ofilitifere metamorfosate (crosta oceanica della Tetide in subduzione) e in alto da Unità metamorfiche di margine continentale (basamento ercinico metamorfico con intrusioni granitoidi), il settore orientale della Sila è occupato dall'Unità di Longobucco (priva di metamorfismo alpino) che conserva una copertura sedimentaria meso-cenozoica (Gasperi, 1995).

L'Arco Calabro, dal punto di vista geologico – strutturale, non è appartenente alla catena appenninica ed è quasi completamente formato da rocce cristalline della placca europea. La catena appenninica è composta, invece, da falde sedimentarie a vergenza N–E che appartengono al blocco africano. Appennino e Arco Calabro sono separati da una zona di shear sviluppata con direzione circa E–W immediatamente a sud del massiccio calcareo del Pollino. (Fig. 2.2)

L'area di Calopezzati-Crosia è localizzata tra il Bacino di Crotona (tardo Neogene) a Sud e il coevo Bacino del Crati, del quale fa parte il sub-bacino di Rossano, a

Nord (Ogniben, 1962). Questi bacini si trovano entrambi al di sopra del *Calabrian accretionary wedge*, la cui parte interna è stata caratterizzata da una grande fase distensiva durante il Pliocene medio e superiore (probabilmente associata all'apertura del Tirreno sud-occidentale) seguita poi da una fase compressiva durante il Pleistocene inferiore (Van Dijk, 1992 e 1993; Sheepers, 1994).

Successivamente, durante il Pleistocene medio, la tettonica regionale è stata caratterizzata da una fase di *stress release* con tettonica transpressionale, rottura dello *slab* in subduzione e inizio di una fase di assestamento isostatico (Van Dijk e Okkes, 1991; Van Dijk 1992 e 1993; Sheepers, 1994; Van Dijk e Sheepers, 1995). Queste condizioni determinarono un generale sollevamento dell'area (Massari *et al.*, 2001).

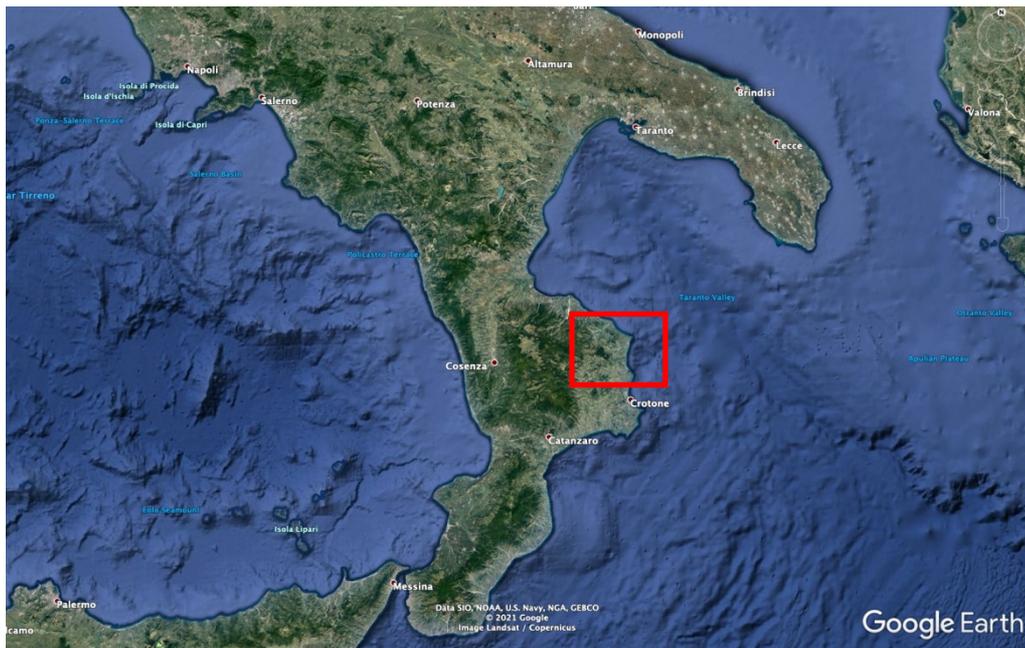


Fig. 2.1 – Inquadramento geografico dell'area in studio (in rosso)

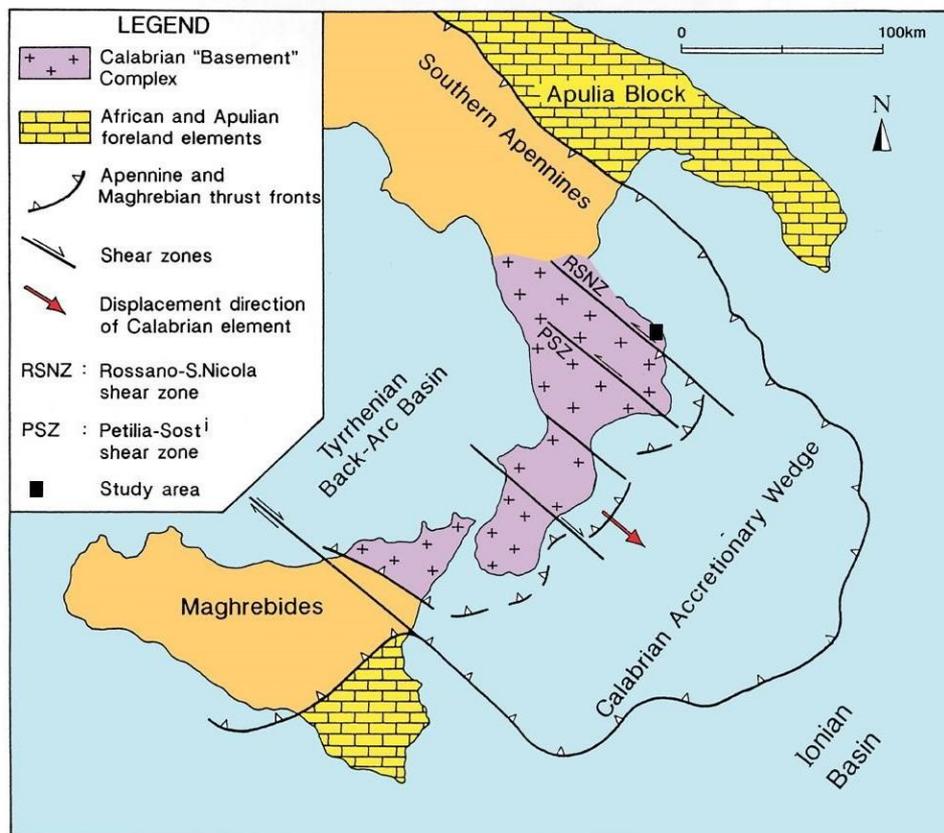


Fig. 2.2 – Assetto strutturale dell'Italia meridionale (da Massari *et al.*, 2002) e localizzazione dell'area di studio

2.2 – SUCCESSIONE STRATIGRAFICA

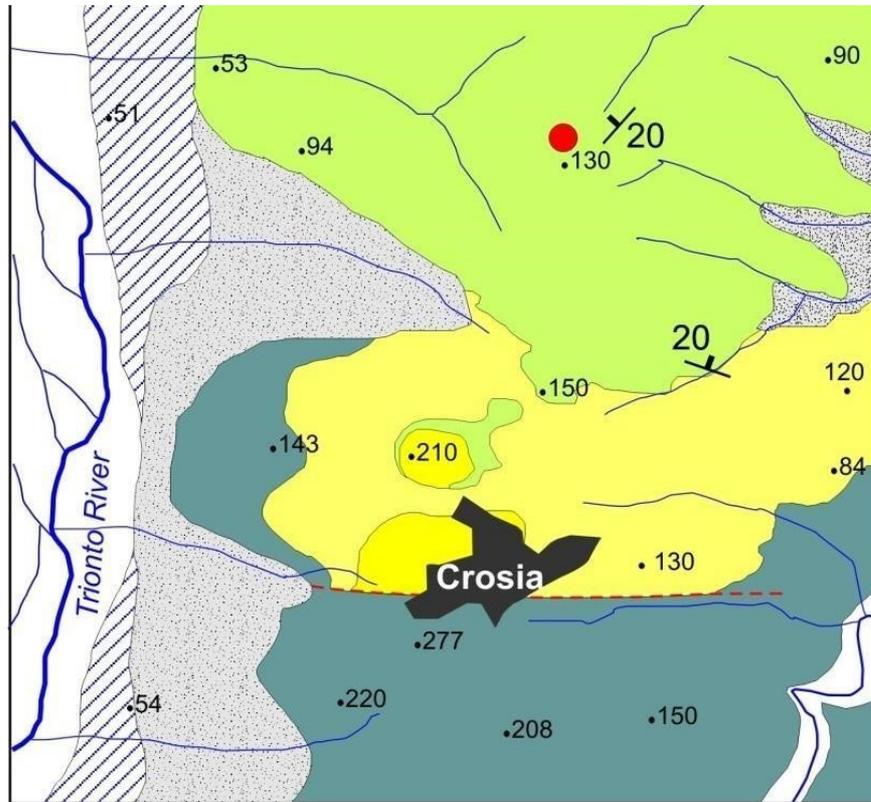
L'analisi in tre dimensioni delle litologie esposte nell'area di Crosia-Calopezzati permette di ricostruire l'evoluzione tettonica ed eustatica del bacino (Segalla, 2006; Reghellin, 2010; Gozzer, 2011). La parte basale della sequenza sedimentaria locale è caratterizzata dalla presenza di un *transgressive systems tract* (TST) seguito da un *highstand systems tract* (HST) (Bigazzi e Carobene, 2004). I depositi di *highstand* appaiono troncati da una superficie erosiva correlata ad un *regressive systems tract* (RSST), su cui poggiano terrazzi marini di quattro diversi ordini originatisi durante la caduta del livello marino locale prima della definitiva emersione dell'area (Carobene, 2003; Gozzer, 2011).

La fase trasgressiva è correlata, plausibilmente, alla grande fase estensiva che affligge questo settore durante il Pliocene medio e superiore, mentre la regressione finale segue una fase di sollevamento tettonico iniziata durante il Pleistocene medio. Questa fase di regressione forzata è stata più volte interrotta da episodi di risalita del livello relativo del mare, portando alla formazione dei vari ordini di terrazzi marini (Gozzer, 2011). A livello stratigrafico, i depositi più antichi che affiorano nell'area di studio sono costituiti da arenarie quarzoso-feldspatiche ben cementate, la cui età è comunemente riferita al Messiniano (Miocene superiore; Carobene, 2003). I depositi arenacei costituiscono il substrato della successione marina plio-pleistocenica, che è a sua volta caratterizzata da spessori che variano da circa 60 metri nella porzione meridionale dell'area in esame (verso monte), fino agli oltre 250 metri nella parte settentrionale (verso mare). Quest'ultimo dato è stato ricavato da pozzi scavati per la ricerca di acqua per uso agricolo nel comune di Crosia (Gozzer, 2011).

La successione pleistocenica è costituita prevalentemente da depositi pelitici che sono confinati, alla base e al tetto, da corpi sabbiosi che rappresentano la parte trasgressiva e regressiva, rispettivamente, della successione. Lo spessore dell'unità argillosa intercalata mostra quindi, come accennato in precedenza, una diminuzione graduale (ma rapida) in senso nord-sud. Si vede infatti, al di fuori del centro abitato di Crosia, che i due corpi sabbiosi sono separati solamente da un sottile strato di siltiti argillose, mentre verso mare le peliti sono largamente dominanti. Rapide variazioni di facies su brevi distanze si osservano anche in direzione trasversale, ortogonalmente all'asse del bacino, con presenza di *slumping* massivi al suo margine che sembrano indicare come il bacino di Crosia-Calopezzati fosse un golfo di dimensioni contenute, stretto e allungato, con bordi molto ripidi (Gozzer, 2011).

La successione stratigrafica dell'area in studio viene descritta nel modo seguente (Segalla, 2007), dalla base al tetto (Fig. 2.3):

- Complesso basale Messiniano
- Arenarie giallastre trasgressive (Pliocene – Pleistocene inferiore)
- Marne argillose con laminiti e cineriti (Pleistocene inferiore – medio)
- Arenarie regressive (Pleistocene medio)
- Terrazzi marini (Pleistocene medio – superiore)



-  Modern alluvium/colluvium
-  Fluvial terraces
-  Regressive nearshore sandstones (Middle Pleistocene?)
-  Clayey marls with laminites and ashbeds (Lower to lower Middle Pleistocene)
-  Transgressive yellow nearshore sandstones (Pliocene(?)-lowermost Pleistocene)
-  Messinian(?) basal complex (sandstone)
-  Uncertain fault
-  20 Bed attitude
-  Well site

Fig. 2.3 – Mappa geologica semplificata dell'area di Crosia (non in scala; da Gozzer, 2011)

3 – I FORAMINIFERI

3.1 – BIOLOGIA

I foraminiferi sono organismi unicellulari eucarioti principalmente marini. Possono essere planctonici o bentonici e sono eterotrofi, costituiscono quindi *zooplankton* e *zoobenthos* marini. Sono classificati come appartenenti al Regno Protoctista/Rhizaria, Phylum Granuloreticulosa e Classe Foraminifera. La loro cellula è contenuta da un guscio di composizione variabile e caratterizzato da diverse forme e strutture, al suo interno ci possono essere una o più camere collegate tra loro tramite aperture dette *foramina*. Le dimensioni del guscio, inoltre, possono variare da circa 50 micron fino a 20 centimetri. Sono state descritte oltre 50.000 specie di foraminiferi con un *range* stratigrafico compreso dal Cambriano al presente. Questi organismi si nutrono di molecole organiche, oltre che di batteri, diatomee (e altre alghe unicellulari) e piccoli animali (come i copepodi); sono inoltre dotati di estensioni filamentose dell'ectoplasma, dette *pseudopodi*, atte a svolgere funzioni di predazione, galleggiamento, movimento ed a catturare eventuali molecole organiche in sospensione. Alcune specie di foraminiferi possono anche vivere associate a gruppi di organismi (come Diatomee e Dinoflagellati) sviluppando un rapporto di simbiosi. Il guscio dei foraminiferi è l'unica parte che si conserva e si ritrova nel record stratigrafico, può avere diverse composizioni: organico (tectina), agglutinato (o arenaceo, costituito da sedimenti cementati), calcitico (a sua volta si divide in microgranulare, porcellanaceo e ialino), aragonitico (più raro), oppure siliceo. La morfologia del guscio è utile per il riconoscimento della specie, anche se si può verificare una variabilità determinata da diverse strategie alimentari e adattamenti all'ambiente circostante; questa variabilità può influenzare la presenza di ornamentazioni, strutture accessorie, aperture multiple e organizzazione delle camere. Solitamente i foraminiferi vengono suddivisi, in base alla modalità di vita, in due macro-gruppi: planctonici (viventi nella colonna d'acqua e di dimensioni più contenute) e bentonici (che vivono sul fondale marino, superficialmente oppure appena al di sotto del substrato).

3.2 – IMPORTANZA PALEOCLIMATICA

Vista l'elevata presenza di foraminiferi nel record fossile, e considerata la loro distribuzione continua a livello spaziale e temporale, lo studio di questi organismi è di primaria importanza in ambito paleoclimatico, ma anche paleoambientale e biostratigrafico.

La composizione chimica dei gusci calcitici, in particolar modo, ricopre la funzione di ottimo *proxy* paleoclimatico per determinare le condizioni fisico-chimiche delle masse d'acqua nelle quali è avvenuta la calcificazione. Il guscio si costruisce, tramite precipitazione di calcite, durante il ciclo vitale dell'organismo ed è in equilibrio isotopico con l'acqua marina circostante; in questo modo, i rapporti isotopici misurati relativamente al guscio, sono testimonianza dei rapporti isotopici relativi all'acqua marina nella quale l'organismo ha prodotto il suo guscio. Analisi geochimiche che si effettuano comunemente attraverso lo studio dei foraminiferi riguardano il rapporto Mg/Ca, isotopi di Boro e il rapporto B/Ca, gli isotopi del Neodimio e il rapporto Cd/Ca (Corliss *et al.*, 1986; Lea D.W., 1999).

Per questo lavoro di tesi sono state svolte analisi degli isotopi stabili di carbonio e ossigeno che costituiscono il guscio di una specie di foraminiferi bentonici.

Le teorie che relazionano gli isotopi al clima si basano sugli studi compiuti da Harold Urey (1948), Cesare Emiliani (1955) e Nick Shackleton (1967).

Le analisi degli isotopi stabili dell'ossigeno sono finalizzate principalmente ad indicare le variazioni volumetriche delle calotte glaciali e forniscono elementi per stimare le paleotemperature globali, le analisi degli isotopi stabili del carbonio, invece, vengono applicate allo studio della paleocircolazione oceanica e della paleoproduttività (Cooke e Rohling, 2003).

3.3 – I FORAMINIFERI BENTONICI

Come accennato in precedenza i foraminiferi bentonici vivono sul fondale marino, o appena al di sotto del substrato, e si distribuiscono in ambienti marini anche molto diversi: da quelli più marginali fino a profondità abissali. Questi organismi possono

riprodursi sia attraverso riproduzione asessuata che sessuata. Nel primo caso si parla di schizogonia e si possono generare due cellule diploidi (mitosi) oppure due cellule aploidi (meiosi); nel caso di riproduzione sessuata, invece, si parla di gamogonia (due cellule aploidi si uniscono e generano una cellula diploide). I foraminiferi bentonici si possono a loro volta suddividere, in base al loro modo di nutrirsi, in sospensivori e detritivori, oppure in base alla loro posizione di vita rispetto al fondale marino. In quest'ultimo caso si possono distinguere i foraminiferi bentonici epifaunali ed infaunali: i primi vivono sul substrato marino (possono essere vagili o sessili), mentre i secondi vivono infossati nel substrato e vengono distinti in base alla profondità di infossamento in superficiali (fino a 2 cm), intermedi (2-4 cm) e profondi (più di 4 cm). La distribuzione verticale dei foraminiferi infaunali è influenzata da due fattori limitanti: la quantità di materia organica contenuta nel sedimento e la presenza di ossigeno. La disponibilità di materia organica è regolata dal flusso dei nutrienti, dalla velocità di decomposizione e da eventuali apporti terrigeni che possono causare diluizione della materia organica. La presenza di ossigeno dipende invece dalla sua concentrazione nell'acqua marina circostante e dalla eventuale sottrazione di esso da parte di processi ossidativi. Si nota quindi come i due fattori limitanti siano inversamente proporzionali tra loro e come varino in base alla profondità.

Le curve isotopiche prodotte da studi recenti della carota PCS di Crosia-Calopezzati (Reghellin, 2010; Michieletto, 2019) si basano essenzialmente sulle analisi del foraminifero bentonico *Uvigerina peregrina* (Cushman, 1923) (Fig. 3.1). Questa specie è infaunale superficiale (vive al di sotto del substrato marino a meno di 2 cm di profondità), può quindi fornire informazioni sulle condizioni ambientali e chimiche delle masse d'acqua al fondo dei bacini.

Uvigerina è un genere caratterizzato, inoltre, da un'elevata distribuzione spaziale e si può quindi trovare da acque basse (-100 m) fino a pianure abissali, in corrispondenza della profondità di compensazione dei carbonati (CCD, -4500 m circa). Questo genere è anche molto abbondante in associazioni di foraminiferi di medie ed alte latitudini e può resistere anche in condizioni di acque con temperatura inferiore a 0° C. Il microhabitat ideale per *Uvigerina* è costituito da abbondanti flussi di materia organica e bassa concentrazione di ossigeno, queste condizioni

sono spesso caratteristiche di zone di *upwelling* (Altenbach e Sarnthein, 1989). *Uvigerina peregrina* presenta quindi un guscio calcitico con microstruttura ialina e forma allungata con camere disposte su tre serie (multiloculare triseriale) ed apertura terminale all'apice del collo.

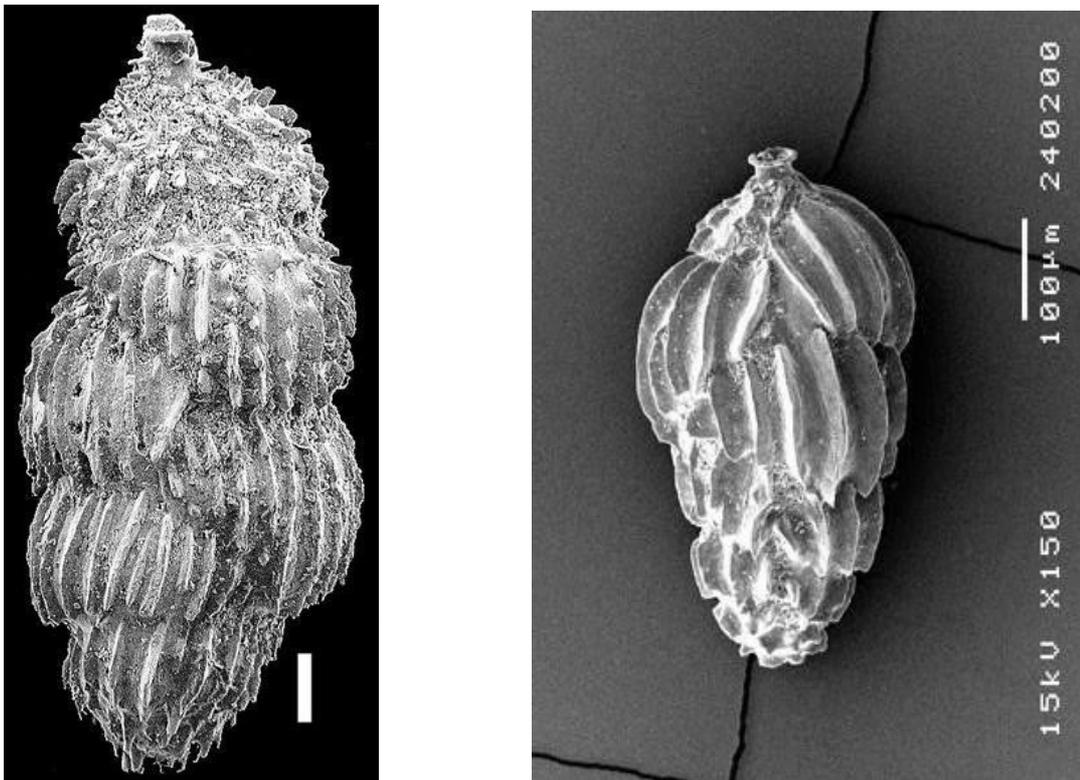


Fig. 3.1 – Due esemplari di *Uvigerina peregrina*:

a sinistra proveniente da sedimenti Neozelandesi (fonte: <http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=image&tid=113773&pic=77812>);

a destra proveniente da sedimenti Mediterranei (fonte: <http://www.soes.soton.ac.uk/resources/collection/fossils/Forams/Eelco/med-aegean/pages/Uvigerina-peregrina.htm>)

4 – ISOTOPI STABILI

4.1 – INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI STABILI

Il nucleo dell'atomo è costituito da protoni e neutroni ed è circondato da una nuvola elettronica, il numero di protoni presenti definisce il *numero atomico* (Z). Quest'ultimo determina, a sua volta, il comportamento dell'atomo ed identifica l'elemento chimico al quale appartiene. Nel nucleo di atomi appartenenti allo stesso elemento chimico, però, si può trovare un diverso numero di neutroni (rispetto al numero di protoni), in questo caso si hanno quindi atomi dello stesso elemento chimico (con il medesimo Z), ma con un diverso *numero di massa* (A , cioè la somma tra protoni e neutroni).

Atomi con diversi numeri di massa (A), ma appartenenti allo stesso elemento chimico (con lo stesso Z), vengono quindi definiti come “isotopi”. Solitamente ogni elemento chimico è rappresentato da due o più isotopi, alcuni di questi sono stabili, mentre la maggior parte degli isotopi sono instabili o radioattivi (cioè rilasciano energia durante il processo di decadimento verso elementi più stabili). Gli isotopi instabili sono generalmente molto utili nella misurazione del tempo geologico, mentre gli isotopi stabili sono di fondamentale importanza negli studi paleoclimatici e paleoambientali perché non variano nel tempo e sono coinvolti nei cicli bio-geo-chimici e nella formazione di rocce e di minerali (Bigeleisen, 1965). Gli isotopi stabili sono caratterizzati, generalmente, da un rapporto tra numero di neutroni e numero di protoni (N/Z) compreso tra 1.0 e 1.5.

La differenza di massa determina una distinzione in isotopi più “leggeri” ed isotopi più “pesanti”, questo porterà a delle differenze nel comportamento chimico-fisico durante le reazioni chimiche (Cooke e Rohling, 2003). I diversi isotopi possono quindi influenzare, con la loro massa, la forza di legame delle molecole che vanno a formare. Ogni elemento vibra secondo una determinata frequenza fondamentale, la frequenza di vibrazione è funzione della massa dell'elemento stesso. Gli isotopi più “leggeri” sono caratterizzati da una maggior energia vibrazionale e possono quindi generare molecole più reattive, visto che presentano una minore forza di legame. Al contrario, nel caso di isotopi “pesanti” dello stesso elemento, le

molecole risultano più coese in virtù di una minor energia vibrazionale (che genera una forza di legame più elevata). Durante processi di trasformazione chimici, fisici e biologici diventano di fondamentale importanza le proprietà degli isotopi “leggeri” e “pesanti” perché questi si distribuiscono con differenti abbondanze nei reagenti e prodotti di reazione. Questo processo di ripartizione degli isotopi viene definito come “frazionamento isotopico” e la sua intensità aumenta a temperature più basse (quando si verifica la massima differenza di comportamento tra i diversi isotopi), mentre tende a diminuire all’aumentare della temperatura. Il frazionamento isotopico, inoltre, è più elevato all’aumentare della differenza di massa relativa tra gli isotopi e può avvenire sia a causa di reazioni di scambio isotopico che a causa di effetto cinetico. Nel caso di reazioni di scambio isotopico si parla di frazionamento isotopico all’equilibrio con processi dipendenti dalla temperatura (proprietà termodinamiche delle diverse molecole isotopiche). Il frazionamento isotopico per effetto cinetico implica, invece, una deviazione dalle condizioni di equilibrio dovuta alla diversa velocità di reazione delle specie isotopiche (Cooke e Rohling, 2003).

4.2 – ISOTOPI STABILI DELL’OSSIGENO

L’ossigeno è composto da quindici isotopi, dei quali tre sono stabili. Questi ultimi sono costituiti, in ordine di abbondanza, da: ^{16}O che costituisce il 99.76% circa in massa (detto ossigeno “leggero”), ^{18}O che costituisce circa lo 0.20% (detto ossigeno “pesante”) e ^{17}O che costituisce circa lo 0.04% (talmente scarso da poter essere ignorato). Le abbondanze assolute di questi isotopi sono di difficile misurazione, ma si può esprimere una misura quantitativa attraverso il rapporto isotopico $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ del campione in analisi come differenza rispetto ad uno standard di riferimento a composizione nota. La deviazione risultante viene quindi espressa come notazione δ in ‰ (“per mille”).

L’equazione che permette di esprimere questo valore è la seguente:

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

se il valore di δ risultante è positivo allora significa che il campione in studio ha subito un arricchimento in isotopi “pesanti” rispetto allo standard di riferimento, mentre se il δ è negativo vuol dire che il campione ha subito un arricchimento in isotopi “leggeri” (quindi un impoverimento in isotopi pesanti) (Cooke e Rohling, 2003).

Gli standard che si utilizzano di solito sono certificati in modo da determinare uniformità e validità maggiori per le analisi svolte. Lo standard di riferimento per lo studio dei carbonati è rappresentato dal PDB (*Pee Dee Belemnite*), che si riferisce alla composizione della *Belemnitella americana* cretacea (nella formazione di *Pee Dee, California*) e definita con un $\delta^{18}\text{O}$ e un $\delta^{13}\text{C}$ uguali a zero (Epstein *et al.*, 1953). Per lo studio delle acque si utilizza invece lo standard SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) che è caratterizzato dal valore medio delle acque oceaniche attuali. I suddetti standard sono stati progressivamente sostituiti da VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*) e da VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*). È anche possibile utilizzare standard interni (personalizzati), ma comunque i risultati delle analisi vengono riferiti a standard certificati per garantire l’uniformità dei risultati (Craig, 1957). Le composizioni isotopiche riguardanti le masse d’acqua oceaniche e quelle dell’atmosfera possono variare attraverso il ciclo idrogeologico; l’ossigeno contenuto nelle acque è infatti sottoposto a frazionamento isotopico sia a scala locale che a scala globale durante i processi di evaporazione, trasporto di vapore, precipitazione e dilavamento. Le molecole di acqua costituite da ossigeno “leggero” (H_2^{16}O) sono più coinvolte nel processo evaporativo perché presentano una pressione di vapore leggermente più bassa rispetto all’isotopo “pesante” (H_2^{18}O), di conseguenza il vapore acqueo presenta un maggiore arricchimento in isotopi leggeri rispetto all’acqua marina. Al contrario, quando si verificano precipitazioni, le nubi rilasciano con più facilità gocce d’acqua arricchita in ossigeno “pesante” (^{18}O). Per questa ragione le acque salate, sottoposte ad una più forte evaporazione, presentano solitamente un arricchimento in isotopi “pesanti” rispetto alle acque dolci.

Il ciclo idrogeologico determina, quindi, un importante ed esteso meccanismo di frazionamento isotopico che prende il nome di “distillazione di Rayleigh” (Gat,

1966) che si può descrivere in questo modo: acqua impoverita leggermente in ossigeno “pesante” evapora dagli oceani a basse latitudini e si muove, sotto forma di nubi, verso più alte latitudini. Nel frattempo l’acqua viene scaricata tramite precipitazioni, quindi la pioggia sarà costituita principalmente da $H_2^{18}O$ e di conseguenza le nubi si arricchiscono via via in $H_2^{16}O$. Man mano che le nubi procedono verso latitudini più elevate, le nubi producono precipitazioni sempre più “leggere”, per questo motivo le precipitazioni nevose che cadono in zone artiche e antartiche sono impoverite in ^{18}O . Il suddetto fenomeno è definito come “effetto latitudine” (Dansgaard, 1964). Le calotte glaciali che immagazzinano queste precipitazioni mostrano valori di ^{18}O molto bassi, di solito compresi tra -30 e -50 ‰ (Epstein *et al.*, 1953; Craig e Gordon, 1965; Gat *et al.*, 2001).

Le calotte glaciali si arricchiscono quindi in $H_2^{16}O$ e, di conseguenza, causano un arricchimento in $H_2^{18}O$ nelle altre componenti del sistema idrogeologico. Il tempo di rimescolamento delle acque oceaniche si aggira sull’ordine di 10^3 anni, mentre i tempi di spostamento delle calotte glaciali si hanno ordini di $10^4 - 10^5$ anni, questi valori determinano una modificazione del $\delta^{18}O$ (per effetto dello stoccaggio da parte delle calotte glaciali) nelle masse d’acqua oceaniche. Le oscillazioni del volume delle calotte glaciali (a causa dell’alternanza di fasi a clima più caldo e più freddo), oltre a modificare il livello marino medio globale, causano anche una variazione della composizione isotopica a scala globale nelle acque oceaniche. Queste variazioni vengono registrate da gusci calcitici di organismi (come i foraminiferi) che producono carbonato in equilibrio con l’acqua oceanica.

4.3 – ISOTOPI DELL’OSSIGENO COME PROXY PALEOCLIMATICI

Gli isotopi stabili dell’ossigeno vengono principalmente utilizzati come *proxy* di paleotemperature e di variazioni paleoclimatiche. I *proxy* (o “indicatori”) sono dei “contenitori” di informazioni sui paleoclimi, raccolgono i dati in modo indiretto e necessitano di una interpretazione per sfruttare tali informazioni; questi indicatori solitamente sono contenuti all’interno di “archivi”. Nel caso specifico di questo lavoro di tesi il *proxy* è rappresentato dai gusci del foraminifero bentonico

Uvigerina peregrina, che si trovano all'interno di sedimenti mediterranei ("archivio"). Nel caso dei foraminiferi durante la produzione del guscio calcitico si sviluppa un frazionamento isotopico che, nella maggior parte dei casi, risulta essere in equilibrio con l'acqua marina circostante. Questa importante correlazione è frutto del lavoro di Harold Urey che per primo, nel 1947, determinava come, la distribuzione isotopica dell'ossigeno, fosse funzione della temperatura. Urey sosteneva quindi che la concentrazione di isotopi stabili nel carbonato di calcio dipendesse essenzialmente dalla temperatura e dalla composizione della soluzione acquosa nella quale precipitava la calcite.

Venne successivamente elaborata una prima equazione delle paleotemperature (Epstein *et al.*, 1951), che metteva in relazione la temperatura dell'acqua marina con $\delta^{18}\text{O}$ della calcite e dell'acqua marina:

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

dove $\delta_{\text{carbonate}}$ indica il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite, δ_{seawater} indica il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua e T indica la temperatura. Per determinare il valore T si può misurare il $\delta_{\text{carbonate}}$ dai gusci, ma è impossibile misurare il δ_{seawater} per quanto riguarda gli oceani del passato. Per questo motivo è stata applicata l'equivalenza ($\delta_{\text{past seawater}} = \delta_{\text{present seawater}} = 0$) considerando la composizione isotopica degli oceani come costante nel tempo. Questa equazione dimostra quindi come i carbonati con isotopi più pesanti precipitino in acque più fredde.

La suddetta prima equazione è stata poi rivista e modificata con successivi studi (Epstein *et al.*, 1953; Horibe e Oba, 1972; Grossman e Ku, 1986).

Nei primi studi paleoclimatici su gusci calcitici si utilizzavano principalmente gusci di molluschi, ma con lo svantaggio che non sono ubiquitari e, soprattutto, non così abbondanti. Successivamente, con lo sviluppo di tecniche di perforazione del fondale marino, è stato possibile reperire gusci di foraminiferi (molto abbondanti, ubiquitari e con un'elevata continuità nel record stratigrafico) che presentano migliori caratteristiche per studi paleoclimatici.

Nel 1955 Cesare Emiliani riuscì a determinare il $\delta^{18}\text{O}$ del guscio di foraminiferi planctonici provenienti da carotaggi effettuati in diversi bacini oceanici e che ricoprivano l'intervallo di tempo compreso negli ultimi 500.000 anni. Emiliani vide una serie di fluttuazioni nei valori di $\delta^{18}\text{O}$ che riflettevano le variazioni cicliche del clima correlabili alle fasi glaciali – interglaciali precedentemente documentate per gli ambienti continentali. In questo modo è stato possibile dimostrare la validità di utilizzo del $\delta^{18}\text{O}$ come *proxy* paleoclimatico. Un punto in particolare, tuttavia, è stato oggetto di molte critiche da parte di molti studiosi, ovvero l'equivalenza ($\delta_{\text{past seawater}} = \delta_{\text{present seawater}} = 0$). Il motivo è quello che l'approssimazione portasse a risultati inesatti come, ad esempio, variazioni assurde di temperatura delle acque superficiali oceaniche (anche a basse latitudini). Urey e i suoi colleghi, infatti, non avevano considerato un altro fattore in grado di variare la composizione isotopica delle masse d'acqua oceaniche: la distillazione di Rayleigh con il relativo “effetto stoccaggio” delle calotte glaciali. Durante i periodi glaciali elevate quantità di ^{16}O vengono stoccate nelle calotte polari in accrescimento, in questo caso la composizione isotopica delle acque oceaniche subisce un arricchimento in isotopi “pesanti” di ossigeno ($\delta_{\text{seawater}} > \text{SMOW}$). Al contrario, durante periodi interglaciali, le calotte polari si sciolgono e il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque oceaniche torna gradualmente a valori simili agli attuali ($\delta_{\text{seawater}} = \text{SMOW}$). Diventò quindi necessario stimare quanto l'effetto glaciale influisse sul $\delta^{18}\text{O}$ delle masse d'acqua.

Gli studi pionieristici di Emiliani si basavano sui gusci dei foraminiferi planctonici, ma essendo organismi che svolgono il loro ciclo vitale lungo la colonna d'acqua superficiale, mostrano una rapida risposta alle variazioni di temperatura locale registrando in modo più efficace le condizioni ambientali locali (ad esempio apporto di acqua dolce, precipitazione, evaporazione) piuttosto che variazioni climatiche globali. Nel 1967 Nick Shackleton iniziò a studiare i gusci dei foraminiferi bentonici che, vivendo a contatto (o all'interno) del fondale marino, sono in minima parte soggetti a variazioni di temperatura a causa di fattori ambientali. Negli oceani la temperatura diminuisce con la profondità fino a che si stabilizza ad un valore costante: nei fondali oceanici i valori di temperatura sono praticamente stabili a circa 1° C. Attribuendo alla temperatura un valore costante è possibile risolvere l'equazione di Epstein con δ_{seawater} come incognita. Shackleton

confrontò quindi i dati ricavati dai foraminiferi bentonici con quelli ricavati dai foraminiferi planctonici dei medesimi carotaggi osservando pattern di variazioni uguali, con uno scarto costante (dovuto agli isotopi più “pesanti” contenuti nei foraminiferi bentonici). I risultati di queste analisi indicano che l’effetto delle calotte glaciali controlla più del 90% del segnale oceanico del $\delta^{18}\text{O}$ rispetto alla variabilità ambientale (Charles e Fairbanks, 1990).

4.4 – ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO

Il carbonio è costituito da due isotopi stabili: il carbonio “leggero” (^{12}C) che costituisce circa il 98.9% del totale e il carbonio “pesante” (^{13}C) che rappresenta il restante 1.1%. Il carbonio totale (C_{tot}) viene immagazzinato in “serbatoi” detti *reservoirs* e si può trovare come materia organica (C_{org}) e come inorganica, sotto forma di carbonati di Ca e Mg (CaCO_3 , CaMgCO_3).

Il *reservoir* di carbonio più importante, come quantità, è la litosfera dove questo elemento viene stoccato all’interno di sedimenti e rocce in quantità di circa 66 milioni di Gt (*miliardi di tonnellate*). Il carbonio, in questi “serbatoi” si trova sotto forma di materia organica dispersa, idrocarburi, carbone e come carbonati. Il secondo *reservoir* in ordine di massa è caratterizzato dagli oceani profondi, con 38.000 Gt di carbonio, ed è il maggior deposito nel sistema idrografico ed atmosferico (circa 95%). Gli oceani superficiali contengono indicativamente 1000 Gt di carbonio e altri *reservoir* minori sono distribuiti tra biosfera (700 Gt) e suoli (1500-1600 Gt) sotto forma di materia organica; nell’atmosfera (600 Gt, nell’era pre-industriale) sotto forma di composti di CO_2 e CH_4 (Ruddiman, 2008).

Nelle acque oceaniche il carbonio si ritrova in tre diverse forme chimiche: POC (*Particulate Organic Carbon*), DOC (*Dissolved Organic Carbon*) e DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*). POC costituisce la più piccola frazione di C presente in oceano (tra 13 e 23 Gt) ed è composto da organismi viventi e da composti organici discreti. Il DOC è costituito da carbonio organico disciolto nelle acque e presenta valori decisamente maggiori (all’incirca 685 Gt), ma la componente più importante nell’oceano è data dal DIC, cioè dal carbonio inorganico disciolto in acqua (con

una quantità stimata di 38.000 Gt) (Melières e Marechal, 2010). Questi valori presentano una certa variabilità, ma comunque i rapporti fra i tre gruppi sono abbastanza stabili

$$\text{POC} : \text{DOC} : \text{DIC} = 1 : 35 : 2000$$

A questo punto viene introdotto un nuovo parametro: TDIC (*Total Dissolved Inorganic Carbon*) ed è definito come somma dei DIC di acque superficiali e profonde. Il carbonio inorganico è formato da diverse componenti (con rapporti diversi) come CO₂ (anidride carbonica, ca. 1%), HCO₃⁻ (ione bicarbonato, ca. 91%) e CO₃²⁻ (ione carbonato, ca. 8%). I valori percentuali relativi a questi ioni sono regolati dalle variazioni di pH dell'acqua e sono rappresentati dall'equazione di equilibrio sottostante



In base a questa relazione un assorbimento di CO₂ porta ad un aumento della pressione nell'acqua di CO₂ (pCO₂) e, di conseguenza, uno spostamento a favore dello ione bicarbonato nell'equazione di equilibrio. Questa condizione favorisce la dissoluzione dello ione carbonato con conseguente diminuzione del pH (Ridgwell e Zeebe, 2005; Gattuso e Hansson, 2011).

Il carbonio riesce a passare facilmente dalla forma inorganica a quella organica mentre avvengono scambi tra *reservoirs* (per esempio durante la fotosintesi). Questi flussi di carbonio avvengono principalmente sotto forma di CO₂ ed operano su scale temporali diverse, la velocità dei flussi, infatti, è di solito inversamente proporzionale alla dimensione dei *reservoirs*. Gli scambi superficiali di carbonio (atmosfera, biosfera, oceani superficiali) sono molto rapidi (mesi o pochi anni), per scambi tra oceano superficiale e profondo ci vuole più tempo (qualche migliaio di anni) a causa del termoclino, sono quindi considerati flussi lenti. Possono verificarsi anche flussi molto lenti: la *Deep Earth* genera CO₂ (ad oggi ca. 2 Gt/yr) ed è una fonte necessaria di carbonio (altrimenti l'atmosfera sarebbe priva di CO₂). I flussi più lenti sono rappresentati da scambi tra rocce ed altri *reservoirs* (i *black shales*, ad esempio, possono preservare immense quantità di C_{org} per centinaia di milioni di anni).

Gli scambi di carbonio tra oceano superficiale ed atmosfera si verificano sia come flussi di CO₂ dall'atmosfera all'oceano che viceversa. Nel primo caso si ha assorbimento di anidride carbonica (*intake*) da parte dell'oceano superficiale ad elevate latitudini, cioè dove le acque superficiali sono più fredde e, di conseguenza, la solubilità di CO₂ è maggiore; l'anidride carbonica subisce poi *sinking* e trasporto. Nel secondo caso si ha rilascio di CO₂ (*uptake*) verso l'atmosfera ad elevate latitudini: le correnti di *upwelling* equatoriale determinano la risalita di acque di fondo ricche in anidride carbonica diminuendone la solubilità.

Per scambi di carbonio tra oceano superficiale e profondo è richiesto un tempo maggiore perché tra le masse d'acqua di diversa profondità si creano delle vere e proprie barriere fisiche a seguito delle differenze di salinità, temperatura e densità (alocline, termocline, pycnocline) che tendono a mantenerle separate tra loro.

I flussi che avvengono rapidamente tra atmosfera e oceano superficiale sono legati fortemente a processi di produttività biologica (Vogel *et al.*, 1970). Nella zona fotica la CO₂ disciolta viene utilizzata dagli organismi marini per generare gusci carbonatici e tessuti organici. Con questi processi fotosintetici si ha anche frazionamento isotopico perché viene utilizzato, preferibilmente, ¹²C dalla CO₂ disciolta in acqua; ne consegue che la materia organica che si ottiene risulta arricchita in ¹²C e il DIC dell'acqua marina superficiale si arricchisce in ¹³C. Il 90% circa del carbonio organico che viene prodotto in oceano dalla fotosintesi viene riutilizzato da batteri aerobici nella parte superficiale, una parte invece viene consumata da batteri chemiosintetici nella zona definita come OMZ (*Oxygen Minimum Zone*), la frazione restante di materia organica (arricchita in isotopi "leggeri") decanta verso il fondo dell'oceano (pioggia pelagica) e si accumula sul fondale con i sedimenti dove subirà poi una progressiva ossidazione. La respirazione, insieme all'ossidazione, producono CO₂ che mostrerà un arricchimento in ¹²C; in questo modo si verifica un gradiente di δ¹³C tra acque superficiali e profonde. Tanto è marcato il gradiente tanto è elevata la produttività superficiale (Shackleton *et al.*, 1983). Il gradiente di δ¹³C determina inoltre un arricchimento in ¹³C nei gusci dei foraminiferi planctonici, mentre le specie bentoniche sono caratterizzate da gusci isotopicamente "leggeri" (Woodruff *et al.*,

1980; Faul *et al.*, 2000). Le correnti di *upwelling*, inoltre, riportano continuamente carbonio verso la superficie, che viene poi scambiato con l'atmosfera, questo processo viene definito “*ocean organic pump*” (Volk e Hoffert, 1985). Tramite questo processo si genera una variabilità in $\delta^{13}\text{C}$ nel lungo termine controllata, a sua volta, da meccanismi complessi di circolazione globale delle acque oceaniche e, in particolar modo, dall'età delle masse d'acqua oceaniche (Kroopnick *et al.*, 1972; Broecker e Maier-Reimer, 1992; Lynch-Stieglitz e Fairbanks, 1994). Oltre al gradiente verticale di $\delta^{13}\text{C}$ ne esiste anche uno orizzontale nelle acque profonde, tramite quest'ultimo è possibile stimare l'età delle acque. La variazione orizzontale di $\delta^{13}\text{C}$ in acque profonde è causata dall'ossidazione di materia organica, ma anche dal tempo di residenza della massa d'acqua nel dominio profondo, oltre che alla velocità di ossidazione. Quest'ultima, in particolar modo, è direttamente proporzionale alla temperatura (con un aumento di 10°C la velocità di respirazione raddoppia) (Swart, 1983; Cooke e Rohling, 2003).

Acque profonde più “giovani” sono caratterizzate da valori elevati di $\delta^{13}\text{C}$, mentre quelle più “vecchie” mostrano bassi $\delta^{13}\text{C}$. In questo modo è possibile stimare l'età delle masse d'acqua partendo dalle loro regioni di formazione e interpretandone quindi la circolazione (Cooke e Rohling, 2003).

Masse d'acqua profonde di regioni Nord Atlantiche hanno fornito valori di $\delta^{13}\text{C}$ relativamente alti (circa $+1\text{‰}$, valori tipici di acque “giovani”) (Kroopnick *et al.*, 1972), mentre i valori di $\delta^{13}\text{C}$ del Nord Pacifico sono relativamente bassi (circa -0.2‰ , valori tipici di acque “vecchie”) (Broecker e Peng, 1982). Variazioni di $\delta^{13}\text{C}$ non sono solo dovute ai suddetti motivi, ma possono essere provocate da altri processi legati all'attività della biosfera, fenomeni di *weathering*, seppellimento; tutti fattori che interessano rocce con elevate quantità di materia organica.

Oltre a dare informazioni sulla produttività e sull'età delle masse d'acqua, il $\delta^{13}\text{C}$ può dimostrare l'alternanza di periodi glaciali ed interglaciali, infatti la crescita delle calotte polari determina una diminuzione di biomassa nei continenti favorendo il trasporto dei nutrienti in oceano e intensificando la produttività primaria. Durante

i periodi interglaciali, invece, i nutrienti sono trattenuti dal biota continentale (Ruddiman, 2008).

Tramite l'analisi dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ nei gusci di foraminiferi planctonici e bentonici è possibile ricostruire la geometria dei gradienti verticali dei paleo – oceani, variazioni nella produttività primaria, periodicità di fasi glaciali – interglaciali e circolazione oceanica (Shackleton, 1977).

4.5 – SPETTROMETRIA DI MASSA

Questa tecnica è in grado di misurare l'abbondanza relativa dei vari isotopi contenuti in un campione, permette quindi di separare miscele di ioni basandosi sul loro rapporto massa/carica, tramite l'utilizzo di campi magnetici. La miscela di ioni si ottiene ionizzando le molecole del campione con un fascio di elettroni ad energia nota. In ambito geologico la maggioranza degli spettrometri utilizzati derivano dal progetto originale di A. O. Nier (che utilizzava per analisi su carbonati).. Lo spettrometro principalmente utilizzato è l'IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*) che è capace di misurare le abbondanze di isotopi stabili di carbonio e ossigeno, ma anche determinare le intensità dei fasci di ioni generati da basse quantità di CO_2 . Uno spettrometro IRMS è costituito essenzialmente da: una sorgente di ioni che, come detto in precedenza, ha lo scopo di ionizzare le molecole del campione, accelerare e focalizzare gli ioni; un analizzatore di massa dove vengono convogliati gli ioni precedentemente separati in funzione del rapporto massa /carica tramite campo elettromagnetico; un rilevatore che identifica gli ioni trasformando l'input in un segnale elettrico (successivamente amplificato) che sarà poi interpretato da un computer. Per rilevare i valori isotopici di ossigeno e carbonio contenuti nel carbonato di calcio del guscio dei foraminiferi bisogna sfruttare una reazione chimica che liberi CO_2 affinché possa essere misurata dallo strumento, per questo motivo i campioni vengono trattati con acido ortofosforico (H_3PO_4):



Le molecole di CO₂ ottenute sono caratterizzate da diversi pesi molecolari, in base ai diversi isotopi di ossigeno e carbonio che le compongono. Le varie combinazioni che più comunemente si ottengono sono le seguenti:



La spettrometria di massa permette quindi di misurare queste differenze in peso molecolare, la CO₂ costituita da isotopi più “leggeri” è solitamente più abbondante, mentre le concentrazioni di isotopi “pesanti” sono molto basse e non possono essere espresse in quantità assolute.

Come accennato nel capitolo 4.2, la procedura con la quale si misurano le abbondanze di isotopi stabili è quella di relazionare la composizione isotopica misurata nel campione con quella nota di uno *standard* di riferimento (Hoefs, 1997). I risultati sono quindi espressi in “notazione δ ” che esprime la deviazione dei valori dei campioni rispetto allo *standard*.

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

R_{campione} è il rapporto isotopico del campione espresso come rapporto tra isotopo “pesante” e “leggero” (per es. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), mentre R_{standard} è il rapporto isotopico dello standard utilizzato.

Applicando l’equazione per i due elementi chimici in studio si ottengono i relativi valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

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

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

Valori di δ del campione positivi rappresentano un arricchimento in isotopi “pesanti” rispetto allo standard, nel caso di valori negativi si ha un arricchimento di isotopi “leggeri” rispetto allo standard.

5 – IL PLEISTOCENE NEL MEDITERRANEO

5.1 – CRONOSTRATIGRAFIA DEL PLEISTOCENE

In figura 5.1 sono rappresentati i riferimenti per l'inquadramento cronologico, climatico e glacio – eustatico durante il Pleistocene. Da sinistra verso destra sono rappresentati:

- Scala Cronostratigrafica Standard
- Scala Cronometrica (cioè l'età stimata degli eventi geologici)
- Scala delle Inversioni di Polarità Geomagnetica (GPTS), mostra i cambiamenti del campo magnetico terrestre. In nero è indicata la condizione attuale, mentre in bianco si indicano le “inversioni” di campo magnetico
- Scala Biostratigrafica Standard basata sui nannofossili calcarei del Mediterraneo (Rio *et al.*, 1990). Rappresenta il miglior riferimento per dividere il record stratigrafico del Mediterraneo Pleistocenico in brevi intervalli, distinti dalle associazioni di microfossili
- Curva degli Isotopi Stabili dell'Ossigeno costruita con uno *stack* di dati recuperati da gusci di foraminiferi bentonici (Lisiecki e Raymo, 2005)
- Cronologia dei Sapropel nel Mediterraneo (Lourens, 1996; Lourens 2004)
- Zonazione Paleoclimatica degli ultimi due milioni di anni (Berger e Wefer, 1992) mostra particolari eventi climatici del Pleistocene e lo suddivide in tre intervalli dominati da regimi climatici diversi.

La base del Pleistocene (limite Pliocene – Pleistocene) è stata definita per la prima volta nel 1984 dalla *International Commission on Stratigraphy* (ICS) come un GSSP (*Global Stratotype Section and Point*) al tetto del *Subchron Olduvai* nella sezione di Vrica (Crotone). L'età di questo limite è stata definita, su base astronomica, a circa 1.81 Ma (Lourens, 2004). Evidenze della glaciazione Cenozoica sono state però scoperte in rocce formate prima di quelle della sezione di Vrica, alcuni geologi della IUGS (*International Union of Geological Sciences*)

hanno proposto di spostare la base del Pleistocene. Quest'ultima è stata posta in corrispondenza della base del Gelasiano (a circa 2.6 Ma) e in questo modo viene inclusa anche la parte che precedentemente rappresentava la parte superiore del Pliocene. La sezione di riferimento è localizzata nel Monte San Nicola (Gela, Sicilia). Il limite tra Pleistocene inferiore e medio è stato attribuito a 0.78 Ma, relativamente all'inversione di polarità magnetica Brunhes – Matuyama, nella sezione di Chiba in Giappone; il limite tra Pleistocene medio e superiore (non ancora definito formalmente) è posto all'inizio della fase interglaciale Riss – Wurm, in corrispondenza della Terminazione II (MIS 5.5, circa 0.125 Ma).

In questo lavoro il limite Pliocene – Pleistocene viene mantenuto, con l'iniziale suddivisione, alla base del Calabriano (ca. 1.81 Ma) allo scopo di permettere un migliore confronto con i dati in letteratura.

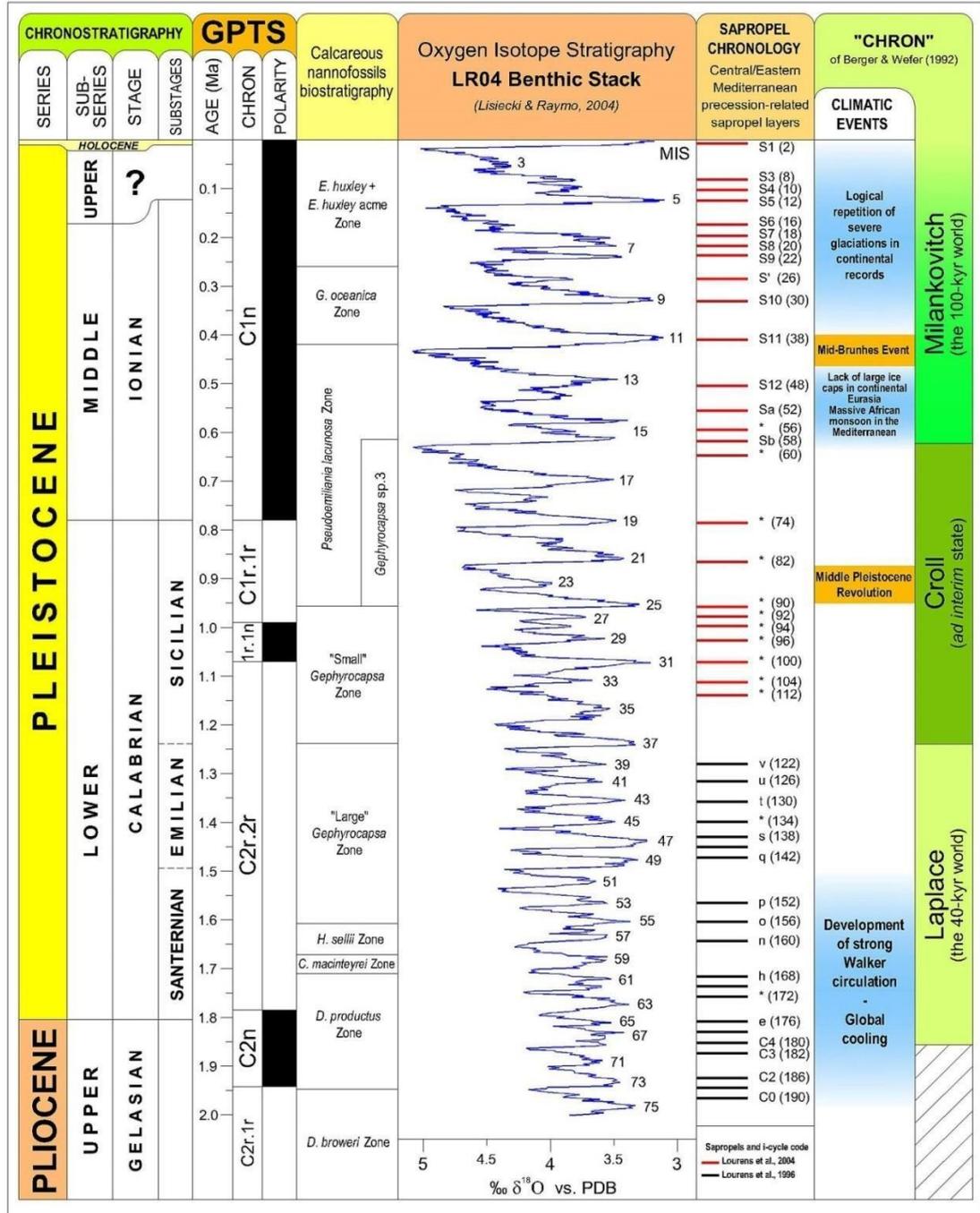


Fig. 5.1 – Cronostratigrafia del Plio - Pleistocene

5.2 – STRATIGRAFIA ISOTOPICA

Il tempo geologico può essere suddiviso in base ad una successione di eventi isotopici, questa classificazione prende il nome di “stratigrafia isotopica”. Nel caso del Neogene si considera il $\delta^{18}\text{O}$ (registrato nella calcite dei gusci di foraminiferi) come un affidabile *proxy* per le variazioni eustatiche, perché riflette principalmente le oscillazioni di estensione delle calotte glaciali polari (Shackleton, 1987). Le masse d’acqua oceaniche presentano un tempo di omogeneizzazione della composizione isotopica inferiore ai 1000 anni, ma il segnale isotopico si considera come “registrato istantaneamente” nel record geologico globale (Kennet, 1982).

Proprio per l’istantaneità della registrazione nel record geologico, la curva delle variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ è lo strumento più affidabile per la correlazione di successioni Neogeniche. La curva prende il nome di “*Oxygen Isotope Stratigraphy (OIS) LR04 Benthic Stack*” (Lisiecki e Raymo, 2004) ed è stata costruita raccogliendo una serie di dati su gusci di foraminiferi bentonici provenienti da successioni sedimentarie oceaniche di tutto il pianeta. I dati isotopici sono stati poi correlati a dati di carattere locale per verificarne la compatibilità e, successivamente, assemblati per costruire un singolo record di eventi isotopici valido a livello globale.

Nella curva del $\delta^{18}\text{O}$ sono state individuate oscillazioni glaciali – interglaciali definite come “stadi” (*Stages*) (Emiliani, 1966) e sono poi stati numerati in ordine crescente, a partire dall’attuale fino al Miocene (Emiliani, 1966; Shackleton e Opdyke, 1973, 1976; Raymo *et al.*, 1989; Tiedemann *et al.*, 1994). I numeri dispari indicano fasi interglaciali e quindi mostrano valori di $\delta^{18}\text{O}$ più negativi (come nell’attuale *Stage 1*); i numeri pari indicano fasi glaciali, caratterizzate da valori più positivi di $\delta^{18}\text{O}$ (come durante l’ultimo massimo glaciale del Wurm, *Stage 2*). Questi “*Stages*” vengono definiti “MIS” (*Marine Isotope Stages*).

Osservando la curva di $\delta^{18}\text{O}$ del Pleistocene inferiore (Fig. 5.1) si vede come questa sia caratterizzata da oscillazioni più frequenti e meno ampie rispetto a quelle che si riscontrano nel Pleistocene medio e superiore. La parte inferiore del Pleistocene è infatti dominata da cicli di periodi glaciali – interglaciali meno marcati e con una durata di circa 40.000 anni; dal MIS 25 (circa 1 Ma) le oscillazioni di $\delta^{18}\text{O}$

aumentano di ampiezza e diminuiscono di frequenza, queste caratteristiche indicano periodi glaciali – interglaciali più marcati e duraturi della durata di circa 100.000 anni. In questo caso, rispetto ai cicli da 40.000 anni, si vede un tipico profilo a “dente di sega” che mostra come si sviluppi una lenta fase di crescita verso i picchi glaciali (decine di migliaia di anni) succeduta da una fase molto rapida verso l’interglaciale (in circa 5.000 anni). Questi passaggi molto veloci a condizioni interglaciali vengono definiti, sulla base della loro elevata velocità, come “terminazioni glaciali” (Broecker e Van Donk, 1970) e sono anche rappresentati nel record stratigrafico come importanti eventi trasgressivi. Tramite modelli matematici, infatti, è stato possibile stimare che le oscillazioni eustatiche durante il Pleistocene inferiore fossero dell’ordine dei 40 – 60 metri (Raymo *et al.*, 1989), mentre durante il Pleistocene medio – superiore sono stimati valori di un centinaio di metri (Shackleton, 1987).

Queste differenze marcano il confine tra due differenti regimi: il Pleistocene “preglaciale” e il Pleistocene “glaciale” (Shackleton e Opdyke, 1976). Secondo alcuni autori (come Berger e Wefer, 1992) la transazione tra i due diversi regimi climatici è stata caratterizzata dalla coesistenza di entrambi. Altri autori (come Berger *et al.*, 1994) suggeriscono, al contrario, che il passaggio tra differenti cicli climatici sia avvenuto in maniera brusca, introducendo il termine di “*mid – Pleistocene climatic revolution*”.

5.3 – ASTROCRONOLOGIA

Consiste nella datazione di unità sedimentarie utilizzando la loro calibrazione con le serie temporali dei parametri orbitali.

Milutin Milankovitch per primo, nel 1941, dimostrò come le forze gravitazionali del sistema Sole – Terra – Luna e fra la Terra e gli altri pianeti del Sistema Solare possano generare cambiamenti ciclici dei parametri orbitali e rotazionali terrestri.

La configurazione orbitale del sistema Terra – Sole dipende principalmente da tre parametri:

- **Eccentricità dell'orbita di rivoluzione terrestre (ϵ):** dipende dalla forma che assume l'orbita terrestre intorno al Sole. Può variare da $\epsilon = 0$ e avere quindi una forma sub – circolare, fino a valori di $\epsilon = 0.06$ (attualmente $\epsilon = 0.017$). Questo parametro influenza la stagionalità (al crescere di ϵ aumenta in un emisfero e viceversa) e può variare con cicli di 100.000 anni (“piccola eccentricità”) o di 400.000 anni (“grande eccentricità”).
- **Obliquità dell'asse di rotazione terrestre (T):** detta anche *tilting*, è l'inclinazione dell'asse di rotazione terrestre rispetto al piano dell'eclittica. Il suo valore è compreso tra 22° e 24.5° , influenza la stagionalità ed è determinante alle alte latitudini. Questo parametro varia con cicli di circa 41.000 anni.
- **Precessione dell'asse di rotazione e degli equinozi (P):** è il cambiamento della direzione dell'asse di rotazione terrestre rispetto alle stelle fisse. La precessione mostra effetti significativi solo se il valore di ϵ è elevato e può causare variazioni di data degli equinozi. I periodi di “precessione climatica” sono il risultato di interferenze tra vari fattori: precessione orbitale e assiale generano periodi di 23.000 anni; precessione assiale ed eccentricità generano periodi di 19.000 anni; la somma tra questi due contributi determina la “precessione misurata” che mostra un periodo di 21.000 anni.

Esistono, inoltre, altri parametri orbitali (con le relative ciclicità) come la periodicità dell'orbita lunare, inclinazione del piano dell'eclittica, interazione con la fascia degli asteroidi e variazioni “lunghe” dell'orbita terrestre.

Successivamente agli studi compiuti da Milankovitch è stato dimostrato matematicamente che la variazione dei suddetti parametri astronomici può indurre importanti cambiamenti nella distribuzione stagionale e latitudinale dell'energia con cui la Terra viene irradiata dal Sole (insolazione). Questi cambiamenti possono essere registrati dagli “archivi climatici” dai quali a volte è possibile decifrarne il significato. Questi archivi possono essere costituiti, per esempio, da sedimenti marini e continentali con le loro relative caratteristiche paleontologiche,

geochimiche e la loro distribuzione. L'insolazione è anche responsabile della crescita e dello scioglimento delle calotte glaciali (Alverson *et al.*, 2003), a riprova del fatto che la curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ mostra oscillazioni correlabili a quelle della curva di insolazione (Broecker e Van Donk, 1970; Hays *et al.*, 1976).

L'astrocronologia è quindi un metodo di datazione molto preciso per le successioni sedimentarie, tanto che la maggioranza dei cicli isotopici, faunistici e sedimentari degli ultimi 60 Ma è tarata con la serie temporale delle oscillazioni climatiche date da parametri orbitali. Questo determina una risoluzione dieci volte più precisa di un qualsiasi altro *proxy* del Cenozoico (Hays *et al.*, 1976).

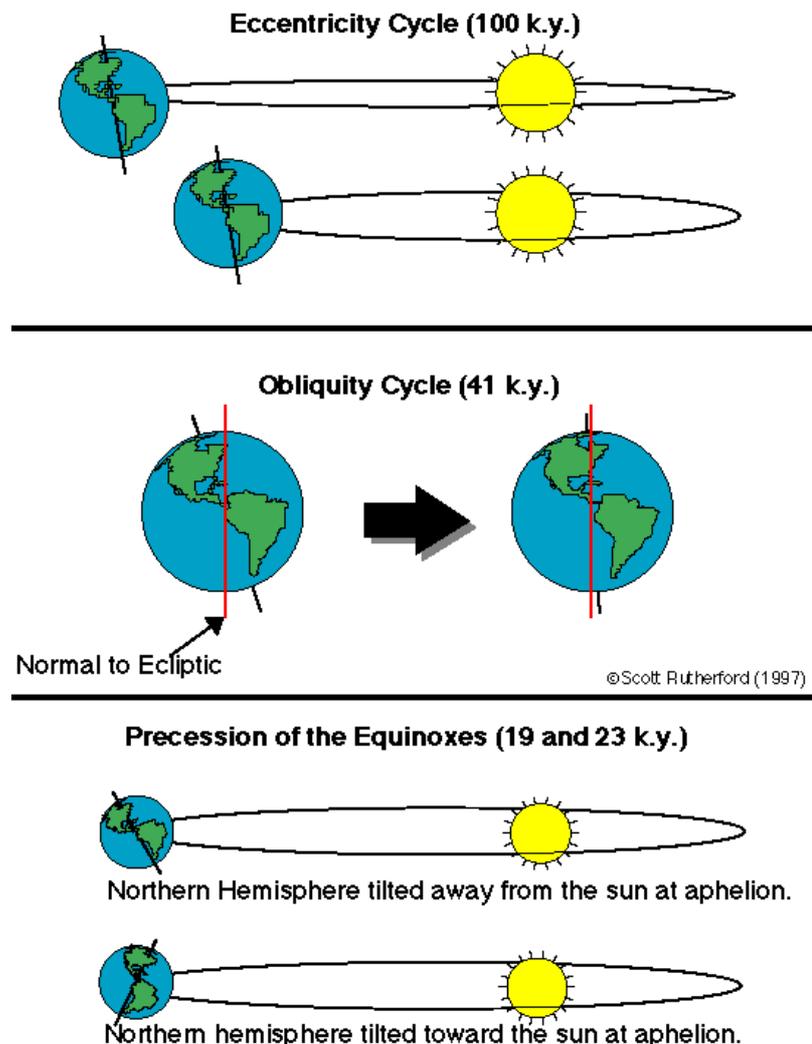


Fig. 5.2 – Principali parametri orbitali considerati da Milankovitch

5.4 – CENNI SULLA CIRCOLAZIONE NEL MEDITERRANEO

Il Mar Mediterraneo è un bacino chiuso, ma che in realtà presenta delle connessioni con l'oceano aperto; si può quindi definire come un'entità autonoma all'interno di un sistema oceanico globale. Esso è caratterizzato da un insieme di bacini costituiti da crosta continentale, ognuno con diverse caratteristiche. Il Mediterraneo si trova a medie latitudini e quindi risente di una forte stagionalità, che viene registrata dai sedimenti (molto utile per studi oceanografici), per questo motivo il suo record stratigrafico è considerato come uno dei migliori archivi paleoambientali e paleoclimatici al mondo. Quest'ultimo è inoltre caratterizzato da un elevato tasso di sedimentazione che produce, di conseguenza, una elevata risoluzione stratigrafica, soprattutto per il passato recente.

Il Mediterraneo è separato dall'Atlantico per mezzo dello stretto di Gibilterra, caratterizzato da fondali relativamente bassi di circa 280 metri; il Canale di Sicilia separa invece il Mediterraneo occidentale da quello orientale, che a loro volta sono costituiti da più piccoli bacini. I principali *entry points* di acqua dolce fluviale sono rappresentati dal Po (anche dal Rodano) e dal Nilo, ma questi non compensano la forte evaporazione alla quale il Mediterraneo è soggetto, per questo si parla di un "bacino di concentrazione".

In corrispondenza dello Stretto di Gibilterra si sviluppa quindi una corrente superficiale dall'Atlantico verso il Mediterraneo che porta acque poco salate (*Atlantic Waters*, AW), mentre si instaura una corrente a profondità intermedia che immette nell'Oceano Atlantico acque fortemente salate (*Mediterranean Outflow*, MO). In generale, il sistema di circolazione nel Mediterraneo, è regolato da un meccanismo termoalino con circolazione antiestuarina (Font *et al.*, 1998). La stagionalità a cui è soggetto il Mediterraneo influenza anche le caratteristiche delle masse d'acqua.

Appena le *Atlantic Waters* entrano nel Mediterraneo subiscono una rapida modificazione diventando gradualmente più calde e salate, vengono quindi chiamate *Modified Atlantic Waters* (MAW) che, a loro volta, si evolvono e prendono nomi differenti. Quando le MAW raggiungono il Canale di Sicilia il

flusso si divide in tre grossi tronconi: il primo costeggia le rive occidentali della penisola italiana e successivamente tende ad essere intrappolato in un sistema chiuso che ruota in senso antiorario (bassa pressione) con richiamo di acque dal fondo in corrispondenza del Golfo del Leone, sistema che è alimentato dal Maestrale. Il secondo troncone devia verso sud ed entra nel Golfo della Sirte, ma questa volta si forma un sistema di circolazione chiuso in senso orario (alta pressione) con persistenza di acque superficiali più calde. Il terzo troncone mantiene essenzialmente la direzione iniziale, passando per un canale più stretto aumenta rapidamente di velocità (per *effetto Venturi*) e prende il nome di Mid – Mediterranean Jet.

Quando le acque del Mid – Mediterranean Jet arrivano alle coste turche subiscono un notevole rallentamento e, di conseguenza, un elevato riscaldamento ed evaporazione con un relativo aumento di salinità (e variazione delle condizioni chimico – fisiche) con valori di partenza di 36 PSU fino ad arrivare a circa 39 PSU. Queste acque superficiali tendono a restare nella stessa zona e prendono il nome di *Levantine Superficial Waters* (LSW).

Le LSW sono acque molto dense a causa della loro elevata salinità e, durante l'inverno, i venti freddi forzano queste acque a 15° – 16° C (contro i circa 28° C estivi). Con questo abbassamento di temperatura si enucleano le *Levantine Intermediate Waters* (LIW) che non hanno temperature sufficientemente basse da raggiungere il fondo, ma raggiungono al massimo i 500 metri di profondità (dominio intermedio) e galleggiano al di sopra delle *West/East Mediterranean Deep Waters*.

Le *Deep Waters* mediterranee si generano per mescolamento delle LIW con acque locali e si suddividono in *West Mediterranean Deep Waters* (WMDW) e *East Mediterranean Deep Waters* (EMDW). L'enucleazione delle EMDW è analoga a quella delle LIW, ma con temperature minori (circa 12° C) che permettono a queste acque di sprofondare; non si formano per *sinking* diretto, ma per mescolamento con le LIW. Quindi le LIW dominano le dinamiche del Mediterraneo orientale. Le EMDW sono costituite dalle *Adriatic Deep Waters* (ADW) e le *Aegean Deep Waters* (AeDW), acque locali che subiscono raffreddamento durante l'inverno a

causa di venti come il Maestrale e la Bora. L'unica barriera che permette alle EMDW di restare nei bacini orientali è rappresentata dal Canale di Sicilia (anche se in realtà c'è un flusso molto lento verso il Mediterraneo occidentale). Si ha quindi un piccolo mescolamento tra EMDW e WMDW che costituisce il *Mediterranean Outflow* verso l'Atlantico.

Il Mediterraneo è caratterizzato da una certa richiesta minima di ossigeno al fondo che permette la vita di organismi, questa quantità prende il nome di *Biological Oxygen Demand* (BOD). L'elevata temperatura al fondo del Mediterraneo (circa 13° C) causa un aumento di velocità nel metabolismo e, di conseguenza, la BOD è molto più elevata rispetto agli oceani. Per questo motivo la ventilazione dei fondali è fondamentale per la sopravvivenza degli organismi al fondo. Si possono formare delle "zone morte" che testimoniano eventuali blocchi di ventilazione dei fondali, nel record geologico si possono trovare strati a sedimenti pelagici scuri ricchi in materia organica, i *sapropel*.

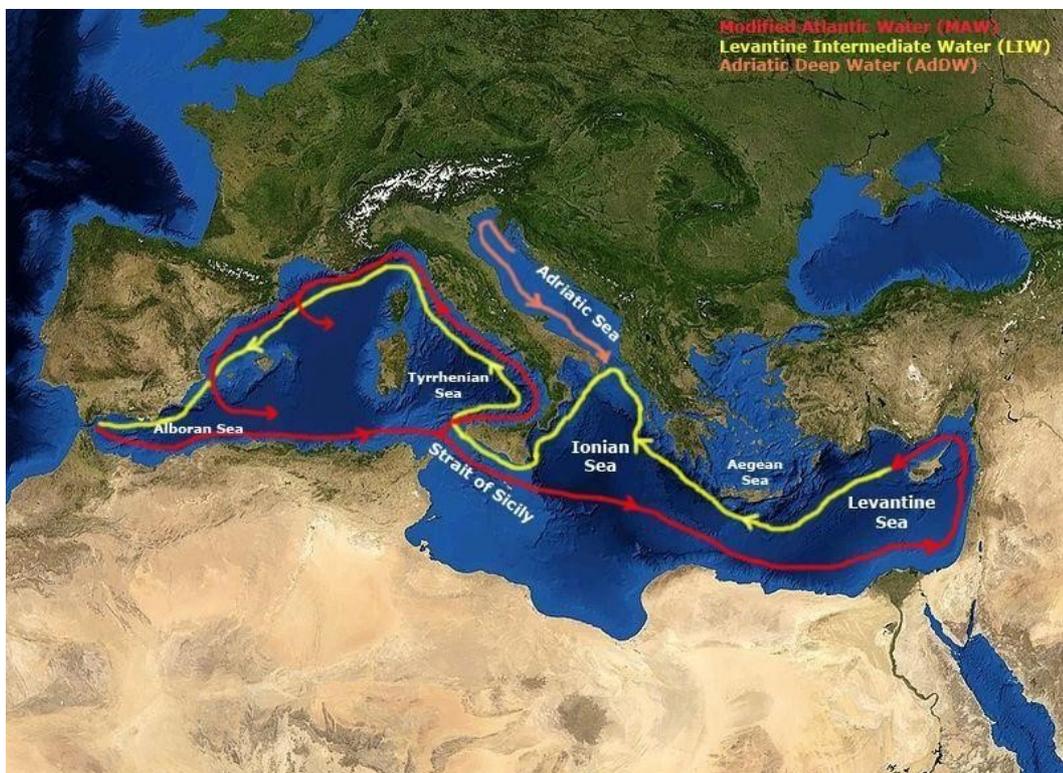


Fig. 5.3 – Pattern di circolazione delle principali masse d'acqua nel Mediterraneo

5.4 – SAPROPEL

Il termine “sapropel” è stato introdotto in letteratura da Potonié (1904) e indica sedimenti pelagici ricchi in materia organica (dal 2% fino al 30% di carbonio organico). Vengono individuati come livelli nel record geologico generati da eventi anossici marini (blocco di ventilazione dei fondali), nel Mediterraneo orientale si riscontrano livelli a partire dal Miocene (circa 15 Ma), mentre nel record italiano compaiono dal Pliocene.

Come “sapropel” erano inizialmente definiti anche i *black shales* (unità mesozoiche di ambiente anossico). In seguito, durante la *Swedish Deep Sea Expedition* del 1947 al largo delle coste mediterranee orientali, vennero per la prima volta effettuati dei carotaggi contenenti orizzonti ricchi in materia organica. Olausson (1954) definì in modo formale i sapropel come sedimenti marini contenenti più del 2% in peso di carbonio organico. In Italia centro – meridionale e in Sicilia si trovano sezioni neogeniche costituite da importanti orizzonti di argille o marne di colore chiaro, di solito con bassi contenuti di materia organica e ricchi in carbonati (Meyers e Negri, 2003). In queste sezioni sono inoltre presenti dei livelli scuri ricchi in sostanza organica, laminati e disposti in *clusters* (sequenze) da tre a cinque, che possono anche raggiungere spessori di diversi metri. Questi strati si definiscono come “laminiti” e presentano caratteristiche diverse da quelle dei sapropel in senso stretto, ma comunque sono correlabili cronologicamente in tutto il Mediterraneo. La deposizione di questo tipo di facies è strettamente correlata all’apporto sedimentario: in caso di basso apporto terrigeno si depositano sapropel molto scuri con più del 2% di carbonio organico, massivi e con prevalenza di minerali carbonatici; nel caso di bacini più vicini a terre emerse si ha invece un maggior apporto terrigeno e deposizione di facies laminitiche più chiare e con meno carbonio organico. In questo caso la componente mineralogica maggiore è costituita da argille e si nota una laminazione molto fitta con presenza di orizzonti diatomitici. Laminiti e sapropel si trovano quasi esclusivamente nel Mediterraneo orientale, probabilmente in virtù di dinamiche evolutive differenti rispetto al Mediterraneo occidentale.

Dibattuta è l'origine dei sapropel, nonostante i vari studi compiuti per ricostruire le condizioni climatiche, ambientali e oceanografiche che potrebbero aver portato alla loro formazione. Nel Mediterraneo si hanno livelli di nutrienti relativamente bassi nel dominio superficiale, si verifica inoltre un'efficiente ventilazione dei fondali che impedisce la deposizione di grandi quantità di materia organica (al massimo 0.5%). Sono stati proposti vari modelli per spiegare la deposizione dei livelli di sapropel, un paio sono quelli apparentemente validi: lo *Stagnation Model* e l'*Increased Productivity Model* (Bianchi *et al.*, 2006).

Lo *Stagnation Model* afferma che si sarebbe sviluppata una forte anossia al fondo a causa di un'importante diminuzione di ventilazione determinata dalle LIW (a loro volta determinate da una stratificazione progressiva delle acque). Le condizioni di anossia al fondo avrebbe impedito la decomposizione aerobia della materia organica, favorendone la conservazione al fondo. Le laminazioni dei sedimenti che indicano assenza di bioturbazione (e quindi anche di ossigeno), insieme all'arricchimento di particolari elementi come il bario (Warning e Brumsack, 2000), favoriscono le ipotesi dello *Stagnation Model*. Altri elementi a suffragio di questo modello sono la presenza di pirite, zolfo e biomarkers prodotti da batteri anaerobici in alcuni sapropel (Bosh *et al.*, 1998; Passier *et al.*, 1999).

Il secondo è l'*Increased Productivity Model* e sostiene si sia verificato un importante aumento di produttività primaria in zona fotica che avrebbe determinato un significativo flusso di materia organica verso il fondo sotto forma di "pioggia pelagica". Gli organismi bentonici non sarebbero stati quindi in grado di utilizzare tutta la materia organica con conseguente seppellimento rapido dell'eccesso (Calvert, 1983; Jenkins e Williams, 1983, 1984; Lourens *et al.*, 1992; Calvert *et al.*, 1992; Van Os *et al.*, 1994). A suffragio di questo modello esistono evidenze geochimiche e paleontologiche: presenza di particolari nannofossili e diatomee (Castradori, 1993; Van Stantvoort *et al.*, 1997); modello che non implica importanti cambiamenti nella circolazione termoalina.

Altri modelli sono stati proposti recentemente e ipotizzano una combinazione tra i fattori precedentemente descritti, come cambiamenti drastici sia delle condizioni

climatiche che di quelle oceanografiche e mediterranee (Rohling e Gieskers, 1989; Howell e Thunell, 1992; Rohling 1994; Strohle e Krom, 1997).

La ripetitività che caratterizza i sapropel, insieme alla loro distribuzione stratigrafica nei sedimenti del Mediterraneo, indica che gli eventi che ne determinano la deposizione sono ciclici e avvengono con una certa regolarità.

In tempi recenti è stato dimostrato che variazioni cicliche nei parametri orbitali terrestri causano condizioni di clima più umido nel Mediterraneo orientale e la deposizione dei sapropel sarebbe correlata a questi tipi di eventi. Esiste una corrispondenza tra massimi di eccentricità dell'orbita terrestre e deposizione di sequenze sapropelitiche, dove ogni sapropel coincide con gli indici dei minimi di precessione (Rossignol-Strick, 1983; Hilgen, 1991). Valori minimi di precessione coincidenti con valori massimi di eccentricità dell'orbita terrestre causano una maggior insolazione estiva (e minore durante l'inverno) nell'emisfero boreale, queste condizioni favoriscono un contrasto termico stagionale maggiore tra acque oceaniche e continenti, intensificando la circolazione monsonica durante il periodo estivo. L'intensificazione della circolazione monsonica boreale, secondo Rossignol-Strick, avrebbe causato un aumento di precipitazioni sul Mediterraneo e sull'Africa equatoriale e, di conseguenza, un maggior apporto di acqua dolce fluviale nel bacino del Mediterraneo. Questo processo ha determinato un aumento di *runoff* costiero e maggiore apporto di nutrienti in mare (Rohling, 1994) insieme ad una importante stratificazione delle acque a causa del contrasto di densità tra acqua fluviale dolce e acqua marina salata. Rossignol-Strick ha correlato il più recente sapropel S1 (8.000-9.000 anni fa) ad un periodo di precipitazioni molto intense in Africa (*Last African Pluvial Event*). L'ipotesi è che, a causa dell'aumento di portata del fiume Nilo, si sia formato un *plume* di acqua dolce (meno densa) sulla superficie del Mediterraneo orientale e causato stratificazione della colonna d'acqua che porta a condizioni di anossia al fondo. A sostegno della precedente ipotesi sono stati svolti studi sugli isotopi stabili di ossigeno dei gusci di foraminiferi planctonici che hanno mostrato una diminuzione importante dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ nei livelli a sapropel.

I bassi valori di $\delta^{18}\text{O}$ relativi al sapropel S1 (concomitante all'inizio dell'interglaciale attuale) non indicano necessariamente un legame tra deposizione di sapropel e inizio di fasi interglaciali. A riprova di questo sono state effettuate delle analisi su altri campioni di sapropel che hanno indicato condizioni climatiche alla deposizione molto diverse (Vergnaud-Gazzini *et al.*, 1977; Thunell *et al.*, 1989; Rossignol-Strick, 1985).

Osservando la Fig. 5.1 si può vedere che i sapropel S7, S5 e S1 corrispondono a fasi interglaciali (caldo e umido); S8, S6 e S2 corrispondono a fasi glaciali (freddo e secco); S4 e S3 corrispondono invece a periodi con intense precipitazioni e clima Mediterraneo semi – arido (periodi di “inter – fase”).

Non tutti i sapropel hanno quindi una origine così chiara, mentre è abbastanza certa la profondità di deposizione (350 – 400 metri di profondità). A profondità minori è possibile invece trovare tracce geochimiche e litologiche dei sapropel (*ghost sapropel*) (Nijenhuis, 1999).

6 – INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO DELLA SEZIONE

Lo studio delle associazioni micropaleontologiche ha permesso di associare (Fig. 6.1) la sezione in studio all'intervallo Pleistocene inferiore – medio (Segalla, 2007; Reghellin, 2010). Le informazioni per le analisi biostratigrafiche provengono principalmente da intervalli pelitici, le unità più grossolane, invece, sono solitamente rimescolate o rimaneggiate e quindi sono caratterizzate da un'assenza di segnale. Integrando i dati con la Scala Biostratigrafica Standard basata sui nannofossili calcarei vista nel capitolo 5.1, è stato possibile limitare l'età della porzione argillosa della sezione di Crosia in studio all'intervallo di tempo compreso tra il tetto della “*Large Gephyrocapsa Zone*” (MIS 38-37, circa 1.25 Ma) e il tetto della “*Pseudoemiliana lacunosa Zone*” (MIS 12-11, circa 0.4 Ma) (Raffi *et al.*, 2006).

Al limite inferiore della sezione si trovano sabbie di *shoreface* al di sopra di facies di *offshore transition* che sono appartenenti alla “*Discoaster productus Zone*” e quindi riferibili alla base del Calabriano (Pleistocene inferiore). Le facies di *shoreface* non sono databili direttamente, ma coprono ragionevolmente l'intervallo tra 1.6 Ma e 1.3 Ma, perché il limite superiore è attribuibile alla parte terminale della “*Large Gephyrocapsa Zone*” (con tetto a 1.25 Ma). Si passa poi, verso l'alto, alla “*Small Gephyrocapsa Zone*” alla quale appartiene l'unità pelitica depositata durante la fase di trasgressione marina. Al tetto di quest'ultima è stata individuata (in un orizzonte cineritico distintivo, “Ledro”, entro una laminite) la base della “*Pseudoemiliana lacunosa Zone*”, caratterizzata dalla comparsa nel Mediterraneo di *Gephyrocapsa* sp.3 che è avvenuta circa 0.95 Ma (Fig. 6.2). Successivamente a questo limite zonale si ha la transizione da peliti di *offshore* a facies di regressione che portano in modo graduale alla deposizione di sabbie che costituiscono la parte sommitale della successione. La prima comparsa delle facies regressive è attribuibile alla base della “*Pseudoemiliana lacunosa Zone*” in area prossima all'abitato di Crosia, muovendosi verso costa lo stesso intervallo cronostratigrafico è ancora caratterizzato dalla facies pelitica (Gozzer, 2011).

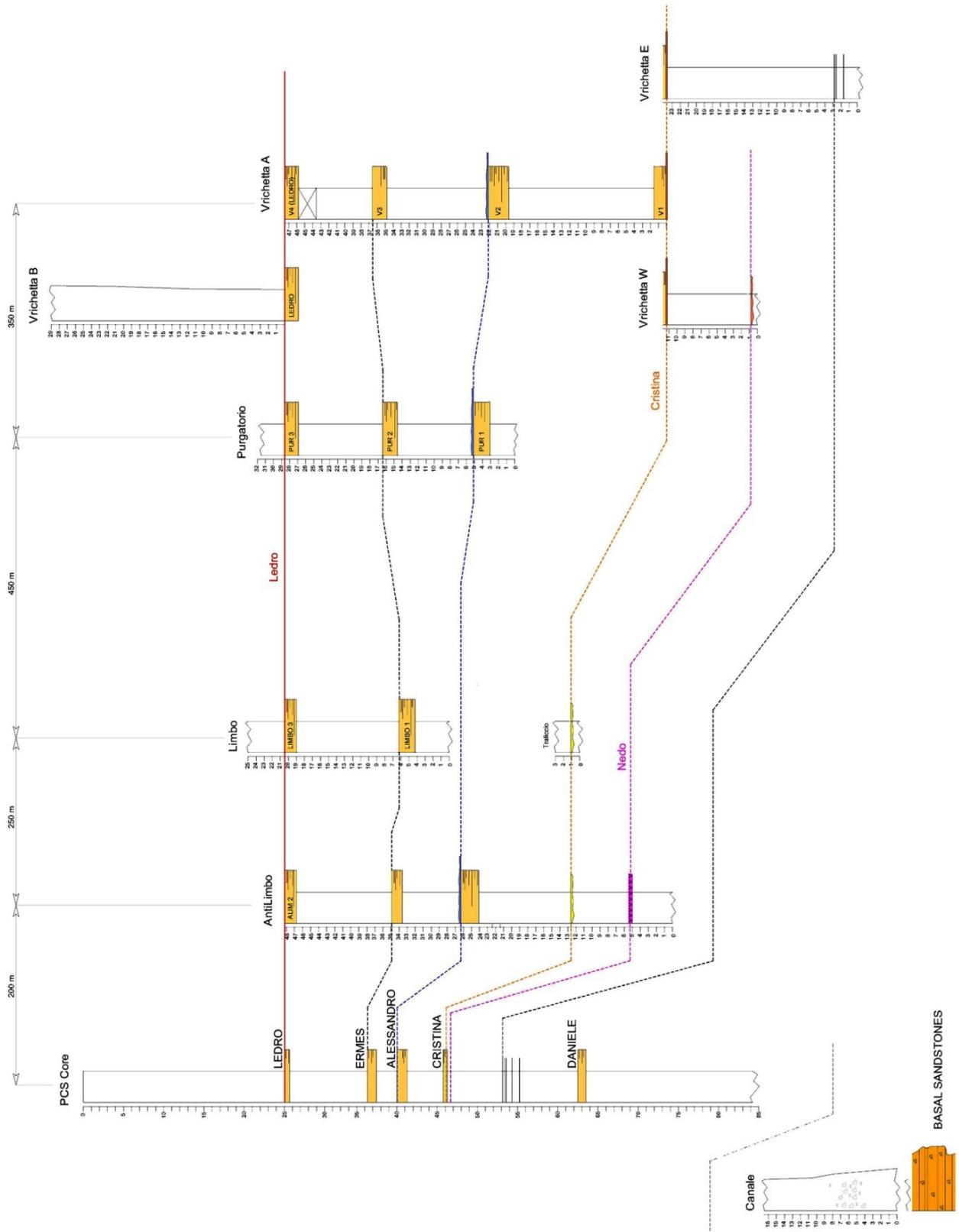


Fig. 6.1 – Correlazione schematica stratigrafica tra livelli laminati nella carota PCS e laminiti su terra tra cui “Vrichetta”. Si nota l’assottigliamento della successione da mare (a destra) verso il sito di carotaggio PCS (a sinistra) (Reghellin, 2011).

La sezione di riferimento storica, “Vrichetta A”, si trova a N – E del centro abitato di Crosia e mostra la parte meglio affiorante e più documentata del complesso pelitico. Si ha l’affioramento di orizzonti laminitici, a volte associati ad orizzonti piroclastici che semplificano il riconoscimento; alla base della successione si nota il livello “Cristina” che mostra una laminita color nocciola con spessore di circa 50 cm e, nella sua parte basale, materiale piroclastico grossolano ossidato (colore arancione). Nella parte apicale della sezione è possibile individuare il livello “Ledro” associato ad un orizzonte piroclastico più sottile (colore rosso) e tra zona apicale e basale sono stati attribuiti i livelli “Alessandro” e “Ermes”.

Con lo scopo di produrre un record stratigrafico completo e di maggior dettaglio è stato effettuato, nel 2011, un carotaggio a nord dell’abitato di Crosia. La carota prelevata è di 87 metri ed è chiamata “Pozzo Crosia” (PCS core), interessa la totalità della successione affiorante fino alle sabbie basali (senza attraversarle). Rispetto alla sezione “Vrichetta” il carotaggio PCS è stato effettuato più vicino all’entroterra in modo di avvalersi dei minori spessori, quindi di una sedimentazione più condensata, mantenendo inalterata la rappresentatività della sezione. Le facies pelitiche della carota rispecchiano la stratigrafia riscontrabile nella sezione su terra, si può quindi utilizzare la carota per ottenere orizzonti di riferimento per correlare con successioni precedentemente studiate. Il livello “Ledro” è posto, nella carota, a -25 m che corrisponde al tetto della sezione “Vrichetta” e a -45 m il livello “Cristina” (Reghellin, 2011). Ad ogni modo non è possibile, al momento, fornire una sovrapposizione precisa tra gli orizzonti di PCS e le laminiti della sezione “Vrichetta” in quanto mancano analisi biostratigrafiche che identifichino le correlazioni tra essi.

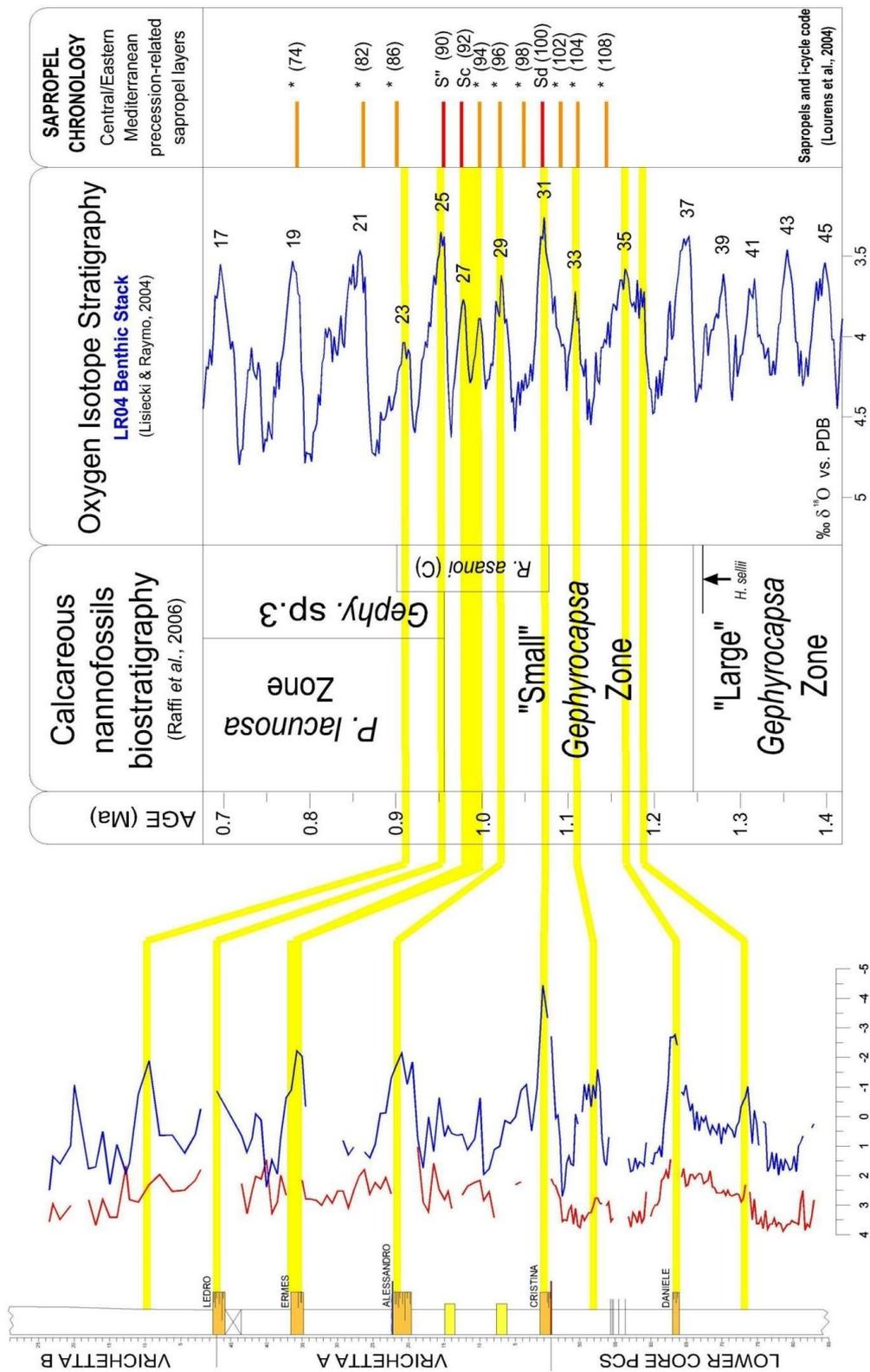


Fig. 6.2 – Correlazione tra record isotopico dell'ossigeno della successione di Croacia e lo standard di riferimento (Reghellin, 2011).

7 – MATERIALI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati 145 campioni prelevati dalla carota PCS a profondità comprese tra -15.8 e -1.5 metri. Il campionamento è caratterizzato da un'elevata risoluzione (è stato prelevato un campione ogni 10 cm di carota), tale da permettere una risoluzione cronologica di 0.2 – 0.3 kyr. Questa precisione consente di riconoscere eventi climatici ed oceanografici a scala sub – orbitale.

7.1 – PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING

I segmenti della carota PCS si trovano, ad oggi, nel seminterrato del complesso Paolotti dell'Università di Padova, dai quali sono stati prelevati i 145 campioni che sono poi stati imbustati singolarmente ed identificati con la sigla CCR (“Carota Crosia”) con numerazione crescente da CCR 500 a CCR 644 (Fig. 7.1). La successiva lavorazione si è svolta presso il laboratorio di micropaleontologia del Dipartimento di Geoscienze. Inizialmente è stato pesato un quantitativo di 50 g per ogni campione e poi nuovamente imbustato; i singoli campioni sono poi stati trasferiti in altrettanti becker contenenti acqua per qualche ora al fine di permetterne la disgregazione. Successivamente viene eseguito il lavaggio e setacciatura dei campioni (Fig. 7.2) dove sono stati utilizzati due setacci impilati: il primo con maglia di 2 mm e il secondo con maglia di 63 μm , in questo modo si elimina la frazione argillosa dai vari campioni. Viene quindi versato il contenuto del becker sulla pila di setacci e lavato finché la frazione argillosa non viene completamente rimossa. Il lavaggio finale è effettuato con acqua deionizzata in modo da non alterare le analisi isotopiche con eventuali residui calcarei. Il campione viene poi trasferito su ciotole di ceramica e seccato in forno per circa 12 ore a 50° C (Fig. 7.3). Una volta completati il lavaggio e la setacciatura di ogni campione è fondamentale pulire (con acqua, sapone e spazzolino) accuratamente i setacci al fine di evitare ogni possibile contaminazione; inoltre, prima di ogni ciclo di lavaggio, il setaccio da 63 μm viene immerso in una soluzione di blu di metilene con lo scopo di colorare eventuali gusci calcitici rimasti da lavaggi precedenti e poterli escludere durante l'osservazione al microscopio. I campioni seccati in forno

vengono poi pesati su bilancia analitica (Fig. 7.4) e riposti singolarmente in bustine antistatiche di plastica siglate.

7.2 – PICKING

Dopo averli setacciati, i campioni vengono osservati allo stereoscopio e si prelevano gli esemplari di foraminiferi sui quali effettuare le analisi isotopiche, questa fase prende il nome di *picking*. Lo stereoscopio permette di osservare il campione in luce riflessa e il prelievo dei vari gusci viene effettuato tramite l'ausilio di un pennellino molto sottile bagnato con acqua deionizzata, questo permette ai gusci di aderire al pennello ed essere poi trasferiti su opportuni portacampioni siglati. Per questo lavoro di tesi sono stati prelevati gusci di *Uvigerina peregrina* (ottimo proxy per le condizioni delle masse d'acqua al fondo) scegliendo esemplari il più possibile integri, senza incrostazioni carbonatiche all'esterno e senza riempimento delle camere. Ove possibile sono stati prelevati almeno 20 esemplari per ogni campione, affinché la quantità di CO₂ prodotta durante l'analisi allo spettrometro fosse rilevabile dallo strumento.



Fig. 7.1 – Campioni raccolti dalla carota PCS



Fig. 7.2 – Postazione di lavaggio e setacciatura



Fig. 7.3 – Campioni seccati in forno e pronti per essere pesati

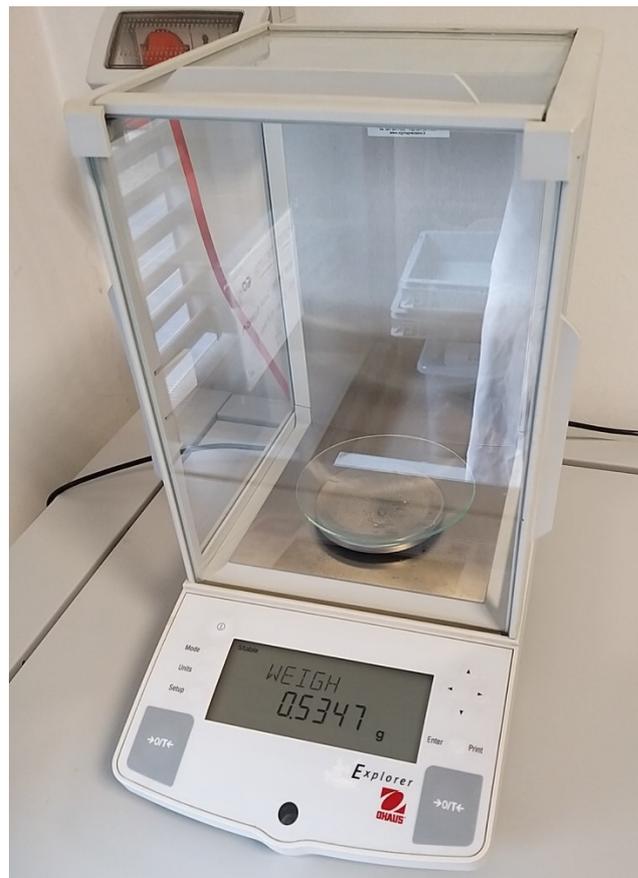


Fig. 7.4 – Bilancia analitica

7.3 – PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER LE ANALISI ISOTOPICHE

Gli esemplari di *Uvigerina peregrina* selezionati per le analisi si mostravano in buone condizioni, non è stato quindi necessario effettuare l'usuale pulizia dei campioni per rimuovere eventuale sostanza organica presente all'interno dei gusci.

I gusci sono poi stati trasferiti dalle rispettive *slide* porta – campione a provette di vetro “*exetainer*” siglate, pronti per le analisi allo spettrometro di massa. Successivamente sono stati preparati gli standard di riferimento per le analisi: il primo è “MAQ1” (*Marmo di Carrara*), uno standard calibrato rispetto a quello di riferimento VPDB ($\delta^{13}C = 2.58 \text{ ‰}$ e $\delta^{18}O = - 1.15 \text{ ‰ VPDB}$) ed utilizzato per quantificare i risultati di $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$, si utilizza anche un secondo standard di “controllo qualità” denominato “GR1” (marmo di contatto proveniente dalla zona di Passo San Pellegrino) che viene confrontato con lo storico delle analisi per verificare la compatibilità dei risultati.

Entrambi gli standard devono essere pesati in quantità comprese tra 0.230 e 0.340 mg e successivamente trasferiti nelle provette. Le provette contenenti i vari campioni e gli standard vengono posizionati nell'apposito *rack* con un ordine prestabilito e sono pronti per essere analizzati.

7.4 – ANALISI ATTRAVERSO LO SPETTROMETRO DI MASSA

Lo strumento utilizzato per analizzare gli isotopi stabili di ossigeno e carbonio è un IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*) Thermo Scientific Delta V Advantage, operante in flusso continuo connesso a GasBench II e si trova nel Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova.

Inizialmente è prevista l'immissione di elio nella provetta tramite un ago che perfora il setto di gomma che si trova sul tappo della provetta, questo gas ha la funzione di sostituire l'aria presente che potrebbe falsare i dati ricavati dalle analisi isotopiche; la durata di questa prima fase è di circa 4 – 5 minuti per campione.

Il passo successivo è quello di far reagire i campioni con acido ortofosforico concentrato ($\text{H}_3\text{PO}_4 > 99\%$) per circa tre ore al fine di trasformare la calcite dei gusci di foraminiferi in anidride carbonica e acqua. Questa reazione chimica si effettua a 70°C nel GasBench perché H_3PO_4 concentrato a temperatura ambiente è solido, passate le tre ore all'interno delle provette si troveranno solamente elio e CO_2 .

Il flusso di elio e il dosaggio di acido ortofosforico sono regolati da sistemi automatizzati (Duhr *et al.*, 2008) ed i prodotti vengono separati dalla colonna cromatografica e analizzati poi dallo spettrometro di massa.

8 – RISULTATI

8.1 – RECORD DELL'OSSIGENO

Il Mediterraneo, come accennato nel capitolo 5.4, è un'entità autonoma all'interno del sistema oceanico globale, e per questo motivo possiede caratteristiche particolari. Il bacino del Mediterraneo è caratterizzato da una grande variabilità nel rapporto fra precipitazioni ed evapotraspirazione, nei gradienti di salinità, nella temperatura e, in ultima istanza, da un peculiare modo di circolazione delle masse d'acqua. Questi fattori possono influenzare moltissimo il segnale isotopico a livello locale. Tuttavia, le fluttuazioni glacioeustatiche rimangono il principale fattore di controllo della variabilità del $\delta^{18}\text{O}$, come suggerito dalla buona correlazione tra record isotopici ricavati da foraminiferi del Mediterraneo (e.g., Vergnaud-Grazzini *et al.*, 1977) e quelli ricostruiti da successioni prelevate in oceano aperto (e.g., Lisiecki e Raymo, 2005).

L'intervallo da me studiato si estende da -15.8 m al top della carota PCS. Visto il gran numero di campioni da studiare, le analisi allo spettrometro di massa sono state suddivise in tre diversi *RUN*. A causa plausibilmente di una contaminazione atmosferica che ha interferito con la lettura dei valori della CO_2 generata dal carbonato dei campioni, il primo *RUN* ha mostrato valori isotopici anomali con medie dei valori e oscillazioni della curva inattendibili. Per ovviare a questo problema, i dati sono stati prima rielaborati e quindi comparati al buon trend ricavato dal *RUN 3*, che è risultato privo di problematiche. In base a queste considerazioni, è stato deciso di non considerare i dati relativi al *RUN 1* nell'intervallo fra il top della sezione e -11.6 m, abbassando quindi la risoluzione analitica ma migliorando la qualità e l'affidabilità complessiva della curva.

Nelle figure 8.1 e 8.2 sono riportati i valori di $\delta^{18}\text{O}$ suddivisi in base ai tre *RUN* eseguiti: in blu il *RUN 1*, in verde il *RUN 2* e in rosa il *RUN 3*. E' evidente, nei tratti in cui sono disponibili dati ricavati da diversi *RUN* in campioni adiacenti, la grande dispersione dei valori assoluti, che genera rumore artificiale e crea sciami di picchi inesistenti (Fig. 8.2).

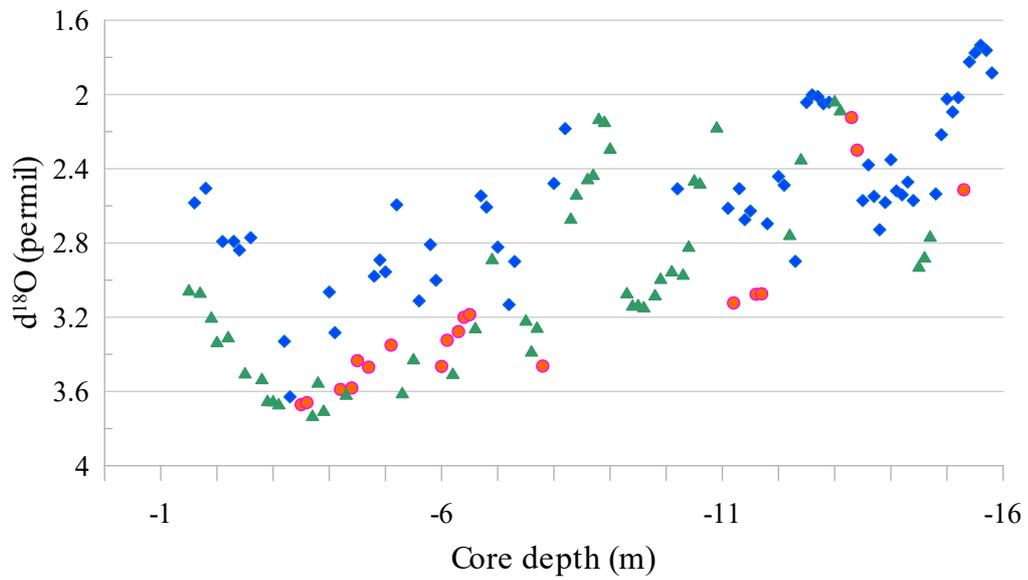


Fig. 8.1 – Valori puntuali di $\delta^{18}\text{O}$ distinti per *RUN* (1 in blu, 2 in verde, 3 in rosa).

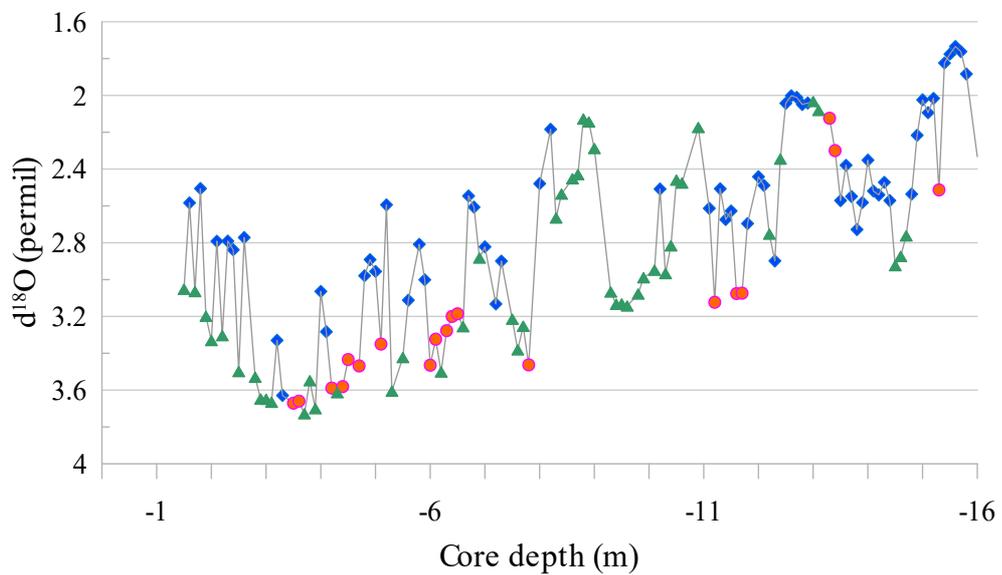


Fig. 8.2 – Valori puntuali di $\delta^{18}\text{O}$ distinti in base al *RUN* ed interpolati. Si noti come, nell’intervallo sommitale della carota (da 0 a -6 m), i dati del *RUN 1* (in blu) siano in fase, ma sistematicamente più “leggeri” di quelli ottenuti dai *RUN 2* e *3*, creando quindi uno sciame di picchi che consideriamo un mero artificio.

I dati mostrano, a partire dai campioni più profondi (a circa -15.8 m), valori di $\delta^{18}\text{O}$ intorno al 1.75‰; man mano che si procede verso campioni di profondità minori si nota un trend di generale “appesantimento” con valori massimi attestati a circa 3.75‰. I dati in letteratura (Vergnaud-Grazzini *et al.*, 1986) indicano la composizione isotopica di *Uvigerina spp.* oscillante tra 1.8‰ e 2.2‰ per il Mediterraneo orientale attuale. Fatte le dovute considerazioni sui possibili effetti legati alle differenze oceanografiche fra il sito di studio e i fondali del Mare Levantino, nella successione studiata si possono considerare valori minori o vicini al 2.5‰ come indicativi di condizioni interglaciali. Parimenti, i valori più “pesanti” di $\delta^{18}\text{O}$ rimangono sempre meno estremi di quelli riportati dagli stessi Autori per *Uvigerina spp.* durante il *Last Glacial Maximum* nello Ionio orientale (intorno al 4.5‰). Considerato ancora una volta il contesto generale, possiamo determinare che, nella nostra sezione, valori superiori al 4.5‰ siano indicativi di condizioni pleniglaciali. L’andamento del $\delta^{18}\text{O}$ nello spezzone da me studiato è quindi interpretabile come passaggio da un massimo interglaciale, attribuito al MIS 25 da Abudubali (2021), ad una prolungata e marcata fase glaciale, riferibile per inquadramento al MIS 24/22. A partire da circa -4 m i valori di $\delta^{18}\text{O}$ si “alleggeriscono” gradualmente fino a valori di circa 3‰, ma non avendo a disposizione ulteriori dati non è possibile interpretare il dato in modo puntuale.

In figura 8.3 è riportato il grafico relativo ai valori di $\delta^{18}\text{O}$ ricavati complessivamente dalle analisi di *U. peregrina* nei campioni studiati da me e altri colleghi che mi hanno preceduto (Poletto, 2021; Abudubali, 2021; Michieletto 2019, Reghellin, 2011). Abbiamo deciso di escludere da questa curva i valori di $\delta^{18}\text{O}$ ottenuti durante il *RUN I* per l’intervallo critico fra il top della sezione e -11.6 m. È comunque evidente che questo passaggio non ha comportato una significativa perdita di informazioni, a fronte di un record molto più coerente e meno rumoroso. In figura 8.4 è riportata una proposta di correlazione tra la curva del $\delta^{18}\text{O}$ per la carota PCS e lo stack isotopico LR04 di Lisiecki e Raymo (2005). Si ricordi che quest’ultima, a differenza di quella relativa al record PCS, è espressa in tempo e non in spessore. In base ai dati raccolti sinora, interpretiamo l’intervallo da me studiato come correlativo alla grande glaciazione del MIS 24/22 (ca. 870 - 930 ka).

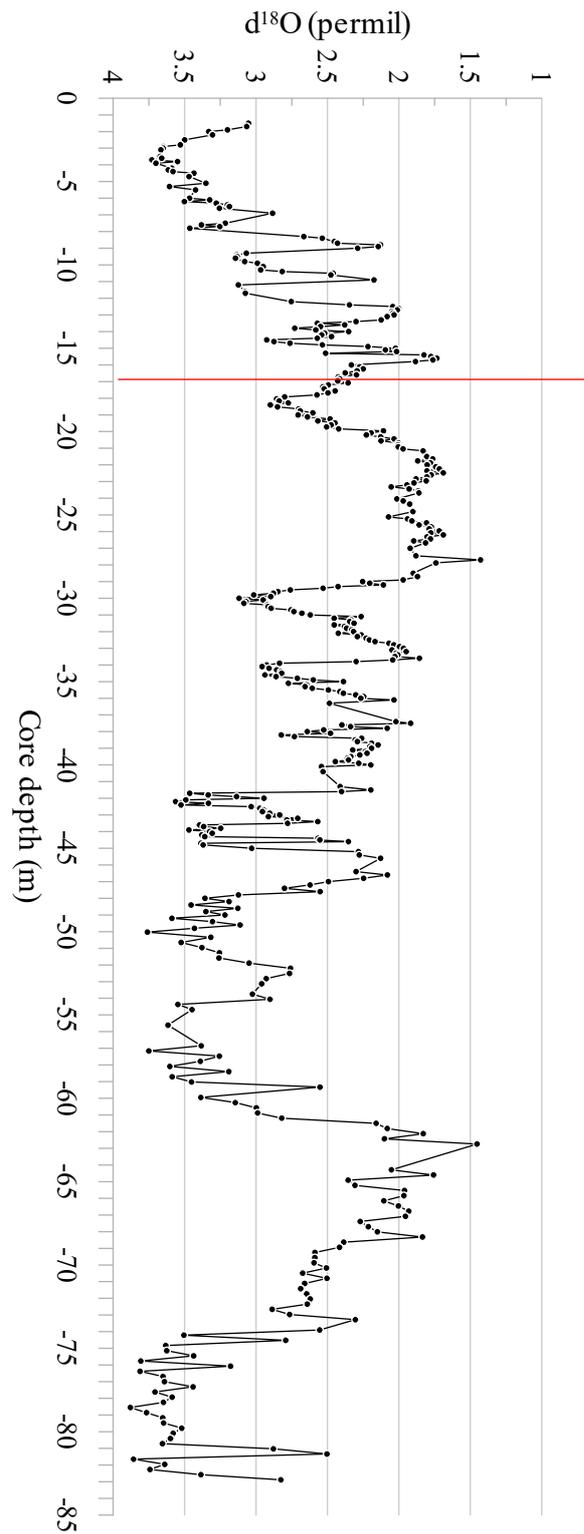


Fig. 8.3 – Curva del $\delta^{18}\text{O}$ (espresso in permille) dei campioni di *U. peregrina* in relazione alla profondità di campionamento nella carota PCS. La base dell'intervallo da me studiato (-15.8 m) è indicata dalla linea rossa.

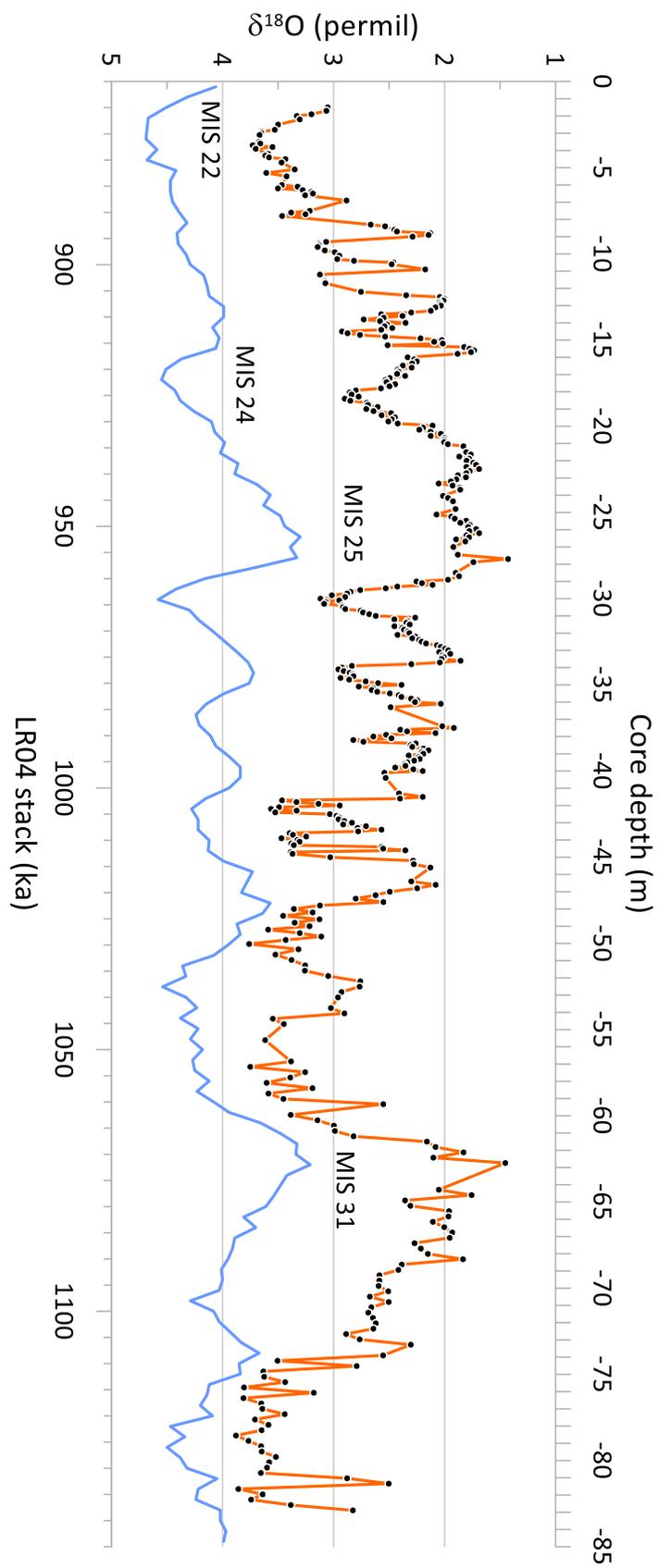


Fig. 8.4 – Curva del $\delta^{18}\text{O}$ comparato con il LR04 Benthic Stack (Lisiecki e Raymo, 2005)

8.2 – RECORD DEL CARBONIO

Il record di $\delta^{13}\text{C}$ è uno strumento fondamentale per ricostruire un'ampia varietà di fattori e variabili, come i pattern di produttività biologica, le dinamiche di circolazione delle masse d'acqua e i flussi di materia organica fra diversi reservoir. Purtroppo, la quantità di componenti dei sistemi naturali in grado di condizionare il ciclo del carbonio complica l'interpretazione dei dati isotopici, soprattutto in contesti deposizionali poco prevedibili quali gli ambienti di piattaforma soggetti ad influssi terrigeni. In particolare, in ambienti marino-marginali come il bacino di Crosia-Calopezzati, i cicli di produttività vengono facilmente mascherati dal segnale terrestre, a causa di variazioni nell'intensità del *runoff* costiero, dei flussi di detrito vegetale e della produttività primaria sul continente. I valori del $\delta^{13}\text{C}$ autigeno possono pertanto subire disturbi importanti, che rendono estremamente ambiguo il segnale isotopico e impediscono di associarne il segnale a quello di produttività e/o circolazione oceanica globale.

In figura 8.5 sono plottati i valori di $\delta^{13}\text{C}$ ricavati dalle analisi di *U. peregrina* nei campioni da me studiati. E' possibile notare, innanzitutto, che la dispersione dei dati appare trascurabile rispetto a quella dell'ossigeno, in quanto l'offset fra i diversi *RUN* è limitato e non deforma in modo sostanziale la forma della curva. Possiamo pertanto ipotizzare che i dati del $\delta^{13}\text{C}$ siano affidabili o, quantomeno, poco scostati da quelli attesi. I valori puntano, nel complesso, ad una elevata variabilità, con picchi ad alta frequenza che permettono di suddividere il segmento studiato in due tronconi. Il primo, fra -15.8 e -10 m circa, è caratterizzato da 4 picchi ben distinti, con valori piuttosto "pesanti" (attorno al 0.4‰) che si alternano a gole caratterizzate da valori attorno al -0.7‰. La porzione superiore è invece dominata da oscillazioni generalmente meno ampie e più disordinate, ma caratterizzate da valori "pesanti" che non superano -0.5‰; le oscillazioni più "leggere" raggiungono inoltre valori inferiori a -1‰. Procedendo verso la superficie il $\delta^{13}\text{C}$ diventa via via più negativo fino a raggiungere valori compresi tra -0.8‰ e -1.0‰.

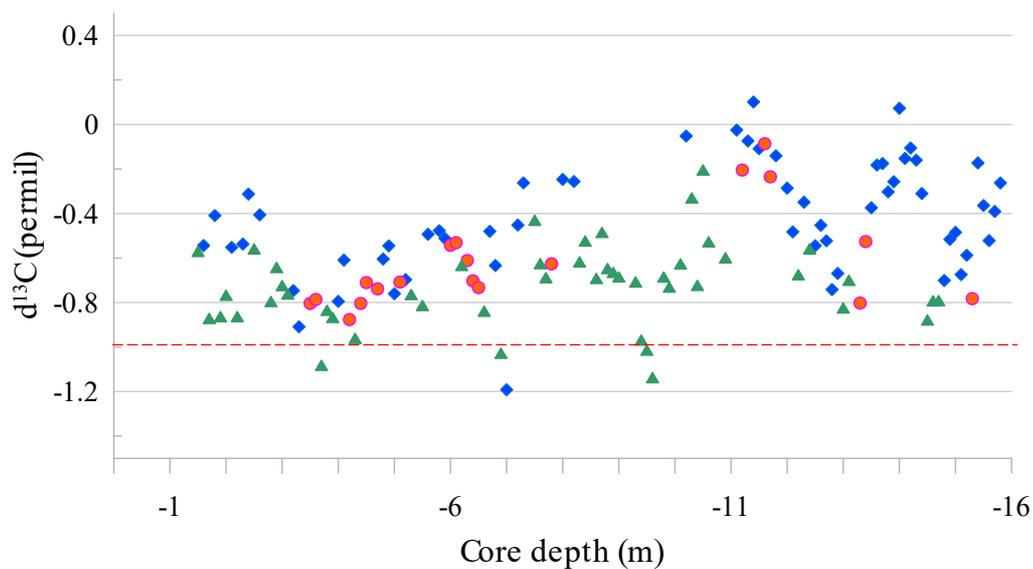


Fig. 8.5 – Valori puntuali di $\delta^{13}\text{C}$ distinti in base al *RUN* (1 in blu, 2 in verde, 3 in rosa). La linea tratteggiata rossa indica la soglia del -1 per mille.

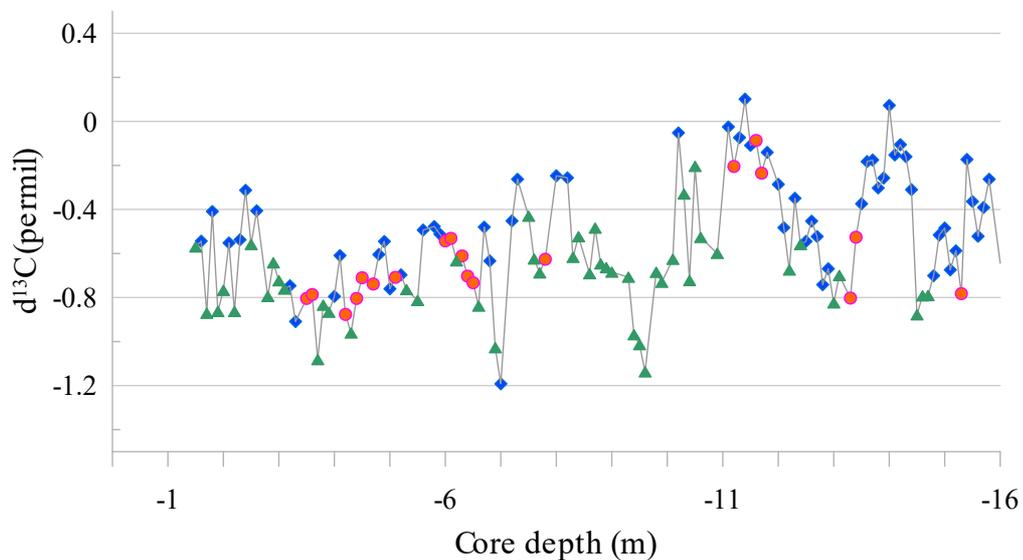


Fig. 8.6 – Valori puntuali di $\delta^{13}\text{C}$ distinti in base al *RUN* ed interpolati. Si noti che tutti i picchi anomali “leggeri” sono generati dai dati del *RUN 2* (ad eccezione del picco a -7 m, che è confermato dal dato del *RUN 1*), escludendo quindi l’ipotesi che si possa trattare di un problema legato ad un cattivo funzionamento dello strumento.

Una volta inquadrati nel contesto complessivo della sezione PCS (Fig. 8.7), i valori isotopici qui ricavati non si discostano dai trend osservabili nella parte sottostante della successione, a conferma della sostanziale credibilità del dato.

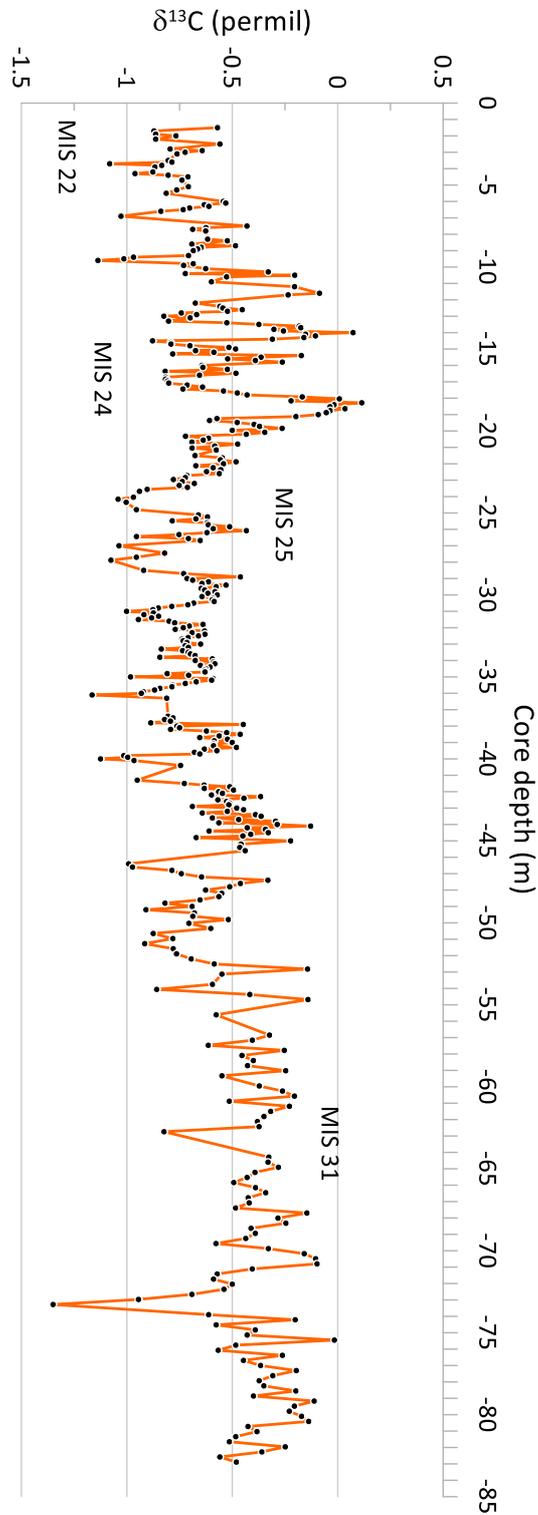


Fig. 8.7 – Curva del $\delta^{13}\text{C}$ nella carota PCS. Per chiarezza, sono riportate le posizioni dei MIS 24/22, MIS 25 e MIS 31.

Un aiuto all'interpretazione è fornito dal confronto con il dato isotopico dell'ossigeno (Fig. 8.8), essendo quest'ultimo meno problematico nella lettura. Si osserva, in linea coi dati precedenti, che nel segmento studiato esistono intervalli dove le due curve sono in concordanza di fase, e altri dove le curve seguono trend opposti. Questo comportamento indica che i valori isotopici del carbonio sono controllati, con modalità variabili, da processi a scala globale (variabilità climatica globale → glacioeustatismo) in sinergia con dinamiche interne al bacino (clima regionale → circolazione intrabacinale, deposizione di sapropel). In precedenti lavori di tesi (Reghellin, 2010; Michieletto, 2019; Poletto, 2021; Abudubali, 2021) è stato evidenziato che le fasi della successione caratterizzate dai valori di $\delta^{13}\text{C}$ più "leggeri", inferiori al -1.0‰, sono associate all'assenza di microfauna bentonica e si correlano ad orizzonti laminitici, visibili nella stessa carota PCS e ancor meglio nella successione affiorante (Segalla, 2006; Reghellin, 2010). Va però puntualizzato che gli episodi sapropelitici s.s. non forniscono un dato isotopico bentonico, poiché i tenori minimi di ossigeno che si raggiungono durante la deposizione dei sapropel rendono quasi impossibile la vita al fondo. In generale, valori di $\delta^{13}\text{C}$ "leggeri" sono in accordo con lo "*Increased Productivity Model*" (descritto nel cap. 5.4). Nello specifico, un aumento di produttività primaria in zona fotica determinerebbe un flusso verticale molto abbondante di materia organica planctonica, isotopicamente "leggera", entro la colonna d'acqua; i processi ossidativi al fondo libererebbero un eccesso di carbonio "leggero", che si andrebbe ad accumulare nel guscio dei foraminiferi bentonici. Nei dati raccolti sino ad oggi nella carota PCS, queste condizioni vengono raggiunte durante gli episodi interglaciali. Tuttavia, l'intervallo correlato al glaciale MIS 22 (questa Tesi) è caratterizzato dallo sviluppo di 3 picchi "leggeri" (Fig. 8.8), che male conciliano il quadro climatico con quello di circolazione. E' infatti improbabile (pur se possibile; Lourens, 2004) che un periodo glaciale possa portare allo sviluppo di una spiccata stratificazione della colonna d'acqua con associato aumento di produttività, che al contrario sembrano contraddistinguere le fasi climatiche più calde (e.g., Rohling *et al.*, 2015). Ipotizziamo quindi che, considerate le complesse dinamiche che caratterizzano le fasi glaciali del Pleistocene Inferiore nel Mediterraneo Centrale (e.g., Massari *et al.*, 2007), i tre picchi "leggeri" possano documentare episodi di

trasporto massivo di detrito vegetale terrestre al bacino in un contesto generale di crisi del ciclo del carbonio durante la grande glaciazione del MIS 22.

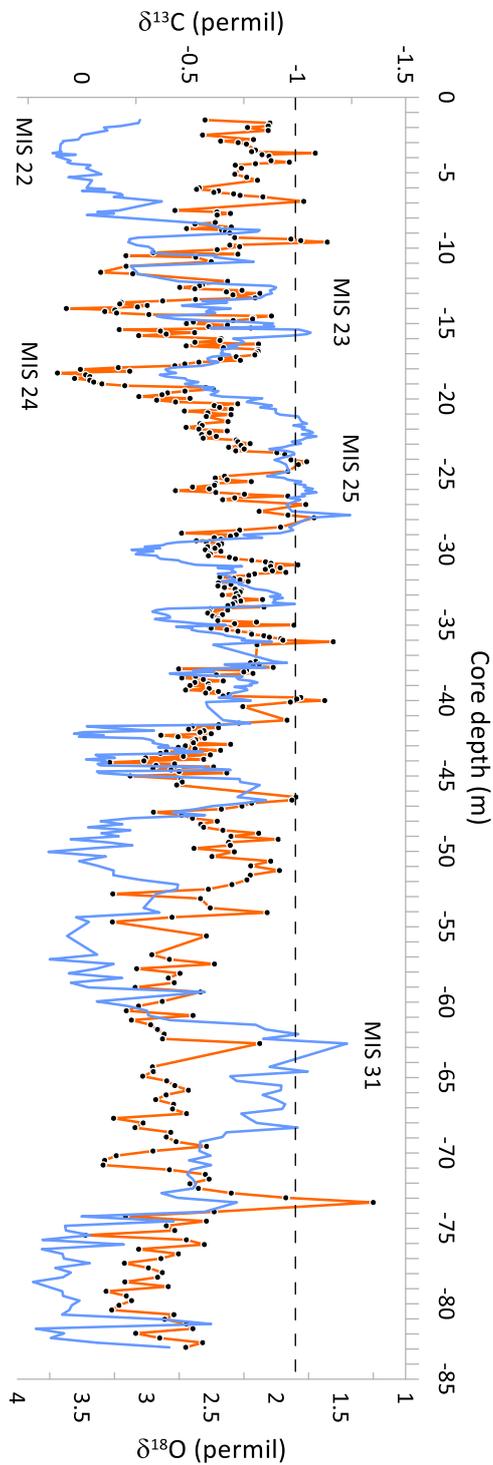


Fig. 8.8 – Confronto fra le curve del $\delta^{13}\text{C}$ (in arancio) e del $\delta^{18}\text{O}$ (in azzurro) nella carota PCS. ATTENZIONE: per motivi grafici, i valori del $\delta^{13}\text{C}$ sono scalati in ordine inverso. La linea tratteggiata indica la soglia del -1.0‰ nel $\delta^{13}\text{C}$.

9 – CONCLUSIONI

I campioni studiati per questo lavoro di Tesi hanno permesso di ottenere informazioni sui trend isotopici di ossigeno e carbonio nella porzione sommitale della carota sedimentaria PCS. I dati ottenuti, inquadrati nel contesto generale, permettono di attribuire l'intervallo studiato al periodo glaciale MIS 22 (attorno a 900 ka). Purtroppo, problemi tecnici insorti durante le analisi hanno complicato la fase di raccolta e discussione dei dati, nondimeno la quantità di campioni studiati ha garantito la possibilità di ricostruire un record con risoluzione eccellente.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare i miei genitori per aver sempre supportato la mia carriera universitaria, le mie scelte di vita e per le motivazioni costanti che mi hanno sempre fornito per arrivare a questo traguardo.

Un “grazie” anche ai miei nonni e a tutta la mia famiglia per esserci sempre.

Un sentito ringraziamento va anche alla Dott.ssa Carlotta Betto, alla Dott.ssa Lisa Santello e a Laura per il grande aiuto che mi hanno offerto durante la preparazione dei campioni per le analisi.

Ringrazio, inoltre, il Prof. Preto per l’aiuto con le analisi allo spettrometro di massa dei campioni e la Prof.ssa Fornaciari per avermi seguito durante l’osservazione al microscopio.

Un ulteriore ringraziamento a Sara, Elisa, Fabio, Enrico, Nicola, Federico, Paolo, Davide, Luca, Ilaria, Alberto, Stefano, Chiara, Francesco, Federico e Marcello per i bei momenti passati insieme ed anche per aver contribuito a “forgiare” il mio carattere in questi anni.

BIBLIOGRAFIA

- ABUDUBALI, Y., 2021. *The benthic stable isotope record of MIS 25 (Lower Pleistocene) in the PCS onland marine sediment core (Calabria, Southern Italy)*. Tesi di Laurea Magistrale in Geologia e Geologia Tecnica, Università di Padova.
- ALTENBACH, A., SARNTHEIN, M., 1989. *Productivity record in benthic foraminifera*. In: Bergher, W. H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (eds) *Productivity in the ocean: present and past*, Danelm Konferenzen, Chichester. Wiley and Sons Ltd., Bath, pp. 255-269.
- ALVERSON, K., BRADLEY, R. & PEDERSEN, T., 2003. *Paleoclimate, Global Change and the Future*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 220 pp.
- BERGER, W.H. & WEFER, G., 1992. *Klimageschichte aus Tiefseesedimenten; neues vom Ontong-Java-Plateau (Westpazifik)*. *Naturwissenschaften*, 79, 541-550.
- BERGER, W.H., YASUDA, M., BICKERT, T., WEFER, G. & TAKAYAMA, T., 1994. *Quaternary time scale for the Ontong Java Plateau: Milankovitch template for Ocean Drilling Program Site 806*. *Geology*, 22, 463-467.
- BIANCHI, D., ZAVATARELLI, M., PINARDI, N., CAPOZZI, R., CAPOTONDI, L., CORSELLI, C. & MASINA, S., 2006. *Simulation of ecosystem response during the sapropel S1 deposition event*. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 235, 265-287.
- BIGAZZI, G. & CAROBENE, L., 2004. *Datazione di un livello cineritico del Pleistocene Medio: relazioni con sedimentazione, sollevamento e terrazzi marini nell'area di Crosia-Calopezzati in Calabria (Italia)*. *Il Quaternario*, 17(2/1), 151-163.
- BIGEISEN, J., 1965. *Chemistry of isotopes*. *Science*, 147, 463-471.

- BOSH, H.J., SINNINGE-DAMASTE', J.S., DE LEEUW J.W., 1998. *Molecular palaeontology of eastern Mediterranean sapropels: evidence for photic zone anoxia*. In: Robertson A.H.F., Emeis K.C., Richter C., Camerlenghi A. (Eds.), Proc. ODP Scientific Results, 160, pp. 285-296.
- BROECKER, W.S. & MAIER-REIMER, E., 1992. *The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea*. Global Biogeochemical Cycles, 6, 315-320.
- BROECKER, W.S., PENG, T.H., 1982. *Tracers in the sea*. Eldigio Press, New York.
- BROECKER, W.S. & VAN DONK, J., 1970. *Isolation Changes, Ice Volume, and the ^{18}O Record in Deep-Sea Cores*. Reviews of Geophysics and Space Physics, 8, 169-198.
- CALVERT, S.E., 1983. *Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean*. Ocean Observation Laboratory, 6, 255-267.
- CALVERT, S.E., NIELSEN, B. & FONTUGNE M.R., 1992. *Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels*. Nature, 359, 223-225.
- CAROBENE, L., 2003. *Genesi, età, sollevamento ed erosione dei terrazzi marini di Crosia-Calopezzati (Costa Ionica della Calabria-Italia)*. Il Quaternario, 16(1), 43-90.
- CASTRADORI, D., 1993. *Calcareous nannofossils and the origin of eastern Mediterranean sapropels*. Paleoceanography, 8, 459-471.
- CHARLES, C.D., FAIRBANKS, R.G., 1990. *Glacial-interglacial changes in the isotopic gradients of Southern Ocean surface water, in The Geologic History of Polar Oceans: Arctic vs. Antarctic*. Edited by U. Bleil and J. Thiede, pp. 519-538.

- COOKE, S., ROHLING, E.J., 2003. *Stable Isotopes in Foraminiferal Carbonate*. School of Ocean and Earth Science. University of Southampton, Southampton Oceanography Centre, Southampton SO14 3ZH, UK.
- CORLISS, B.H., MARTINSON, D.G., KEFFER, T., 1986. *Late Quaternary deep-ocean circulation*. Geol. Soc. Am., Bull. 97, pp. 1106-1121.
- CRAIG, H., 1957. *The Natural Distribution of Radiocarbon and the Exchange Times of CO₂ between Atmosphere and Sea*. Tellus, 9, 1-17.
- CRAIG, H., GORDON, L.I., 1965. *Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and marine atmosphere*. In proc. Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures. Edited by E. Tongiogi, pp. 9-130, V. Lishi e F., Pisa.
- DANSGAARD, W., 1964. *Stable isotopes in precipitation*. Tellus 16, 436-468
- 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.
- EMILIANI, C., 1955. *Pleistocene temperatures*. Journal of Geology 63, pp. 538-578.
- EMILIANI, C., 1966. *Paleotemperature analysis of the Caribbean Cores P6304-8 and P6304-9 and a generalised temperature curve for the last 425.000 years*. Journal of Geology, 74, 109-126.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM. R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1951 *Carbonate-water isotopic temperature scale*. Geological Society of America Bulletin 62; pp. 417-426.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM. R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1953. *Revised carbonate-water isotopic temperature scale*. Bull. Geol. Soc. Am., 64, pp. 1315-1326.

- FAUL, K.L., RAVELO, A.C. & DELANEY M.L., 2000. *Reconstructions of upwelling, productivity and photic zone depth in the eastern equatorial Pacific Ocean using planktonic foraminiferal stable isotopes and abundances*. *Journal of Foraminiferal Research*, 30 (2), 110-125.
- FONT, J., MILLOT, C., SALAS, J., JULIÀ, A. & CHIC, O., 1998. *The drift of Modified Atlantic Water from the Alboran Sea to the eastern Mediterranean*. *Scientia Marina*, 62, 211-216.
- GASPERI, G., 1995. *Geologia Regionale*. Pitagora Edizioni, Bologna, 464 pp
- GAT, J.R., 1966. *Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 24, 225-262.
- GAT, J.R., MOOK, W.G., MEIJER, A.J., 2001. *Atmospheric water. Environmental isotopes in the hydrological cycle - Principles and applications*, Vol. 2. pp. 17.
- GATTUSO, J.P., HANSSON, L., 2011. *Ocean Acidification*. Oxford University Press, pp. 291–311.
- GOZZER, L., 2011. *Evoluzione deposizionale del bacino pleistocenico di Calopezzati Crosia, (Cosenza, Calabria)*. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze Geologiche, Università di Padova.
- GROSSMAN, E.L., KU, T.L., 1986. *Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects*. *Chem. Geol.*, 59, pp. 59–74.
- HAYS, J.D., IMBRIE, J. & SHACKLETON, N.J., 1976. *Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the ice ages*. *Science*, 194, 1121-1132.
- HILGEN, F.J., 1991A. *Astronomical calibration of Gauss to Matuyama sapropels in the Mediterranean and implication for the Geomagnetic Polarity Time Scale*. *Earth and Planetary Science Letters*, 104, 226-244.
- HILGEN, F.J., 1991B. *Extension of the astronomically calibrated (polarity) time scale to the Miocene/Pliocene boundary*. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 349-368.

- HOEFS, J., 1997. *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlin, 1-201.
- HORIBE, S. & OBA, T., 1972. *Temperature scales of aragonite-water and white calcite-water systems*. *Fossils*, 23, 69-79.
- HOWELL, M.W. & THUNELL, R.C., 1992. *Organic carbon accumulation in Bannock Basin: Evaluating the role of productivity in the formation of eastern Mediterranean sapropels*. *Marine Geology*, 103, 461-471.
- JENKINS, J.A. & WILLIAMS, D.F., 1983/84. *Nile Water as a cause of Eastern Mediterranean sapropel formation: evidence for and against*. *Marine Micropaleontology*, 9, 521-534.
- KENNET, J.P., 1982. *Marine geology*. Prentice-Hall, 813 pp
- KROOPNICK, P., WEISS, R.F. & CRAIG, H., 1972. *Total CO₂, ¹³C, dissolved oxygen-¹⁸O at GEOSECS II in the north Atlantic*. *Earth and Planetary Science Letters*, 16, 103-110.
- LEA, D.W., 1999. *Trace elements in foraminiferal calcite*. In Barun K. Sen Gupta (ed.), *Modern Foraminifera*, pp. 259–277. Kluwer Academic Publishers (Great Britain).
- LISIECKI, L.E. & RAYMO, M.E., 2005. *A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}O$ records*. *Paleoceanography*, 20, doi:10.1029/2004PA001071.
- LOURENS, L.J., 1996. *Astronomical Forcing of Mediterranean Climate During The Last 5.3 Million Years*. Ph.D Thesis, Utrecht University, The Netherlands.
- LOURENS, L.J., 2004. *Revised tuning of Ocean Drilling Program Site 964 and KC01B (Mediterranean) and implications for the $\delta^{18}O$, tephra, calcareous nannofossil, and geomagnetic reversal chronologies of the past 1.1 Myr*. *Paleoceanography*, 19, PA3010, doi: 10.1029/2003PA000997

- LOURENS, L.J., HILGEN, F.J., GUDJONSSON, L. & ZACHARIASSE, W.J., 1992. *Late Pliocene to early Pleistocene astronomically-forced sea surface productivity and temperature variations in the Mediterranean*. *Marine Micropaleontology*, 19, 49-78.
- LYNCH-STIEGLITZ, J. & FAIRBANKS, R.G., 1994. *A conservative tracer for glacial ocean circulation from carbon isotope and paleonutrient measurements in benthic foraminifera*. *Nature*, 369, 308-310.
- MASSARI, F., GHIBAUDO, G., D'ALESSANDRO, A. & DAVAUD, E., 2001. *Water-upwelling pipes and soft-sediment-deformation structures in lower Pleistocene calcarenites (Salento, southern Italy)*. *Geological Society of America Bulletin*, 113, 545-560.
- MELIÈRES, M.A., MARÉCHAL, C., 2010. *Climate Change: Past, Present and Future*, pp. 50.
- MEYERS, P.A. e NEGRI, A., 2003. *Introduction to "Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Records in Mediterranean Sapropels and Mesozoic Black Shales"*. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 190, pp. 1-8.
- MICHIELETTO, L., 2019. *Stratigrafia isotopica del MIS 31 (Pleistocene Inferiore) nell'area di Crosia (Calabria Ionica)*. Tesi di Laurea Triennale in Scienze Naturali, Università di Padova.
- MILANKOVITCH, M., 1941. *Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem*. Royal Serbian Academy, Special Publication, 133, 633 pp.
- NIJENHUIS, I.A., 1999. *Geochemistry of eastern Mediterranean sedimentary cycles: on the origin of Miocene to Pleistocene sapropels, laminites and diatomites*. *Geologica Ultraiectina*, 167, 1-168.
- OGNIBEN, L., 1962. *Le argille scagliose ed i sedimenti messiniani a sinistra del Trionto (Rossano, Cosenza)*. *Geologica Romana*, 1, 255-282.

- OLAUSSON, E., 1954. *Description of sediment cores from the Central and Western Pacific with the adjacent Indonesian region*. Reports of Swedish Deep-Sea Expedition, 6(8), 163-214.
- PASSIER, H.F., MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G.J. & BÖTTCHER, M.E., 1999. *Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties*. Marine Geology, 153, 199-219.
- POLETTI, S., 2021. *Stratigrafia isotopica bentonica dell'intervallo MIS 31 – MIS 25 nel Bacino di Crocia (Calabria Ionica)*. Tesi di Laurea Magistrale in Scienze della Natura, Università di Padova.
- POTONIÉ, H., 1904. *Über Faulschlamm-(Sapropel)-Gesteine*. Sitzungsberichte Gesellschaft Naturwissenschaftliche von Berlin, 243-245.
- RAFFI, I., BACKMAN, J., FORNACIARI, E., PÄLIKE, H., RIO, D., LOURENS, L.J. & HILGEN, F.J., 2006. *A review of calcareous nannofossil astrobiochronology encompassing the past 25 Million years*. Quaternary Science Reviews, 25, 3113-3137.
- RAYMO, M.E., RUDDIMAN, W.F., BACKMAN, J., CLEMENT, B.M. & MARTINSON, D.G., 1989. *Late Pliocene variations in the northern ice sheet and North Atlantic deep water circulation*. Paleoceanography, 4, 413-466.
- REGHELLIN, D., 2010. *Paleoclimatic and paleoenvironmental history of the Lower Pleistocene interval in the Crocia-Calopezzati Basin (Ionian Calabria, Southern Italy)*. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze della Natura, Università di Padova.
- RIDGWELL, A., ZEEBE, R., 2005. *The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system*. Earth and Planetary Science Letters 234, pp. 299-315.
- RIO, D., RAFFI, I., & VILLA, G., 1990. *Pliocene-Pleistocene calcareous nannofossil distribution patterns in the western Mediterranean*. In: Kastens,

- K.A., Mascle, J., et al. (Editors), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 107, Ocean Drilling Program, 513- 533.
- ROHLING, E.J., 1994. *Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels*. Marine Geology, 122, pp. 1-28.
- ROHLING, E.J. & GIESKES, W.W.C., 1989. *Late Quaternary changes in Mediterranean Intermediate Water density and formation rate*. Paleoceanography, 4, 531-545.
- ROHLING, E.J., MARINO, G., GRANT, K.M., 2015. *Mediterranean climate and oceanography, and the periodic development of anoxic events (sapropels)*. Earth–Science Rev., 143, pp.62–97.
- ROSSIGNOL-STRICK, M., 1983. *African monsoons, an immediate climate response to orbital insolation*. Nature, 304, pp. 46-49.
- ROSSIGNOL-STRICK, M., 1985. *Mediterranean Quaternary sapropels: an immediate response of the African monsoon to variation of insolation*. Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 49, pp. 237-265.
- RUDDIMAN, W.F., 2008. *Earth's climate. Past and future*. Second Edition by W.H. Freeman and Company, New York. Chapter 3, pp. 44-58.
- SEGALLA., M., 2007. *Caratterizzazione stratigrafica, cronologica e paleoambientale della successione pleistocenica di Crosia - Calopezzati (Calabria ionica)*. Tesi di Laurea Specialistica in Scienze della Natura, Università di Padova.
- SHAKLETON, N.J., 1967. *Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed*. Nature 215, pp. 15-17.
- SHACKLETON, N.J., 1977A. *^{13}C in *Uvigerina*: tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles*. In: Anderson, N., Malahof, A. (Editors), Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans Plenum, New York, 401- 427.

- SHACKLETON, N.J., 1987. *Oxygen isotopes, ice volume and sea level*. Quaternary Science Reviews, 6, 183-190.
- SHACKLETON, N.J., AN, Z., DODONOV, A.E., GAVIN, J., KUKLA, G.J., RANOV, V.A. & ZHOU, L.P., 1995. *Accumulation rate of loess in Tadjikistan and China: Relationship with global ice volume cycle*. Quaternary Proceedings, 4, 1-6.
- SHACKLETON, N.J., HALL, M.A., LINE, J. & GANG, S., 1983. *Carbon isotope data in core VI9-30 confirm reduced carbon dioxide concentration of the ice age atmosphere*. Nature, 306, 319-322.
- SHACKLETON, N.J. & OPDYKE, N.D., 1973. *Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V28-289: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 105-year and 106-year scale*. Quaternary Research, 3, 39-55.
- SHACKLETON, N.J. & OPDYKE, N.D., 1976. *Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific core V28-239, late Pliocene to latest Pleistocene*. Geological Society of America, Memoir, 145, 449- 464.
- SHEEPERS, P.J.J., 1994. *Tectonics rotations in the Tyrrhenian Arc system during the Quaternary and Late Terziary*. Geologica Ultraiectina, 112, 350 pp.
- STRÖHLE, K. & KROM, M.D., 1997. *Evidence for the evolution of an oxygen minimum layer at the beginning of S-1 sapropel deposition in the eastern Mediterranean*. Marine Geology, 140, 231-236.
- SWART, P.K., 1983. *Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review*. Earth-Science Reviews 19, pp. 51-80.
- THUNELL, R.C. & WILLIAMS, D.F., 1989. *Glacial–Holocene salinity changes in the Mediterranean Sea: hydrographic and depositional effects*. Nature, 338, 493-496.

- TIEDEMANN, R., SARNTHEIN, M., e SHACKLETON, N.J., 1994. *Astronomic timescale for the Pliocene Atlantic d18O and dust flux records of Ocean Drilling Program Site 659*. *Paleoceanography*, 9, pp. 619-638.
- UREY, H.C., 1947. *The thermodynamic properties of isotopic substances*. *Journal of Chemical Society*, 562-581.
- VAN DIJK, J.P., 1992. *Late Neogene fore-arc basin evolution in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); tectonic sequence stratigraphy and dynamic geohistory. With special reference to the geology of Central Calabrian*. *Geologica Ultraiectina*, 92, 288 pp.
- VAN DIJK, J.P. 1993. *Three-dimensional quantitative restoration of Central Mediterranean Neogene basin*. In: *Spencer A.M. (Editor), Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons III*. Special publication, European Association of Petroleum Geologists, 3, 267-280.
- VAN DIJK, J.P e OKKES M., 1991. *Neogene tectono stratigraphy and kinematics of Calabrian basin; implication for the geodynamics of the Central Mediterranean*. *Tectophysics*, 196, pp. 23-60.
- VAN DIJK, J.P e SHEEPERS, P.J.J., 1995. *Neotectonic rotations in the Calabrian Arc; implication for a Pliocene Recent geodynamics scenario for the Central Mediterranean*. *Earth Science Reviews*, 39, pp. 207-246.
- VAN OS B.J.H., LOURENS L.J., HILGEN F.J., DE LANGE G.J. & BEAUFORT L., 1994. *The formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean: Diagenesis, dilution, and productivity*. *Paleoceanography*, 9, 601-617.
- VAN SANTVOORT, P.J.M., DE LANGE, G.J., LANGEREIS, C.G., DEKKERS, M.J. e PATERNE, M., 1997 - *Geochemical and palaeomagnetic evidence for the occurrence "missing" sapropels in eastern Mediterranean sediments*. *Palaeoceanography*, 12, pp. 773-786.
- VERGNAUD-GRAZZINI, C., RYAN, W.B.F. & CITA, M.B. 1977. *Stable isotopic fractionation, climate change and episodic stagnation in the eastern*

Mediterranean during the late Quaternary. Marine Micropaleontology, 2, 353-370.

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

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

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

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

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

ALLEGATI

sample	depthRUN1 (m)	d13C VPDB (‰)	d18O VPDB (‰)
CCR 643	-1,6	-0,54	2,58
CCR 641	-1,8	-0,41	2,51
CCR 638	-2,1	-0,55	2,79
CCR 636	-2,3	-0,54	2,79
CCR 635	-2,4	-0,31	2,84
CCR 633	-2,6	-0,41	2,77
CCR 627	-3,2	-0,75	3,33
CCR 626	-3,3	-0,91	3,63
CCR 619	-4	-0,79	3,06
CCR 618	-4,1	-0,61	3,28
CCR 611	-4,8	-0,60	2,98
CCR 610	-4,9	-0,55	2,89
CCR 609	-5	-0,76	2,96
CCR 607	-5,2	-0,70	2,59
CCR 603	-5,6	-0,49	3,11
CCR 601	-5,8	-0,48	2,81
CCR 600	-5,9	-0,51	3,00
CCR 592	-6,7	-0,48	2,55
CCR 591	-6,8	-0,63	2,61
CCR 589	-7	-1,19	2,82
CCR 587	-7,2	-0,45	3,13
CCR 586	-7,3	-0,26	2,90
CCR 579	-8	-0,25	2,48
CCR 577	-8,2	-0,26	2,18
CCR 557	-10,2	-0,05	2,51
CCR 548	-11,1	-0,02	2,61
CCR 546	-11,3	-0,07	2,51
CCR 545	-11,4	0,10	2,67
CCR 544	-11,5	-0,11	2,63
CCR 541	-11,8	-0,14	2,70
CCR 539	-12	-0,29	2,44

CCR 538	-12,1	-0,48	2,49
CCR 536	-12,3	-0,35	2,90
CCR 534	-12,5	-0,54	2,04
CCR 533	-12,6	-0,45	2,00
CCR 532	-12,7	-0,52	2,01
CCR 531	-12,8	-0,74	2,05
CCR 530	-12,9	-0,67	2,04
CCR 524	-13,5	-0,37	2,57
CCR 523	-13,6	-0,18	2,38
CCR 522	-13,7	-0,17	2,55
CCR 521	-13,8	-0,30	2,73
CCR 520	-13,9	-0,26	2,58
CCR 519	-14	0,07	2,35
CCR 518	-14,1	-0,15	2,52
CCR 517	-14,2	-0,11	2,54
CCR 516	-14,3	-0,16	2,47
CCR 515	-14,4	-0,31	2,57
CCR 511	-14,8	-0,70	2,54
CCR 510	-14,9	-0,52	2,22
CCR 509	-15	-0,48	2,02
CCR 508	-15,1	-0,67	2,09
CCR 507	-15,2	-0,59	2,02
CCR 505	-15,4	-0,17	1,82
CCR 504	-15,5	-0,36	1,78
CCR 503	-15,6	-0,52	1,73
CCR 502	-15,7	-0,39	1,76
CCR 501	-15,8	-0,26	1,88

sample	depthRUN2 (m)	d13C VPDB (‰)	d18O blk (‰)
CCR 644	-1,5	-0,57	3,05
CCR 642	-1,7	-0,87	3,06
CCR 640	-1,9	-0,86	3,20
CCR 639	-2	-0,77	3,33
CCR 637	-2,2	-0,86	3,30
CCR 634	-2,5	-0,56	3,50
CCR 631	-2,8	-0,79	3,53
CCR 630	-2,9	-0,64	3,65
CCR 629	-3	-0,72	3,65
CCR 628	-3,1	-0,76	3,67
CCR 622	-3,7	-1,08	3,73
CCR 621	-3,8	-0,83	3,55
CCR 620	-3,9	-0,87	3,70
CCR 616	-4,3	-0,96	3,61
CCR 606	-5,3	-0,76	3,61
CCR 604	-5,5	-0,81	3,42
CCR 597	-6,2	-0,63	3,50
CCR 593	-6,6	-0,84	3,26
CCR 590	-6,9	-1,03	2,88
CCR 584	-7,5	-0,43	3,21
CCR 583	-7,6	-0,63	3,38
CCR 582	-7,7	-0,69	3,25
CCR 576	-8,3	-0,62	2,67
CCR 575	-8,4	-0,52	2,54
CCR 573	-8,6	-0,69	2,45
CCR 572	-8,7	-0,48	2,43
CCR 571	-8,8	-0,65	2,13
CCR 570	-8,9	-0,66	2,14
CCR 569	-9	-0,68	2,29
CCR 566	-9,3	-0,71	3,07
CCR 565	-9,4	-0,97	3,13

CCR 564	-9,5	-1,01	3,13
CCR 563	-9,6	-1,14	3,14
CCR 561	-9,8	-0,69	3,08
CCR 560	-9,9	-0,73	2,99
CCR 558	-10,1	-0,63	2,95
CCR 556	-10,3	-0,33	2,97
CCR 555	-10,4	-0,72	2,82
CCR 554	-10,5	-0,20	2,46
CCR 553	-10,6	-0,53	2,48
CCR 550	-10,9	-0,60	2,17
CCR 537	-12,2	-0,68	2,75
CCR 535	-12,4	-0,56	2,35
CCR 529	-13	-0,82	2,03
CCR 528	-13,1	-0,70	2,08
CCR 514	-14,5	-0,88	2,92
CCR 513	-14,6	-0,79	2,87
CCR 512	-14,7	-0,79	2,76

sample	depthRUN3 (m)	d13C VPDB (‰)	d18O blk (‰)
CCR 624	-3,5	-0,80	3,67
CCR 623	-3,6	-0,79	3,66
CCR 617	-4,2	-0,88	3,59
CCR 615	-4,4	-0,80	3,58
CCR 614	-4,5	-0,71	3,43
CCR 612	-4,7	-0,74	3,47
CCR 608	-5,1	-0,71	3,35
CCR 599	-6	-0,54	3,46
CCR 598	-6,1	-0,53	3,32
CCR 596	-6,3	-0,61	3,28
CCR 595	-6,4	-0,70	3,20
CCR 594	-6,5	-0,73	3,19
CCR 581	-7,8	-0,63	3,46
CCR 547	-11,2	-0,20	3,12
CCR 543	-11,6	-0,09	3,08
CCR 542	-11,7	-0,24	3,07
CCR 526	-13,3	-0,80	2,12
CCR 525	-13,4	-0,53	2,30
CCR 506	-15,3	-0,78	2,51

CCR	Peso TOT (g)	Peso campione (g)	Peso Finale (g)	# Esemplari raccolti
500	74,8	53,5	0,7098	21
501	61,8	50,9	0,6274	21
502	70,0	50,2	0,8267	20
503	81,2	50,7	0,8611	14
504	85,5	53,4	1,0279	20
505	90,5	50,8	0,9219	22
506	90,1	54,9	0,6828	16
507	69,5	50,7	0,7808	21
508	76,5	53,8	0,8843	20
509	79,7	51,9	1,3425	21
510	93,6	51,6	1,7959	20
511	75,6	52,8	1,1786	20
512	51,5	47,1	1,1363	19
513	63,0	50,1	1,1805	25
514	81,1	52,4	1,0431	17
515	115,6	54,5	0,5614	22
516	74,6	50,2	0,4358	22
517	111,2	52,0	0,9253	20
518	77,9	50,5	0,7991	19
519	68,3	51,7	0,6211	22
520	85,6	51,8	0,7902	20
521	92,7	50,3	0,3983	16
522	106,3	51,1	0,5636	21
523	84,5	50,3	0,5176	22
524	59,5	50,7	0,6938	18
525	102,4	52,7	0,4762	16
526	97,0	50,6	0,3417	11
527	95,3	51,7	0,5163	9
528	123,6	53,2	0,5647	20
529	81,1	50,6	0,4905	17
530	79,7	51,7	1,1027	19
531	95,4	51,4	0,9111	18
532	88,8	51,1	0,8241	22
533	75,9	51,5	0,7991	20
534	102,9	50,6	0,7347	20
535	54,5	47,2	0,5350	23
536	73,0	52,3	0,5857	20
537	64,1	51,1	0,9437	21

538	71,0	49,4	0,8902	22
539	74,1	50,4	0,5813	24
540	80,3	50,8	0,6122	
541	71,9	53,4	0,6999	20
542	76,8	50,3	0,6115	20
543	89,6	50,9	0,6779	21
544	87,7	50,6	0,6135	15
545	59,2	50,5	0,8798	17
546	118,2	51,6	0,9869	22
547	105,7	52,5	0,7534	20
548	71,9	50,4	0,8544	20
549	100,7	53,7	0,6407	
550	70,7	52,2	0,7851	17
551	88,3	54,4	0,8922	19
552	90,5	52,9	0,5473	15
553	104,9	51,5	0,6779	23
554	94,1	51,1	0,9854	24
555	70,3	50,0	1,0938	25
556	79,0	51,8	0,6885	18
557	54,1	52,6	0,8193	15
558	71,6	52,6	0,8407	10
559	61,8	51,6	0,7507	10
560	76,4	53,1	0,6763	10
561	48,9	46,6	0,6542	12
562	61,3	53,7	0,4102	17
563	93,8	50,2	0,7638	18
564	118,9	52,2	0,7861	19
565	89,0	53,8	0,5451	17
566	68,8	54,0	0,7797	16
567	68,2	50,0	0,6386	22
568	57,1	51,9	0,7783	24
569	82,0	52,0	0,3021	24
570	72,1	51,6	0,5944	17
571	63,3	53,4	0,6310	21
572	71,5	54,5	0,5713	20
573	104,3	52,4	0,5859	23
574	86,9	50,0	0,6358	21
575	103,0	50,8	0,8318	24
576	73,0	51,6	0,7586	21
577	69,5	50,2	0,6598	26
578	52,0	47,6	0,5364	23

579	74,9	54,3	0,6663	18
580	88,4	52,6	0,6527	17
581	88,2	52,1	0,6845	20
582	55,9	49,6	0,4085	18
583	69,7	52,4	0,6137	21
584	76,9	53,5	0,6797	19
585	55,3	50,0	0,6334	21
586	63,1	50,3	1,1028	25
587	68,1	51,1	0,6346	26
588	75,1	52,3	0,6848	11
589	106,9	51,1	0,4586	15
590	83,6	50,3	0,3931	21
591	67,2	50,6	0,8569	20
592	87,7	50,4	0,6667	22
593	106,9	50,5	0,7798	23
594	68,8	51,2	0,7153	21
595	84,0	50,9	0,7949	18
596	54,4	54,4	0,5613	22
597	84,6	51,5	0,7892	23
598	105,7	51,1	0,7924	23
599	61,6	52,1	0,7668	21
600	72,4	52,6	0,4188	20
601	84,2	51,1	0,9691	21
602	99,0	52,3	0,8315	26
603	67,5	50,9	0,8335	23
604	81,8	51,3	0,5308	25
605	91,1	52,8	0,5492	17
606	80,6	54,2	0,5328	21
607	93,8	51,4	0,2961	20
608	143,1	50,6	0,3439	22
609	87,7	52,0	0,6821	22
610	61,4	50,3	0,5500	22
611	70,3	50,5	0,4686	21
612	116,7	53,2	0,4539	20
613	76,6	50,6	0,4098	20
614	72,9	50,0	0,4796	21
615	92,1	50,8	0,5341	22
616	118,4	52,0	0,6774	26
617	131,3	51,8	0,5569	23
618	104,5	50,6	0,5402	21
619	67,5	50,4	0,5545	22

620	70,3	50,7	0,5922	24
621	89,2	52,4	0,5650	24
622	83,7	51,6	0,6594	24
623	74,6	50,4	0,6383	18
624	94,9	50,5	0,6479	13
625	100,3	50,6	0,6634	5
626	120,3	51,6	0,7782	14
627	76,7	51,1	0,7182	16
628	122,1	51,4	0,6977	23
629	77,5	53,2	0,8147	24
630	121,2	51,1	0,5951	17
631	72,9	50,5	0,6295	18
632	114,5	50,5	0,8154	23
633	80,4	51,5	0,7920	21
634	55,6	55,6	0,7340	17
635	107,7	50,9	0,8811	20
636	110,9	51,4	0,7921	19
637	114,4	50,0	0,8475	23
638	72,7	50,3	0,9741	20
639	96,9	51,0	0,7063	22
640	82,8	52,0	0,7977	18
641	97,9	51,4	0,7746	22
642	80,9	52,7	0,7457	21
643	85,7	50,7	0,7470	20
644	166,9	51,4	0,6572	23