



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IN GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**RECORD ISOTOPICO BENTONICO AD ALTA RISOLUZIONE  
DEL MIS 19 NELLA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE  
(BACINO DI CROTONE, CALABRIA)**

**A HIGH-RESOLUTION BENTHIC ISOTOPE RECORD OF MIS  
19 IN THE VALLE DI MANCHE SECTION  
(CROTONE BASIN, CALABRIA)**

*Relatore: Dott. Luca Capraro*

*Correlatore: Dott.ssa Patrizia Ferretti, CNR di Venezia*

*Laureando: LUCA POMPERMAIER*

*Matricola: 1109424*

ANNO ACCADEMICO 2016/2017





## INDICE

ABSTRACT .....	1
1. INTRODUZIONE .....	3
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO .....	5
2.1 IL BACINO DI CROTONE .....	5
2.2 LA SUCCESSIONE DI SAN MAURO .....	8
2.3 LA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE .....	12
3. FORAMINIFERI.....	15
3.1 BIOLOGIA .....	15
3.2 IMPORTANZA PALEOCLIMATICA .....	16
3.3 I FORAMINIFERI BENTONICI .....	17
3.4 FORAMINIFERI BENTONICI UTILIZZATI PER L'ANALISI DELLA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE .....	19
4. ISOTOPI STABILI DEI FORAMINIFERI .....	23
4.1 INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI STABILI .....	23
4.2 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO .....	25
4.3 ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO .....	31
5. MATERIALI E METODI.....	41
5.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING .....	41
5.2 PICKING .....	44
5.3 PULIZIA DEI CAMPIONI PER LE ANALISI ISOTOPICHE .....	45
5.4 ANALISI ATTRAVERSO LO SPETTROMETRO DI MASSA.....	47
6. RISULTATI PALEOAMBIENTALI E PALEOCLIMATICI .....	51
6.1 $\delta^{18}\text{O}$ DI UVIGERINA PEREGRINA .....	51
6.2 $\delta^{18}\text{O}$ DI MELONIS BARLEEANUM .....	53
6.3 LE ANALISI DEL $\delta^{13}\text{C}$ .....	58
7. CONCLUSIONI.....	63
TABELLE.....	65
RINGRAZIMENTI.....	73
BIBLIOGRAFIA.....	75





## ABSTRACT

The main goal of this Thesis was providing a paleoceanographic and paleoclimatic reconstruction of the interglacial Marine Isotope Stage (MIS) 19 from the Lower-Middle Pleistocene Valle di Manche section (Ionian Calabria, southern Italy). For this purpose, I performed stable isotope analyses (oxygen and carbon) on two different benthic foraminiferal species, namely *Uvigerina peregrina* and *Melonis barleanum*. The results achieved, as regard *Uvigerina peregrina*, are consistent with the data obtained from previous studies on the section. My results confirm the importance of *Uvigerina peregrina* for stable isotope studies and support the employment of this species for paleoenvironmental and paleoceanographic reconstructions at the global scale. The oxygen isotope record of *Uvigerina peregrina* displays a succession of light  $\delta^{18}\text{O}$  peaks (up to 0.5‰VBDP) superimposed on the large-scale glacial-interglacial trend. These oscillations are particularly frequent during the glacial termination, confirming that this interval was characterized by a strong climate instability. The new data confirm that the average metabolic effects amount to 0.0‰ for *Uvigerina peregrina* and are much higher for *Melonis barleanum*, which yielded consistently lighter  $\delta^{18}\text{O}$  values. By means of these stable isotope records, it was possible to improve significantly the local documentation on the Early-Middle Pleistocene transition.





## 1. INTRODUZIONE

La Middle Pleistocene Transition (MPT), o “Transizione climatica del Pleistocene medio”, fra ca. 1,2 e 0,7 Ma, è l’intervallo durante il quale si è delineata la variabilità climatica a scala globale che ha caratterizzato la storia recente della Terra. La MPT è infatti caratterizzata dal passaggio da una ciclicità climatica dominata dall’obliquità dell’asse terrestre rispetto al piano dell’eclittica (variabile tra 22 e 24,5°), che determina cicli di 41.000 anni, ad una ciclicità dominata da una frequenza di ca. 100.000 anni. Questo fenomeno portò a un’importante intensificazione dei periodi glaciali (Head, 2005) e allo sviluppo di una forte asimmetria dei cicli glacial-interglaciale, con un forte contrasto tra una fase di crescita delle calotte glaciali molto lenta e deglaciazioni estremamente rapide. L’evidenza dell’inizio della MPT si riconosce nelle acque superficiali del Nord Atlantico e nelle zone tropicali di *upwelling*, che sembrano caratterizzate da cali relativamente bruschi delle temperature medie da una marcata intensificazione del fenomeno monsonico, rispettivamente (Clark *et al.*, 2006).

In questo contesto, l’Italia meridionale è indicata come zona di riferimento per ricercare evidenze riguardo studi paleoclimatici inerenti agli ultimi 5 milioni di anni grazie alla presenza di affioramenti su terra di sedimenti marini recenti. La sezione di Valle di Manche, situata nel Bacino di Crotona, è rappresentativa di uno dei record marini che meglio documentano il passaggio tra Pleistocene inferiore e Pleistocene medio. Il Bacino di Crotona, infatti, è stato interessato da attività tettonica tardo-pleistocenica che ne ha determinato il rapido sollevamento. In questo modo, è possibile esaminare successioni marine continue che danno la possibilità di estrapolare dati biostratigrafici, magnetostratigrafici e di compiere analisi basate sugli isotopi stabili di ossigeno e carbonio. Grazie a queste sue particolarità, la sezione è oggetto di studi approfonditi per “concorrere” come Global Stratotype Section Point (GSSP) del piano Ioniano (corrispondente alla base del Pleistocene medio; Capraro *et al.*, 2015), la cui base corrisponde

all'ultima inversione di polarità del campo magnetico terrestre (limite Matuyama - Brunhes, nel MIS 19) (Richmond, 1996; Head *et al.*, 2008).

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di caratterizzare, attraverso una nuova campionatura ad alta risoluzione, una parte della stratigrafia che si colloca a cavallo del limite sopracitato all'interno della sezione di Valle di Manche.

## 2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E STRATIGRAFICO

### 2.1 IL BACINO DI CROTONE

Il Bacino di Crotona è un bacino sedimentario situato nella Calabria Ionica settentrionale, è confinato ad ovest dal limite del cristallino della Sila (Cerenza - Cotronei - Petilia Policastro), a sud dal Golfo di Squillace, a nord dalla dorsale di unità cristalline e sedimenti miocenici Pallagorio - San Nicola dell'Alto - Serra San Basilio; ad est si sviluppa al largo della costa ionica. Questo bacino formatosi nel Miocene medio, è identificato come bacino di retroarco compreso nel sistema del “*Calabrian accretionary wedge*”. Questo *wedge* viene delimitato da due sistemi di faglie oblique sinistrorse orientate NW, sono due differenti *shear zone*: la Rossano - S. Nicola a nord e la Petilia - San Sosti a sud (Fig. 2.1).

Il Bacino di Crotona, nel suo insieme, è costituito da una serie di semigraben ospitanti una successione sedimentaria marina continua e che può arrivare ad avere anche notevoli spessori (oltre 3000 m); le facies presenti sono ben diversificate tra loro e vanno ad indicare chiaramente il sollevamento subito dal bacino, con un passaggio da argille marnose di *off-shore* a ghiaie di ambiente fluviale, il tutto compreso in un intervallo temporale che va dal Miocene superiore al Pleistocene (Roda, 1964; Rio *et al.*, 1996; Capraro *et al.*, 2015). Secondo l'interpretazione più largamente accettata (Van Dijk, 1992, 1994; Van Dijk e Okkes, 1991; Scheepers, 1994; Van Dijk e Scheepers, 1995) il bacino deriverebbe da una fase distensiva originata nel Pliocene medio e superiore seguita da una successiva fase compressiva nel Pliocene inferiore. Questa successione tettonica avrebbe quindi portato ad una prima fase di rilascio degli sforzi (*stress release phase*) associata ad una tettonica di tipo transpressiva portando alla rottura dello *slab* in subduzione; successivamente l'area ha subito un'ultima fase di sollevamento generalizzato dato dall'aggiustamento isostatico.

Per quanto riguarda la stratigrafia a grande scala si fa riferimento al lavoro di Roda (1964) che distingue tre differenti cicli sedimentari all'interno del bacino

separati da discontinuità maggiori; ognuna di queste discontinuità va ad indicare una fase di riorganizzazione tettonica subita dal bacino stesso. Di questi tre cicli il primo comprende un intervallo di tempo che va dal Serravalliano (Miocene medio) al Messiniano inferiore, il secondo ciclo si sviluppa a partire dal Messiniano medio fino al Pliocene inferiore mentre il terzo ed ultimo ciclo va da Pliocene medio al Pleistocene medio. Quest'ultimo ciclo comprende l'Argilla Marnosa di Spartizzo, la Molassa di Scandale, l'Argilla Marnosa di Cutro (AC) e la Molassa di San Mauro (MSM); in questo lavoro verranno prese in considerazione in particolare queste due ultime formazioni (Fig. 2.2). L'area tipo di queste formazioni viene indicata da Di Grande (1967) nella zona circostante il paese di San Mauro Marchesato.

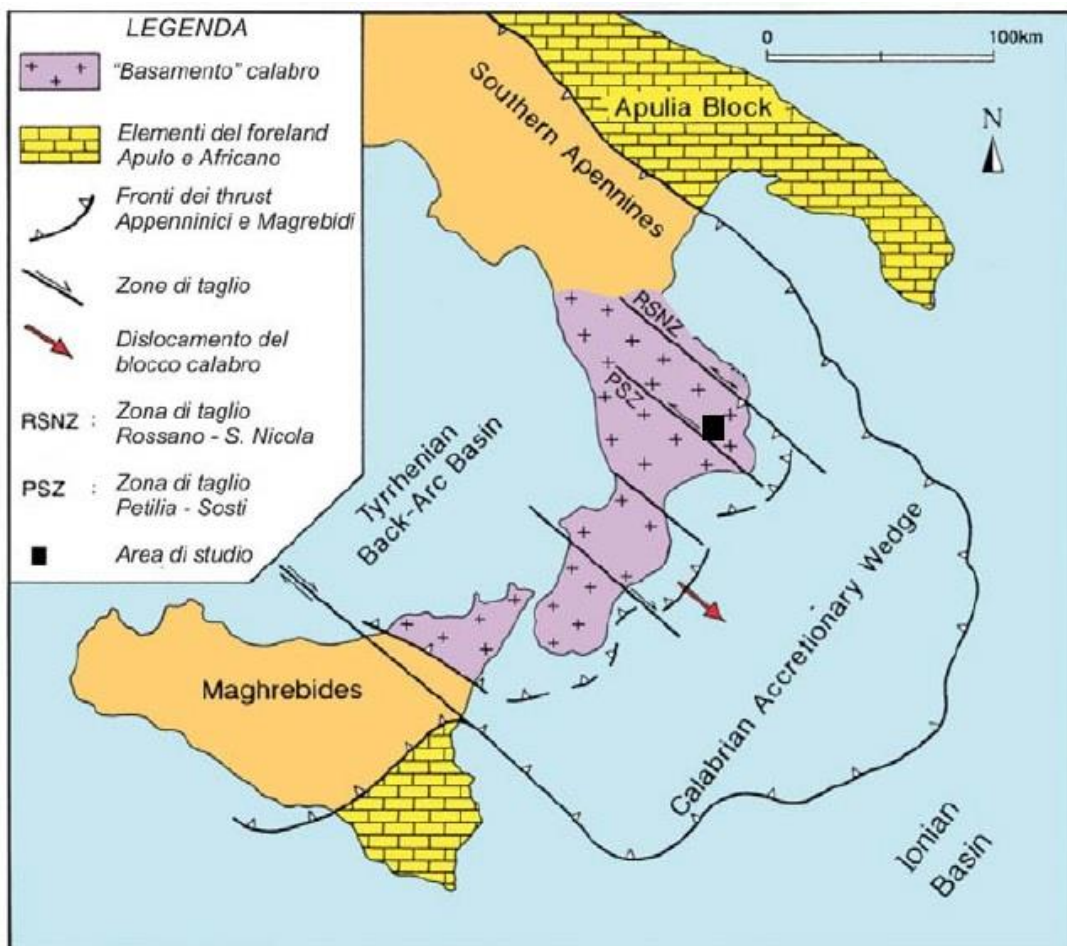


Figura 2.1 - Principali unità geologiche dell'Italia meridionale con localizzazione del Bacino di Crotona (modificato da Massari et al., 2002).

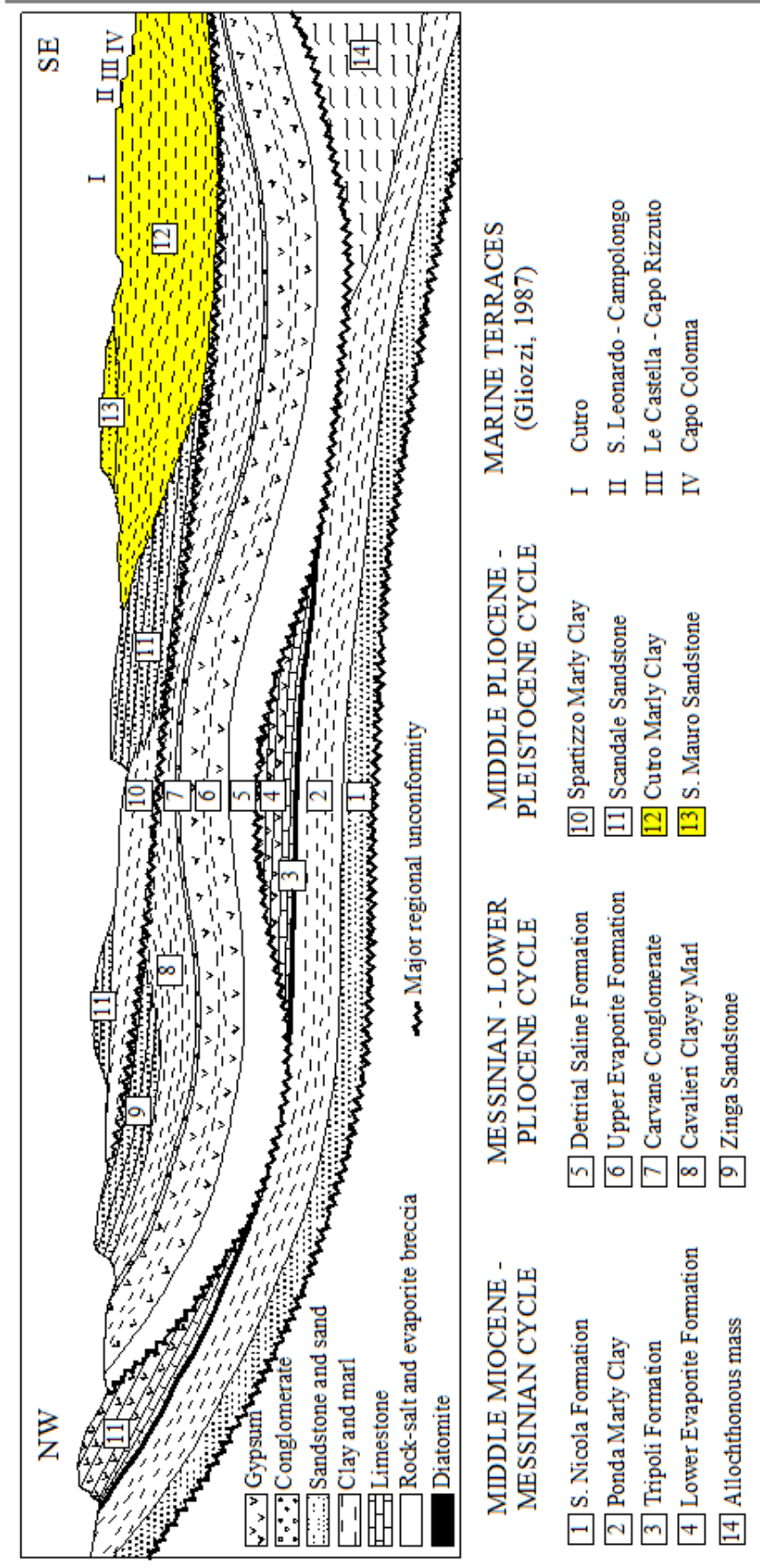


Figura 2.2 - Schema stratigrafico del Bacino di Crotona (Roda, 1964). In giallo le formazioni presenti nell'area di studio.

## 2.2 LA SUCCESSIONE DI SAN MAURO

La successione del sub-bacino di San Mauro rappresenta la porzione finale del riempimento del Bacino di Crotona. Questa affiora nelle vicinanze dell'abitato di San Mauro Marchesato e si colloca all'interno di un piccolo bacino confinato da sue faglie oblique destre orientate N - NNE (Fig. 2.3 b, c). Gli spessori degli strati e delle associazioni di facies sono molto variabili su distanze relativamente brevi, questo soprattutto a causa dell'effetto di pieghe e faglie sinsedimentarie presenti (Massari *et al.*, 2002). La successione nel suo complesso mostra un andamento generale di tipo regressivo, iniziando con argille di piattaforma esterna e scarpata (le Argille Marnose di Cutro di Roda, 1964) che evolvono in una successione di mare sempre più basso (con la Molassa di San Mauro di Roda, 1964). In questo modo viene registrato un graduale passaggio verso un ambiente continentale con l'emersione progressiva dell'area. Secondo Roda (1996) la successione locale è molto più articolata di quanto immaginato in precedenza dato che ciascuna delle unità affioranti nell'area (Argille Marnose di Cutro AC e Molassa di San Mauro MSM) è suddivisibile in varie sotto-unità caratterizzate da facies sedimentarie caratteristiche che le identifica a livello bacinale (Fig. 2.4). Le Argille Marnose di Cutro costituiscono la parte basale e sono suddivise in AC1 e AC2. L'unità inferiore denominata Cutro 1 (AC1) è caratterizzata da argille marnose-siltose grigiastre, abbastanza omogenee, deposte in ambiente di scarpata. L'unità Cutro 2 (AC2) invece è prevalentemente siltosa - argillosa ed è soprattutto caratterizzata da un ricco contenuto fossilifero, e viene interpretata come un deposito di piattaforma esterna (Rio *et al.*, 1996). Queste zone possono quindi essere caratterizzate in base al contenuto paleontologico: l'unità Cutro 1, per il suo contenuto in nanofossili calcarei, viene collocata all'interno della biozona a *Helicosphaera selli* e "large" *Gephyrocapsa* (Pleistocene inferiore); invece l'unità Cutro 2 viene posizionata nella biozona a "small" *Gephyrocapsa* e *Pseudoemiliana lacunosa* (Pleistocene inferiore terminale - Pleistocene medio; Rio *et al.*, 1996). Il tetto delle Argille Marnose di Cutro nel passaggio alla Molassa di San Mauro (transizione Cutro 2 - San Mauro 1) viene identificato da

una *unconformity* importante evidenziata da un netto passaggio di facies. La Molassa di San Mauro, inoltre, registra la risposta sedimentaria alle variazioni dell'apporto dei sedimenti e ai cambiamenti del livello del mare in maniera decisamente chiara a causa della bassa profondità dell'ambiente deposizionale. Questa formazione viene quindi suddivisa, a scala bacinale, in tre sotto-unità che sono denominate San Mauro 1 (SM1), San Mauro 2 (SM2) e San Mauro 3 (SM3).

L'unità basale SM1, successiva all'unità Cutro 2, caratterizzata da un corpo silicoclastico progradante composto da arenarie grossolane e orizzonti microconglomeratici (Massari *et al.*, 2002), rappresenta un'unità regressiva e può essere interpretata come la risposta sedimentaria alla caduta eustatica associata alla glaciazione dei MIS 24/22 che segna l'inizio del "Pleistocene glaciale" (ca. 0,95 Ma), e che identifica la glaciazione dell'emisfero nord con conseguente formazione di una calotta stabile in Groenlandia. Quest'unità è, anche per questo, caratterizzata dalla presenza dell'*Arctica islandica*; un mollusco tipicamente indicato come un "ospite freddo" o "boreale" del Mediterraneo, e in questo senso utilizzato come relativo *proxy* di paleotemperatura.

L'unità SM2 va a depositarsi in un contesto trasgressivo e contiene al suo interno gli interglaciali MIS 21 e 19; è costituita prevalentemente da argille marnose depositate in un contesto di piattaforma esterna a profondità, stimate, di 150-200 m (Scarponi *et al.*, 2014). Nell'intervallo del MIS 19 è presente uno strato vulcanoclastico indicato come "Pitagora" con uno spessore variabile da 10 a 40 cm; viene generato da una risedimentazione torbidity di vulcanoclastiti fini per mobilizzazione di prodotti vulcanici originariamente deposti durante il corso del MIS 22. Quest'orizzonte risulta essere di fondamentale importanza per la correlazione della stratigrafia regionale, anche solo per il fatto che risulta essere tracciabile e riconoscibile in tutta l'area di San Mauro (Capraro *et al.*, 2015). All'interno dell'intervallo SM2, inoltre, è compreso il limite Matuyama - Brunhes che è l'ultima inversione paleomagnetica (ca. 0,78 Ma) nel corso della storia geologica; da evidenziare come questo limite sia all'incirca coincidente con la cinerite "Pitagora".

Al top dell'unità SM2 si ha l'inizio di un trend regressivo che porta alla deposizione dell'unità SM3, quest'ultima unità è costituita da sedimenti sabbiosi grossolani che sono di transizione verso depositi di ambiente marino marginale e fluviale. Inoltre in quest'ultimo intervallo è presente un altro orizzonte vulcanoclastico denominato "Parmenide".

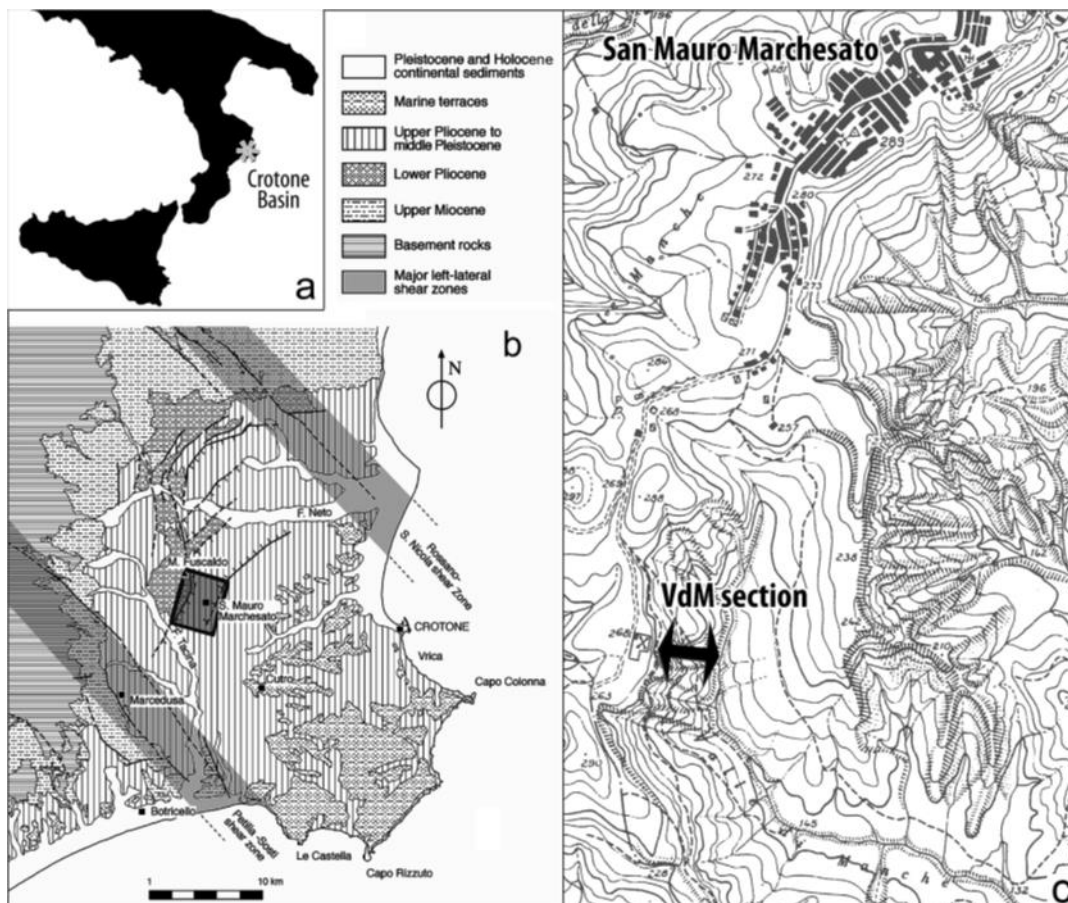


Figura 2.3 - Inquadramento geografico della sezione studiata (Valle di Manche) vicino all'abitato di San Mauro Marchesato (da Capraro et al., 2015). a) posizione del Bacino di Crotona nel contesto dell'Italia meridionale; b) inquadramento geologico-strutturale semplificato del Bacino di Crotona con localizzazione del sub-bacino di San Mauro; c) sviluppo della sezione studiata di Valle di Manche.



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

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

Figura 2.4 - Tabella che indica la suddivisione stratigrafica della zona di San Mauro Marchesato da Rio et al., 1996.

## 2.3 LA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE

La sezione presa in esame è ben esposta all'interno della valle di Manche (Fig. 2.5), da qui il nome della sezione stessa, localizzata all'interno dell'area di San Mauro Marchesato; nello specifico è posizionata lungo la verticale posta al di sotto dell'area cimiteriale del paese di San Mauro. Questa è stata descritta per la prima volta da Roda (1964) ed è interessante in quanto preserva una successione stratigrafica completa contenente il limite Matuyama - Brunhes; sono anche affioranti la zona superiore dell'unità Cutro 2 e gran parte del MSM. La sezione è stata campionata diverse volte nel corso degli anni; una delle ultime campionature (svoltasi nel 2014) è stata eseguita con una risoluzione media di 25 cm utilizzando il livello della cinerite "Pitagora" come quota zero dalla quale numerare i campioni raccolti. Su questi campioni sono state effettuate analisi spettrometriche che hanno permesso di ottenere diversi dati con i quali, ma non solo, è stata ottenuta una curva del  $\delta^{18}\text{O}$ , in seguito utilizzata per considerazioni di carattere paleoclimatico. I campioni raccolti sono stati siglati con numeri progressivamente positivi al di sopra del livello cineritico e con numeri progressivamente negativi per i campioni al di sotto.

Per poter svolgere questo lavoro di tesi, nel 2016, è stata eseguita una nuova campionatura della sezione di Valle di Manche, ad altissima risoluzione (ogni 5 cm), intorno al livello cineritico. Sono stati raccolti quindi 135 campioni di cui 75 con sigle positive (sopra il livello cineritico) e 60 negative (sotto il livello cineritico). Successivamente, in laboratorio, si è deciso di analizzare solamente un campione ogni due, andando quindi a diminuire la risoluzione a 10 cm, e di destinare i rimanenti campioni a diverse analisi. La totalità dei campioni risulta essere compresa all'interno della sotto-unità SM2 e, in particolare, all'interno del MIS 19 (Capraro *et al.*, 2015). La maggior parte dei campioni sono stati prelevati in argille siltose e marne fossilifere, gli altri provengono da siltiti con contenuto paleontologico variabile, rappresentato da ostreidi (*Neopychnodonte cochlear*) o briozoi.



*Figura 2.5 - Veduta della sezione di Valle di Manche.*

## VALLE DI MANCHE section

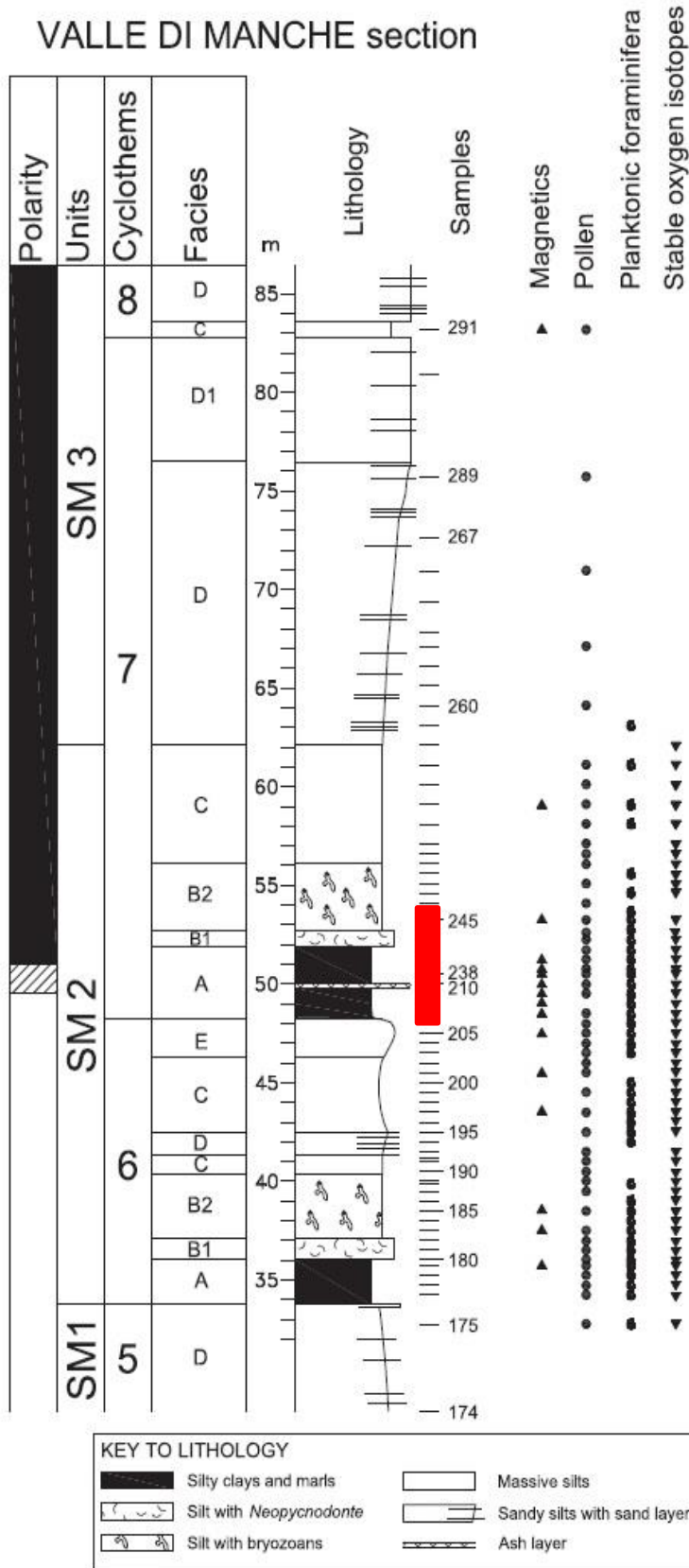


Figura 2.6 - Log stratigrafico con indicate le sotto-unità presenti nella sezione di Valle di Manche e specificate le varie litologie, a lato l'inversione di polarità magnetica. In rosso evidenziata la campionatura svolta nel 2016 (modificata da Capraro et al., 2015).

## 3. FORAMINIFERI

### 3.1 BIOLOGIA

I foraminiferi sono organismi marini unicellulari classificati, nella suddivisione Linneiana, come appartenenti al Regno dei *Protoctista/Rhizaria*, Phylum *Granuloreticulosa* e Classe *Foraminifera*. Il nome di questi organismi deriva dalle aperture, dette foramen, che vanno a mettere in comunicazione le camere in cui è suddiviso il guscio dell'organismo stesso. La dimensione può essere molto variabile, le forme più grandi possono essere anche di 20 cm mentre quelle più piccole possono arrivare fino a 50 micron. Sono presenti nella maggior parte degli ambienti marini a partire dal Cambriano inferiore anche se hanno avuto uno sviluppo parossistico in particolare dal Carbonifero; quest'evoluzione quasi esponenziale li ha portati attualmente ad avere un'estrema diversificazione: oltre 50.000 specie tra viventi e fossili. Sono organismi prevalentemente eterotrofi che possiedono delle estroflessioni di ectoplasma (o plasma esterno), dette pseudopodi, che utilizzano per varie funzioni come la predazione, il movimento, il galleggiamento e molte altre. Si suddividono principalmente in due macro-gruppi: i foraminiferi planctonici e i foraminiferi bentonici; è una distinzione basata sulle modalità di vita dell'organismo. I foraminiferi planctonici vivono all'interno della colonna d'acqua, per questo motivo questo gruppo contiene molte forme di piccole dimensioni; i foraminiferi bentonici invece svolgono il loro ciclo vitale sul o entro l'interfaccia acqua/sedimento. La classificazione dei foraminiferi a livello tassonomico superiore si basa sulla composizione e microstruttura del guscio dell'organismo; questo è, in definitiva, tutto ciò che è possibile analizzare una volta che l'organismo muore e che entra a far parte del record stratigrafico. I gusci possono essere composti da materiale organico, agglutinato (quindi composto da materiale preconstituito che l'organismo "raccolge" all'interno del suo ambiente), da carbonato di calcio (calcitico o aragonitico) prodotto dal foraminifero stesso, oppure siliceo. Un'ulteriore suddivisione si basa sulla microstruttura dei gusci calcitici distinguendo così gusci microgranulari, gusci ialini e porcellanacei. Una

caratteristica molto utile per la determinazione della forma a livello di specie/genere è la morfologia del guscio che, tuttavia, vista la variabilità delle specie, risulta essere molto differenziata e spesso complessa anche tra membri della stessa specie; questa riflette le varie strategie alimentari e i vari adattamenti che l'organismo sviluppa lungo la sua evoluzione in funzione di determinati ambienti; alcuni esempi sono: l'organizzazione delle camere, eventuali aperture multiple o la presenza, sul guscio, di ornamentazioni e strutture accessorie.

### **3.2 IMPORTANZA PALEOCLIMATICA**

I foraminiferi sono spesso considerati fondamentali non solo negli studi biostratigrafici, ma anche negli studi paleoambientali, questo perché possiedono una non banale combinazione di fattori che gli consente di acquisire importanza tra gli organismi fossili. Primo fra tutti il fatto che sono abbondanti nel record geologico, sia come distribuzione temporale che spaziale, dalla loro comparsa vanno a costituire la maggior parte della macro e meiofauna dei fondali oceanici andando a distinguersi come degli organismi dall'enorme successo ecologico. Solitamente non sono presenti singole specie ma sono state riconosciute diverse associazioni caratteristiche di foraminiferi distribuite soprattutto in funzione della temperatura e delle latitudini. Altro fattore non irrilevante è dato dalle specie a guscio calcitico: la calcite del guscio infatti risulta essere un ottimo "tracciante" delle proprietà chimico - fisiche delle acque in cui l'organismo vive; questo viene determinato dal meccanismo che porta l'organismo, durante il suo ciclo di vita, alla costruzione del guscio, il processo avviene mediante la precipitazione di calcite dall'acqua circostante, come effetto si ottiene che la calcite ottenuta risulta essere isotopicamente in equilibrio con l'acqua da cui precipita. In questo modo il guscio dell'organismo diventa un ottimo *proxy* geochimico utilizzabile per la ricostruzione delle proprietà della massa d'acqua in equilibrio. Analisi geochimiche che vengono comunemente effettuate attraverso lo studio dei foraminiferi riguardano il rapporto Mg/Ca, gli isotopi di Boro e il rapporto B/Ca,

gli isotopi del neodimio e il rapporto Cd/Ca (Corliss *et al.*, 1986 e Lea D.W., 1999).

Le analisi svolte per questo lavoro di tesi fanno riferimento agli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio presenti all'interno del guscio di due specie di foraminiferi bentonici.

### 3.3 I FORAMINIFERI BENTONICI

I foraminiferi bentonici sono così denominati perché svolgono il loro intero ciclo vitale rimanendo sempre a contatto con il fondale marino; sono distribuiti da ambienti marini marginali (lagune sottosalate) fino ad ambienti marini profondi, anche fino a profondità di 10.500 m. Sono organismi dall'enorme successo ecologico, sono infatti gli organismi bentonici meglio rappresentati nel record geologico. Sulla base della loro nutrizione si possono dividere in foraminiferi bentonici sospensivori, che si nutrono cioè di materiale organico disperso nell'acqua circostante, e foraminiferi bentonici detritivori, che si nutrono di materiale organico disperso all'interno del sedimento. Inoltre possono essere classificati in erbivori (che vanno quindi a nutrirsi di alghe o diatomee), carnivori oppure onnivori. Molte specie di foraminiferi bentonici sviluppano un'associazione simbiotica, come adattamento per migliorare la propria competitività all'ambiente, insieme ad altri organismi; alcune specie simbiotiche caratteristiche sono le Diatomee (ad esempio *Amphistegina*, *Operculina*, *Heterostegina*, *Cycloclypeius*, *Borelis*, *Alveolinella*), i Dinoflagellati (come ad esempio *Sorites*), le Cloroficee (ad esempio *Archias*) oppure le Rodoficee (come ad esempio *Peneroplis*). Un'altra associazione simbiotica classica è data dall'interazione con le alghe ma questo legame limita fortemente la distribuzione spaziale dei foraminiferi (vengono limitati a zone di mare basso e profondità tra i 20 e i 120 m) vista la necessità delle alghe di rimanere all'interno della zona fotica. Una suddivisione dei foraminiferi bentonici è data dalla posizione di vita che questi organismi hanno rispetto al fondale: possiamo quindi dividerli in

epifaunali e infaunali. I foraminiferi bentonici epifaunali vivono a contatto diretto con il fondale e possono essere sessili, quindi in possesso di specifici meccanismi per andare a fissarsi al substrato, oppure possono essere vagili, quindi non fissati. La scelta di aderire in maniera sessile al substrato permette di vivere in ambienti caratterizzati da un'estrema turbolenza delle acque come ad esempio ambienti come quelli di piattaforma o anche ambienti a basse profondità. Grazie a queste tipologie di adattamento i foraminiferi epifaunali (sessili e vagili) risultano essere dominanti soprattutto nelle associazioni di ambiente marino profonde, anche sotto i 3.000 m) riuscendo a sopravvivere nonostante questi ambienti risultino spesso con un flusso di nutrienti notevolmente basso. I foraminiferi bentonici infaunali invece sono organismi che vivono all'interno del substrato stesso e vengono divisi, sulla base della profondità, in superficiali, intermedi e profondi. Si considerano superficiali quei foraminiferi bentonici che vivono all'interno dei primi cm del substrato (*Uvigerina*, *Bulimina*, *Bolivina*), gli infaunali intermedi sono posizionati tra 2 e 4 cm circa (*Melonis*, *Valvulineria*) mentre quelli considerati profondi normalmente sono al di sotto dei 4 cm di profondità (*Globobulimina*). La distribuzione verticale dei foraminiferi infaunali all'interno del substrato è legata a vari fattori come la temperatura e la salinità delle acque, la luminosità, la turbolenza dell'ambiente ma i due principali fattori limitanti sono la concentrazione di materia organica nel sedimento e la disponibilità di ossigeno (che va quindi a condizionare la respirazione dell'organismo). La concentrazione di materia organica dipende essenzialmente dal flusso di nutrienti che è presente in quel determinato habitat, dalla durata e preservazione che questa materia organica subisce dopo il seppellimento e dalla eventuale diluizione da parte di apporti terrigeni. La concentrazione di ossigeno invece è legata dal suo contenuto all'interno della massa d'acqua circostante il sedimento e dal consumo dovuto ai vari processi di ossidazione presenti. Ossigeno e nutrienti (materia organica) risultano essere inversamente proporzionali tra loro e variano fortemente in funzione della profondità. Ad esempio in un ambiente con un forte apporto di materia organica questo determinerà un maggiore consumo di ossigeno, visti i processi di ossidazione, che quindi non sarà più disponibile al fondo per i vari



organismi. In questo caso è possibile vedere come alcune specie di foraminiferi tipicamente infaunali intermedi o profondi risalgano all'interno del sedimento alla ricerca di zone a maggior disponibilità di O<sub>2</sub>.

### **3.4 FORAMINIFERI BENTONICI UTILIZZATI PER L'ANALISI DELLA SEZIONE DI VALLE DI MANCHE**

Le curve isotopiche ottenute dagli studi geochimici più recenti sulla sezione di Valle di Manche (Capraro *et al.*, 2005; Capraro *et al.*, 2015) si basano principalmente sull'utilizzo del foraminifero bentonico *Uvigerina peregrina* (Fig. 3.1). Il genere *Uvigerina* è un bentonico infaunale superficiale principalmente rappresentato da esemplari costati dominanti tra i 100 e i 200 m di profondità, in acque più profonde invece sono prevalenti esemplari con un'ornamentazione comprendente spine o anche coste non continue. In particolare *Uvigerina peregrina*, in situazioni ambientali ottimali, può avere una distribuzione spaziale che va da acque basse fino alle piane abissali; è anche una componente abbondante nelle associazioni di alte o medie latitudini. In alcune zone si ritrova fino alla profondità di compensazione dei carbonati anche detta CCD (*Carbonate Compensation Depth*). Il *taxon* è comunque caratteristico delle zone di piattaforma esterna e della parte superiore delle scarpate continentali. Grazie all'adattamento che *Uvigerina peregrina* ha sviluppato per poter sopravvivere in acque con temperature inferiori allo zero può essere utilizzata anche come indicatore di acque fredde ma la caratteristica principale di questa specie sta nel essere in grado di sopportare livelli di ossigenazione molto bassi. La presenza di un elevato numero di esemplari rispetto la totalità nell'associazione suggerisce ambienti parzialmente anossici. Secondo alcuni autori l'elevata abbondanza di *Uvigerina peregrina* è indicatore di microhabitat caratterizzati elevate concentrazioni di carbonio organico e un impoverimento di ossigeno, molte volte legato a zone di *upwelling* (Altenbach e Sarnthein, 1989). Secondo altri l'abbondanza di *Uvigerina peregrina* sarebbe invece correlata ad elevati contenuti di materia organica all'interno del sedimento stesso e ad una presenza di

sedimento a grana fine, invece che avere una relazione diretta con la concentrazione di ossigeno (Corliss, 1986).

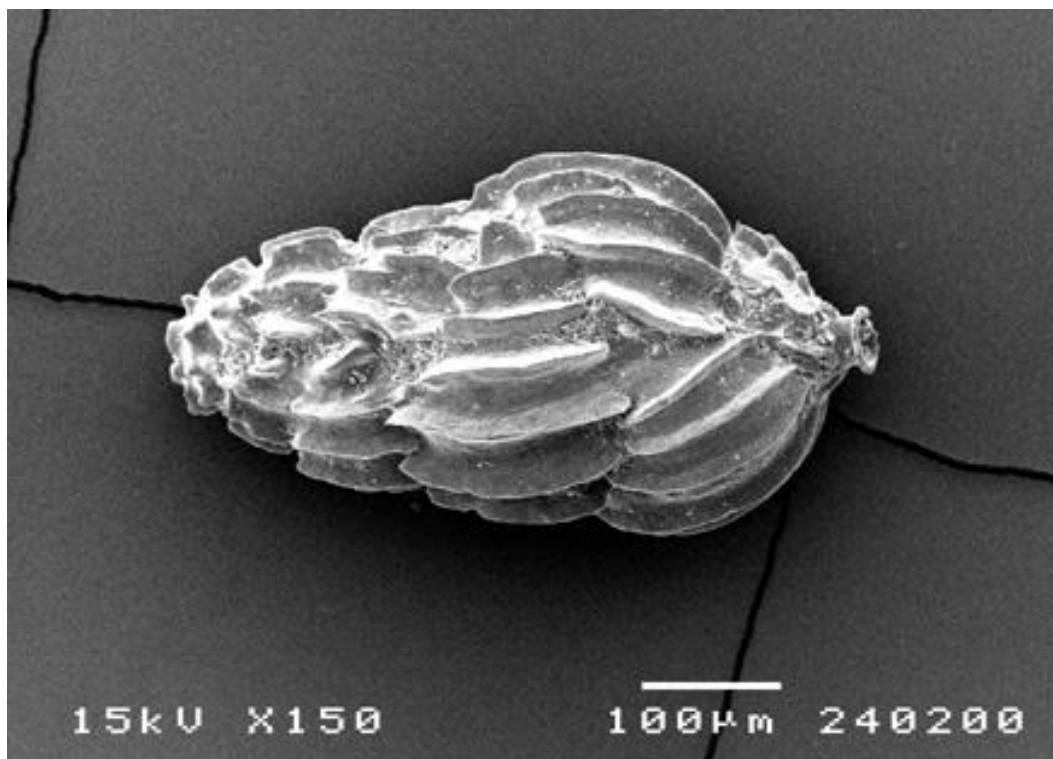


Figura 3.1 - Esempio di *Uvigerina peregrina* prelevato da sedimenti mediterranei.

Fonte: <http://www.soes.soton.ac.uk/resources/collection/fossils/Forams/Eelco/med-aegean/pages/Uvigerina-peregrina.htm>

La seconda specie di foraminifero bentonico analizzata in questo lavoro di tesi è la specie *Melonis barleanum* (Fig. 3.2). Questo foraminifero bentonico ha un ciclo vitale all'interno del sedimento che lo classifica come un infaunale intermedio. Il guscio è riconoscibile per la sua caratteristica simmetria planispirale; questo significa che, durante la crescita, dà luogo a una serie di camere che vanno ad avvolgersi su di un unico piano formando una simmetria bilaterale rispetto al piano di avvolgimento che invece è perpendicolare all'asse di avvolgimento (Fig. 3.3). Questa tipica morfologia assieme alla forma globalmente arrotondata del guscio andava a favorire il movimento dell'organismo all'interno del sedimento.

Questa specie è stata utilizzata nel presente lavoro di tesi al fine di ottenere una curva isotopica confrontabile con quella proposta per la sezione di Montalbano Ionico di Simon *et al.* (2017), limitatamente all'intervallo MIS 19. Montalbano Ionico è una sezione dove sono stati eseguiti studi con la medesima finalità del lavoro svolto in questi anni sulla sezione di Valle di Manche, ovvero per andare a caratterizzare la *Global Stratotype Section* del Pleistocene medio.

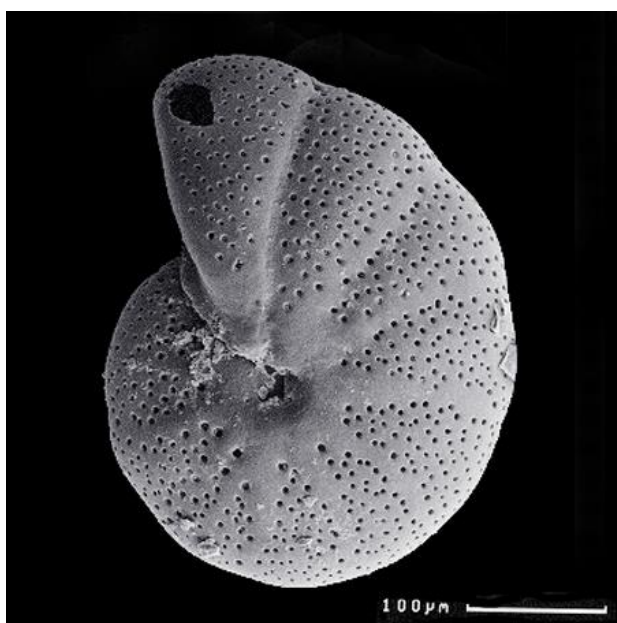


Figura 3.2 - Esempio di *Melonis barleeanum* prelevato da sedimenti mediterranei.

Fonte: <http://www.soes.soton.ac.uk/resources/collection/fossils/Forams/Eelco/med-aegean/pages/Melonis-barleeanus.htm>

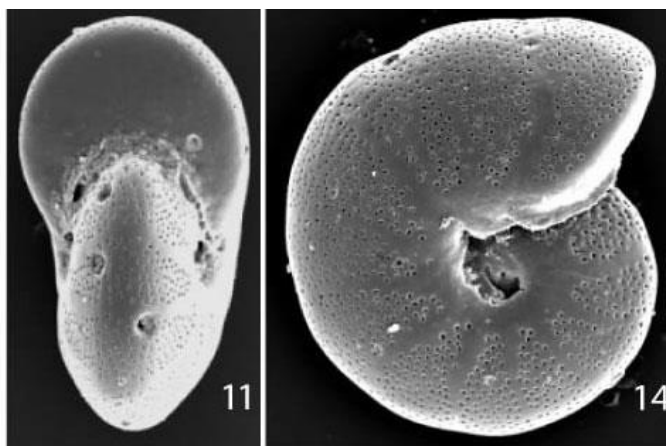


Figura 3.3 - Esempio di *Melonis barleeanum* in cui è possibile apprezzare la simmetria planispirale.

Fonte: [http://palaeo-electronica.org/2002\\_2/guide/8\\_11.htm](http://palaeo-electronica.org/2002_2/guide/8_11.htm)



## **4. ISOTOPI STABILI DEI FORAMINIFERI**

Gli isotopi stabili che solitamente si va ad analizzare, presenti all'interno del guscio dei foraminiferi, sono l'ossigeno e il carbonio; nella paleoceanografia e nella paleoclimatologia moderna questi isotopi sono diventati di fondamentale importanza dato che, durante il ciclo vitale dei foraminiferi, vengono ad essere immagazzinati perfettamente in equilibrio con la massa d'acqua circostante, e quindi con le sue proprietà chimico - fisiche, in quel determinato intervallo di tempo. La validità dello studio degli isotopi in relazione al clima è fondata sugli studi di Harold Urey (1948), Cesare Emiliani (1955) e successivamente di Nick Shackleton (1967) in cui vengono esposti i principi base delle teorie che hanno permesso alla stratigrafia isotopica di diventare oggi uno dei principali strumenti di correlazione e datazione globale. In linea generale lo studio degli isotopi dell'ossigeno viene utilizzato principalmente per andare ad indicare variazioni volumetriche che avvengono nelle calotte glaciali e sono fonte di informazioni per le paleotemperature globali; lo studio degli isotopi stabili del carbonio invece viene applicato principalmente nello studio della paleocircolazione delle masse d'acqua e nella paleoproduttività (Cooke e Rohling, 2003).

### **4.1 INTRODUZIONE AGLI ISOTOPI STABILI**

Con la denominazione di isotopo si va ad indicare un atomo che possiede un numero di massa differente rispetto ad un altro atomo del medesimo elemento chimico. La differenza tra i diversi isotopi dello stesso elemento è quindi basata sul numero di neutroni mentre il numero atomico (cioè il numero di protoni) deve obbligatoriamente essere lo stesso, in quanto sono atomi dello stesso elemento. In base a questo si ottiene una differenza di massa tra i vari isotopi che va a definire isotopi più leggeri e isotopi più pesanti; ovviamente questo porterà a delle differenze anche nel loro comportamento chimico - fisico (Cooke e Rohling, 2003). Un isotopo si definisce stabile quando possiede un peso atomico inferiore a

40; per questo difficilmente un isotopo stabile sarà anche un isotopo radioattivo, cioè non avrà un tempo di decadimento (oppure lo farà in tempi non misurabili).

Una delle differenze più evidenti tra gli isotopi dello stesso elemento e che determinano in maniera diretta una diversità nel comportamento chimico e fisico di questi isotopi è la diversa forza di legame che gli isotopi possono applicare. È noto che ogni elemento vibra secondo una determinata frequenza fondamentale, questa vibrazione è funzione della massa di cui l'elemento è composto. Questa va a determinare una certa energia che può venire impiegata durante la formazione di legame tra un atomo e un altro elemento durante la creazione di una molecola, quando le condizioni lo permettono. È quindi evidente che, avendo gli isotopi di uno stesso elemento una differenza (seppur minima) di massa, questa differenza andrà a determinare una diversa forza di legame tra isotopi più "leggeri" e isotopi più "pesanti". Molecole composte o aventi isotopi leggeri saranno aggregate da legami meno resistenti e più facilmente spezzabili, questo determinerà quindi una maggiore reattività della molecola ai processi di separazione rispetto a molecole che avranno al loro interno corrispondenti isotopi pesanti. Questa differenza di proprietà diventa fondamentale durante le trasformazioni chimiche e fisiche che la molecola può subire; si va a sviluppare un meccanismo chiamato frazionamento isotopico, e che risulta essere un processo che va a differenziare la concentrazione degli isotopi pesanti o leggeri nei prodotti di una reazione rispetto ai reagenti. Legato a questo esiste il concetto di fattore di frazionamento (detto  $\alpha$ ) che va a determinare uno specifico valore che può quantificare questa distribuzione. In questo modo si determina  $\alpha$ , e quindi il frazionamento isotopico, di due sostanze (A e B);  $\alpha$  è definito come risultante dal rapporto tra il valore di  $R_A$  e  $R_B$ . A sua volta  $R_A$  identifica il rapporto tra l'isotopo pesante e l'isotopo leggero di uno specifico elemento all'interno del composto A;  $R_B$  similmente determinerà il rapporto tra isotopi pesante/leggero nel composto B. Il processo di frazionamento può avvenire come causa di varie reazioni come quelle di scambio isotopico (detti effetti di equilibrio) ma anche per effetti cinetici. Nel caso di reazioni di scambio isotopico il principale fattore scatenante risulta essere la temperatura mentre per

gli effetti cinetici si devono considerare le diverse velocità di reazione delle varie specie isotopiche presenti (Cooke e Rohling, 2003).

## 4.2 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO

L'ossigeno, in natura, è presente sotto forma di tre isotopi stabili che sono:  $^{16}\text{O}$  (che copre il 99,76 % dell'abbondanza relativa),  $^{17}\text{O}$  (0,04 %) e  $^{18}\text{O}$  (0,20 %). Nonostante le abbondanze assolute siano difficilmente misurabili è possibile esprimere una misura quantitativa attraverso il rapporto isotopico  $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del campione analizzato come differenza rispetto ad uno standard di composizione nota; l'equazione generale che viene utilizzata è

$$\delta_{\text{sam}} = \frac{R_{\text{sam}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \times 1000$$

in cui la denominazione “sam” sta ad indicare un valore relativo al campione mentre “std” si riferisce al valore di uno standard di riferimento. La deviazione risultante viene espressa come notazione  $\delta$  in ‰ (per mille).

Applicando questa equazione all'ossigeno ottengo quindi che la notazione  $\delta$  sarà

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

se il valore di  $\delta$  risultante sarà positivo allora questo indica che il campione in esame ha subito un arricchimento in isotopi pesanti rispetto allo standard di riferimento; con un  $\delta$  negativo ho invece un arricchimento in isotopi leggeri, e quindi un impoverimento in isotopi pesanti (Cooke e Rohling, 2003).

Per quanto riguarda gli standard ogni ricercatore è libero di scegliere quello che preferisce utilizzare (fino anche a crearsene uno personalizzato) ma si tende a tenere una certa omogeneità nell'utilizzo di determinati standard certificati in modo da dare una maggiore validità e uniformità agli studi svolti. Lo standard che viene accettato come riferimento per lo studio dei carbonati è solitamente il PDB

(*Pee Dee Belemnite*), che fa riferimento alla composizione del rostro della *Belemnitella americana* cretacea (dalla formazione di *Pee Dee - California*) e che viene definita con un  $\delta^{18}\text{O}$  e un  $\delta^{13}\text{C}$  pari a zero (Epstein *et al.*, 1953). Per lo studio delle acque invece si utilizza lo standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) che rappresenta il valore medio delle acque oceaniche nell'attuale. Questi standard sono stati progressivamente sostituiti dal VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) e dalla VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean; Coplen, 1995), in riferimento ai quali sono stati espressi i dati riportati in questo lavoro di tesi.

L'ossigeno contenuto nell'acqua oceanica è presente con un rapporto isotopico direttamente legato ai processi di frazionamento che l'acqua subisce all'interno e nello svolgimento del ciclo idrogeologico. Questo ciclo si svolge in quattro fasi principali che sono: evaporazione, trasporto sottoforma di vapore all'interno dell'atmosfera, precipitazione e reintroduzione sottoforma di acqua dolce in oceano. Ognuna di queste fasi influisce sul frazionamento isotopico dell'ossigeno trasportato; che è anche fortemente funzione della durata di queste fasi. Da non trascurare, inoltre, che anche una volta presente in oceano è possibile che queste masse d'acqua subiscano un frazionamento causato da eventuali processi di *mixing* tra masse d'acqua con caratteristiche differenti. Analizzando il ciclo idrogeologico più nel dettaglio si può vedere come il frazionamento inizi già con l'evaporazione dato che (a causa della più elevata reattività) le prime molecole ad evaporare saranno quelle contenenti isotopi leggeri ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) arricchendone così le nubi e impoverendo, di conseguenza, l'oceano (che quindi avrà un arricchimento in isotopi pesanti  $^{18}\text{O}$ ). Le nubi, inoltre, allontanandosi dalle zone calde verso le zone relativamente più fredde saranno soggette ad un raffreddamento e questo andrà a determinare un'ulteriore perdita di isotopi pesanti che saranno indotti a precipitare. Quest'ultimo meccanismo, che è noto come distillazione di Rayleigh, indica il motivo per cui le prime precipitazioni di un ammasso nuvoloso di neoformazione saranno relativamente arricchite in isotopi pesanti (e quindi molto simili alla composizione delle masse d'acqua oceaniche da cui originano). Attraverso la distillazione di Rayleigh si applica il principio secondo il quale



molecole di isotopi pesanti saranno meno reattive rispetto molecole di isotopi leggeri quindi, le molecole pesanti, saranno le “ultime” a rompere i propri legami durante il processo di evaporazione e le “prime” a riformarli quando la nube subisce un calo dell’energia interna e precipita parte della propria massa. Con lo spostamento della nube verso latitudini maggiori si avrà un impoverimento in isotopi pesanti progressivo con un aumento proporzionale della precipitazione in isotopi leggeri, fino ad arrivare a latitudini polari e sub-polari dove le precipitazioni che avvengono in queste zone saranno fortemente concentrate in isotopi leggeri (Fig. 4.2).

Le calotte glaciali quindi, che immagazzinano queste ultime precipitazioni, registreranno valori di  $^{18}\text{O}$  molto bassi (solitamente compresi tra -30 e -50 ‰; Epstein *et al.*, 1953; Craig e Gordon, 1965; Gat *et al.*, 2001). Compatibilmente con i tempi di spostamento del ghiaccio le calotte sono in grado di “sequestrare” ossigeno per tempi che possono essere relativamente molto lunghi, nell’ordine di  $10^4 - 10^5$  anni; queste tempistiche risultano essere superiori ai tempi medi di circolazione oceanica, anche detti tempi di rimescolamento oceanico, che variano nell’ordine di  $10^3$  anni. Di conseguenza questo “effetto di stoccaggio” dell’ossigeno da parte delle calotte è in grado di modificare sensibilmente il  $\delta^{18}\text{O}$  degli oceani nella loro totalità, andando ad impoverirli ancora di più di  $^{16}\text{O}$ .

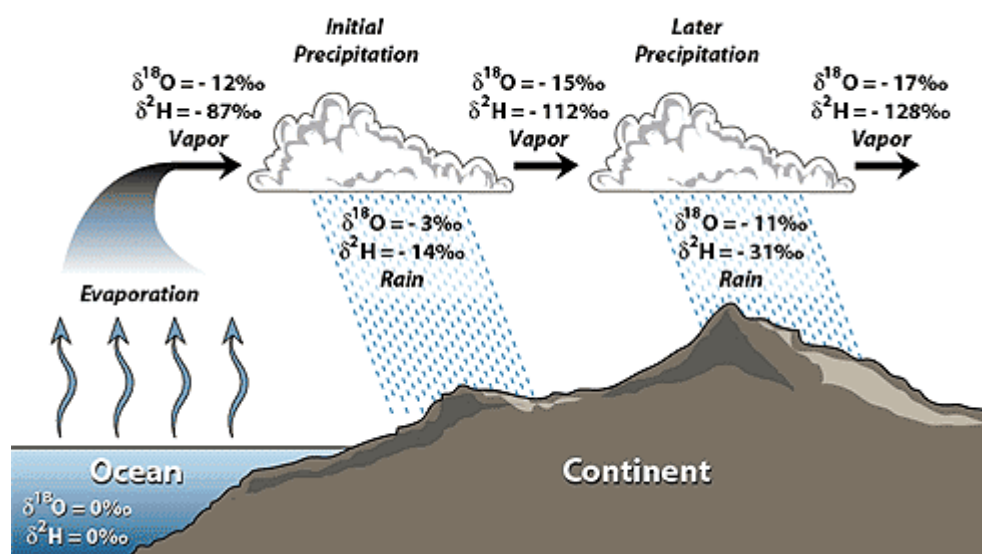


Figura 4.2 - Schematizzazione della progressiva diminuzione di  $^{18}\text{O}$  per il cosiddetto “effetto latitudine” (Coplen *et al.*, 2000).

Logicamente quindi un aumento del volume delle calotte dovuto, ad esempio, ad un periodo di tempo geologico avente un clima relativamente più freddo porta ad un sequestro preferenziale di  $^{16}\text{O}$  all'interno del ghiaccio delle calotte assieme ad un abbassamento proporzionale del livello globale medio del mare, il procedimento inverso avviene nel caso di un periodo avente un clima relativamente più caldo. Queste oscillazioni verranno quindi registrate da organismi come i foraminiferi bentonici e planctonici attraverso il rapporto isotopico dell'ossigeno ottenuto frazionando carbonato in equilibrio con l'oceano.

Gli isotopi stabili dell'ossigeno sono utilizzati principalmente come *proxy* della paleotemperatura e delle variazioni paleoclimatiche. La maggior parte dei foraminiferi forma il proprio guscio per precipitazione di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) direttamente dall'acqua circostante.

La reazione chimica che avviene con la precipitazione dei carbonati (quindi anche con la loro dissoluzione visto che è una reazione reversibile) è basata sul bicarbonato e sugli ioni calcio, entrambi disciolti all'interno dell'acqua marina.



Come detto in precedenza, per la maggior parte delle specie di foraminiferi, il frazionamento isotopico che avviene nella formazione del guscio risulta essere in equilibrio con l'oceano in cui queste specie svolgono il loro ciclo vitale; in pratica le concentrazioni isotopiche registrate all'interno dei gusci sono una testimonianza delle abbondanze isotopiche presenti nell'acqua marina in cui l'organismo ha calcificato. Questa fondamentale correlazione si può attribuire ad Harold Urey che nel 1948 determinò, in laboratorio, come il rapporto fra gli isotopi stabili dell'ossigeno presenti nel carbonato di calcio dipendano dalla temperatura della soluzione acquosa entro cui tale composto precipita. Successivamente Emiliani (1955) svolse delle analisi su molluschi e varie specie di foraminiferi planctonici. Nello stesso periodo Epstein *et al.* (1951) formularono un'equazione empirica che metteva in relazione le abbondanze isotopiche della

calcite dell'organismo con le abbondanze isotopiche dell'acqua e le conseguenti temperature

$$T = 16,5 - 4,30 (\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{sw}}) + 0,14 (\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{sw}})^2$$

dove  $\delta_{\text{carb}}$  indica il  $\delta^{18}\text{O}$  del carbonato,  $\delta_{\text{sw}}$  indica il  $\delta^{18}\text{O}$  dell'acqua e T indica la temperatura. La formula indicata comunque rappresenta la prima equazione pubblicata che venne in seguito emendata e modificata con il proseguire degli studi (Epstein *et al.*, 1953; Horibe e Oba, 1972; Grossman e Ku, 1986). Inoltre, successivamente, venne sviluppata una scala di paleotemperature utilizzabile per la calcite biogenica, attraverso lo studio di molluschi allevati in acque a composizione isotopica e a temperature note (Hemleben *et al.*, 1989). Andando comunque ad analizzare nel dettaglio la prima equazione di Epstein (Epstein *et al.*, 1951) si vede come la sua componente quadratica, se espressa come un grafico con diversi  $\delta_{\text{sw}}$ , avrebbe un andamento parabolico; tuttavia in questo modo si dovrebbero considerare valori di temperatura eccessivamente elevati e che equivarrebbero a dei rapporti di T e di  $\delta^{18}\text{O}$  irragionevolmente grandi. Per questo

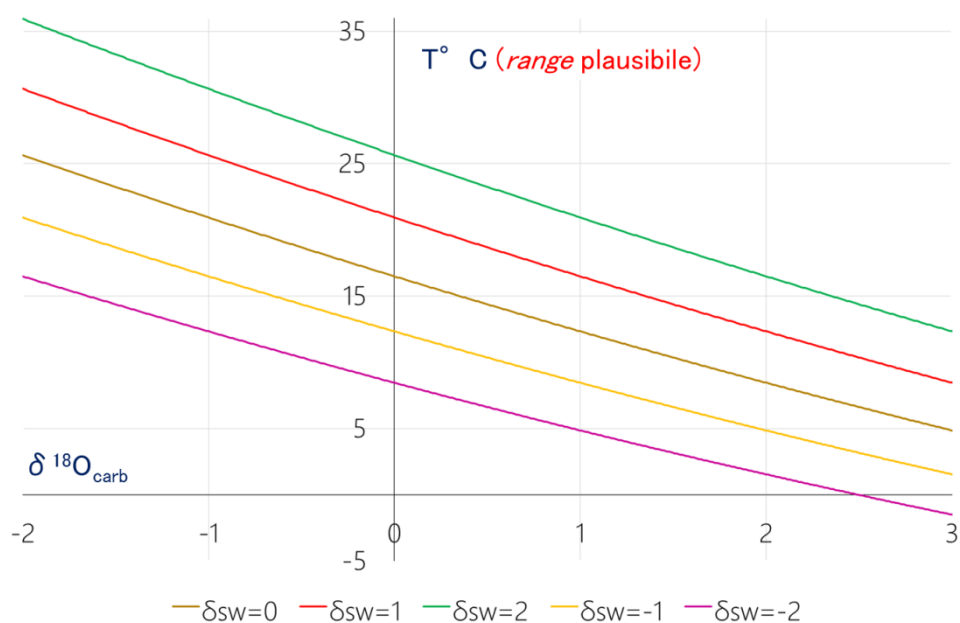


Figura 4.1- Grafico risultante dall'equazione originale di Epstein all'interno di un range accettabile; in ordinata la variazione di temperature e in ascissa la variazione di  $\delta^{18}\text{O}$ .

si tende a considerare l'equazione all'interno di un range di temperatura compreso all'incirca tra i -5 e i 35° celsius che originano un grafico che presenta un andamento rettilineo (Fig. 4.1).

Dal grafico è possibile vedere come a temperature maggiori il valore isotopico del carbonato sarà necessariamente più basso e quindi più leggero. Tuttavia esiste una problematica di fondo in questa equazione che non venne considerata; i foraminiferi planctonici, o qualunque altro organismo che calcifica all'interno della colonna d'acqua, risente di due importanti variabili nella registrazione degli isotopi (e quindi nella registrazione delle paleotemperature): una variabile è quella ambientale, che tramite l'equazione si voleva andare a misurare per poterne ricavare le paleotemperature; l'altra variabile, che venne fortemente sottostimata, è il contributo che proveniva dal cosiddetto "effetto glaciale", ovvero quel segnale globale che è indicativo della variazione di volume delle calotte glaciali. Questa problematica venne identificata e risolta nel 1967 da Nick Shackleton applicando la stessa metodologia di studio sui foraminiferi bentonici invece che su quelli planctonici. Questo perché i foraminiferi bentonici, vivendo all'interno del sedimento marino, sono in minima parte sottoposti a variazioni di temperatura causate da fattori ambientali (la temperatura in oceano diminuisce con la profondità fino a stabilizzarsi su di un valore costante) e questo porta il  $\delta^{18}\text{O}$  dei foraminiferi bentonici ad avere come variabile dominante, la variazione volumetrica dei ghiacci che può essere ricollegata in modo complesso a variazioni paleoclimatiche. Il confronto tra i risultati ottenuti dallo studio dei foraminiferi bentonici e quelli sui foraminiferi planctonici ha permesso di osservare che l'effetto glaciale controlla la variabilità del  $\delta^{18}\text{O}$  del 95 % rispetto la variabilità ambientale (Charles e Fairbanks, 1990).

### 4.3 ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO

Il carbonio ( $C_{tot}$ ) si presenta sia sottoforma di materia organica ( $C_{org}$ ) sia come materiale inorganico ( $C_c$ ) in forma principalmente carbonatica ( $CaCO_3$  e  $MgCaCO_3$ ), in vari serbatoi (anche detti *reservoir*); tra questi vari serbatoi il carbonio può migrare continuamente mutando facilmente da una forma all'altra. Ogni passaggio tra un *reservoir* e l'altro va a determinare un diverso frazionamento, come conseguenza si ha che il carbonio ha un'enorme variabilità di  $\delta^{13}C$  (Fig. 4.3).

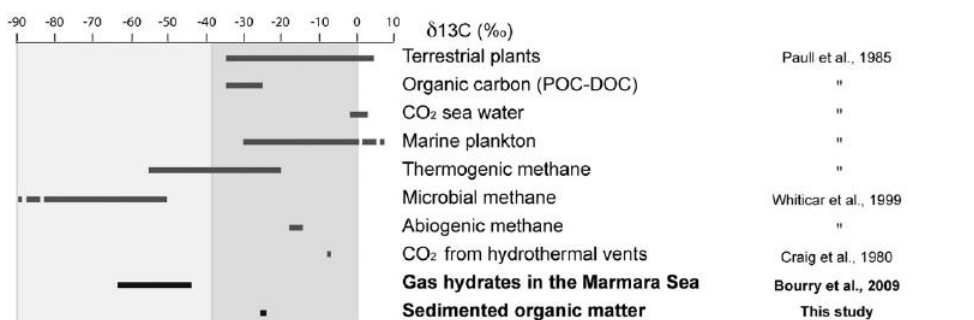


Figura 4.3 - La grande variabilità di  $\delta^{13}C$  riscontrabile all'interno dei composti naturali e dei vari reservoir. Da Ritt et al., 2012.

Il maggior *reservoir* di C sulla Terra è la litosfera (quindi rocce e sedimenti) con un volume stimato di 66 milioni di Gt (miliardi di tonnellate); all'interno di questo consistente serbatoio il C è contenuto come materia organica dispersa, idrocarburi, carbone e carbonato. Il secondo maggiore *reservoir* è l'oceano profondo che contiene 38.000 Gt di C (stimati) e che rappresentano il 95 % del C contenuto nel sistema idro-atmosferico. Si stima che circa 1.000 Gt siano invece contenuti nell'oceano superficiale; altro serbatoio minore è l'atmosfera dove il C è contenuto in piccole quantità sottoforma di metano e CO<sub>2</sub> gassosa (ca. 600 Gt). Altri serbatoi minori sono anche i suoli (ca. 1.500 - 1.600 Gt) e la biosfera (550 - 600 Gt) che immagazzinano C quasi esclusivamente sottoforma di materia organica (Ruddiman, 2008).

Andando ad analizzare più nel dettaglio il carbonio presente all'interno delle masse d'acqua risulta che questo è suddiviso in molte forme chimiche differenti, che possono essere suddivise in tre gruppi principali: il POC (Particulate Organic Carbon), il DIC (Dissolved Inorganic Carbon) e il DOC (Dissolved Organic Carbon). Il carbonio presente come particolato organico (POC) va a costituire una parte minima del C presente in oceano con quantità che si aggirano tra le 13 e le 23 Gt sottoforma di organismi viventi e composti organici discreti; il carbonio organico disciolto all'interno delle acque (DOC) è invece presente in quantità decisamente maggiori (ca. 685 Gt) ma è il carbonio inorganico disciolto che rappresenta la maggior parte del carbonio presente in oceano con 38.000 Gt di quantità stimata (Melières e Marechal, 2010). Nonostante queste quantità abbiano un certo range di variabilità i rapporti tra i tre gruppi rimangono sostanzialmente stabili e possono essere espressi attraverso la proporzione

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

Come detto sopra il DIC o carbonio inorganico disciolto è il gruppo di maggiore peso nelle varie forme di carbonio presente in oceano. Il Total Dissolved Inorganic Carbon (TDIC) quindi è dato dalla somma del DIC delle acque superficiali e di quelle profonde, ed è formato da diversi componenti (ovviamente in percentuali molto diverse) come: anidride carbonica disciolta  $\text{CO}_2$  (1 %), ione bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  (91 %) e ione carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  (8 %). Le percentuali di presenza all'interno dell'acqua sono regolate dalle variazioni di pH e sono rappresentate dall'equazione



In relazione ad un rapporto di questo tipo un assorbimento di  $\text{CO}_2$  porta ad un aumento della pressione di  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) nell'acqua stessa ed un conseguente sbilanciamento della reazione a sinistra, a favore dello ione bicarbonato, sfavorendo così lo ione carbonato e quindi promuovendone la dissoluzione e abbassando il pH complessivo come si può vedere in Figura 4.4 (Ridgwell e Zeebe, 2005; Gattuso e Hansson, 2011).

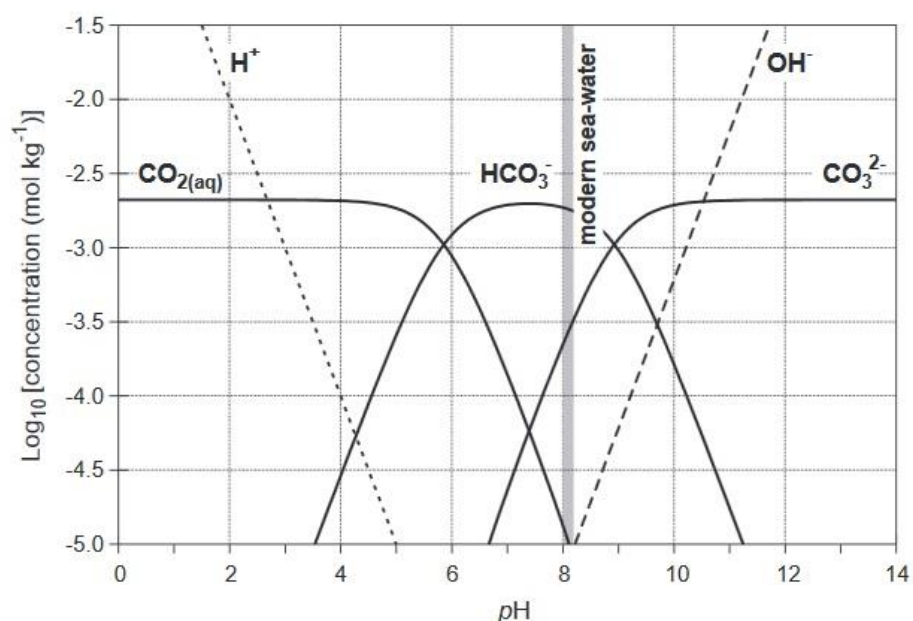


Figura 4.4 - Si nota come, nell'acqua di mare, le relative proporzioni di  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  controllino il pH e non il contrario (da Ridgwell e Zeebe, 2005).

Il ciclo del carbonio tra i differenti *reservoir* viene definito biogeochimico; questo si realizza attraverso flussi per la maggior parte di anidride carbonica (Fig. 4.5). Poiché ogni *reservoir* produce e scambia  $\text{CO}_2$  questa può interagire con l'atmosfera andando ad modificare le concentrazioni relative e quindi ad influenzare il sistema climatico.

È inoltre da considerare il fatto che ogni serbatoio possieda tempi, anche molto diversi, di immagazzinamento e di emissione del carbonio che influenzerà il frazionamento isotopico che il carbonio subisce all'interno di ogni *reservoir*. In generale si è osservato che tanto più un serbatoio è grande tanto minore sarà la sua velocità di flusso (Ruddiman, 2008). I flussi con maggiore velocità, misurabili con un ordine di grandezza di anni o decine di anni, sono quelli tra atmosfera e biosfera e avvengono principalmente per processi di fotosintesi (o chemiosintesi) o attraverso processi di respirazione degli organismi viventi.

fotosintesi  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$

respirazione  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{energia}$

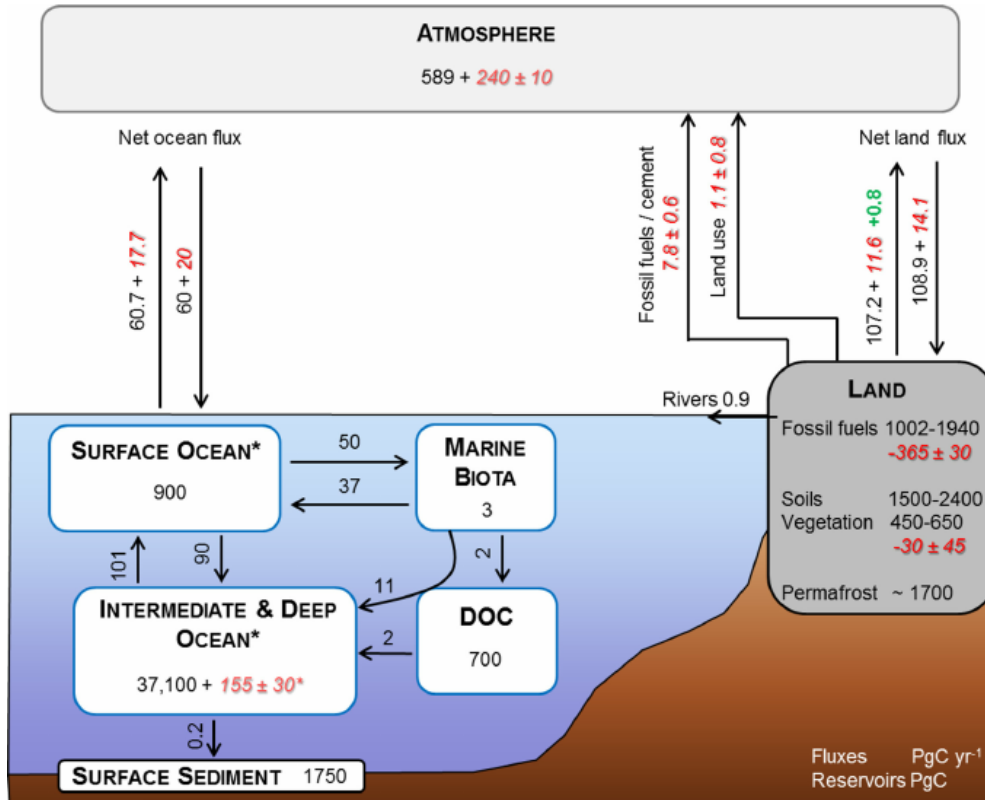


Figura 4.5 - Schema di flusso tra i vari reservoir del carbonio (da Ciais et al., 2013).

Altro flusso di anidride carbonica relativamente molto rapido è quello che avviene tra oceano superficiale e atmosfera; da parte dell'oceano avviene un rilascio di  $\text{CO}_2$  definito *outgassing* (o *ocean relase*) mentre l'assorbimento di  $\text{CO}_2$  da parte dell'oceano è definito *ocean uptake*. La solubilità di questo gas nell'acqua oceanica superficiale (che poi ne determina assorbimento o rilascio) è in funzione di temperatura e salinità dell'acqua; inoltre è condizionata dalla pressione atmosferica. Queste condizioni al contorno portano una zonalità distintiva tra aree di assorbimento e rilascio: il rilascio di  $\text{CO}_2$  da parte dell'oceano sarà prevalente in zone tropicali, ma con un assorbimento più marcato in quelle aree caratterizzate



da *upwelling* (dovuto alla risalita di acque profonde e fredde, ricche in anidride carbonica, che entrano in domini di temperatura più caldi). L'assorbimento invece sarà prevalente in regioni polari dove le basse temperature vanno a determinare un aumento nella solubilità della CO<sub>2</sub> nell'oceano.

All'interno dell'oceano possono avvenire anche scambi fra oceano superficiale e profondo, ma questo tipo di flussi possiede un tempo medio decisamente più lungo di quelli visti fin'ora (da centinaia di anni fino a 1.500 anni); questo tempo è circa coincidente con il tempo di rimescolamento oceanico. Gli scambi fra questi due domini nonostante possano sembrare facilitati dal fatto che si tratta di masse d'acqua in comunicazione tra di loro non sono, in realtà, così frequentemente interscambiabili come può sembrare; questo è determinato dalla presenza di vere e proprie "barriere fisiche" tra i due domini che ne ostacolano le interazioni, tenendoli ben separati e impedendo flussi rapidi. Le più importanti barriere fisiche sono, ad esempio, termocline, alocline e pycnocline. Come si può vedere in Figura 4.6 questi parametri fondamentali mostrano forti variazioni in relazione alla profondità (sono rispettivamente legati alla temperatura, alla salinità e alla densità) e ne determinano caratteristiche fisiche differenti, separando nettamente le varie masse d'acqua.

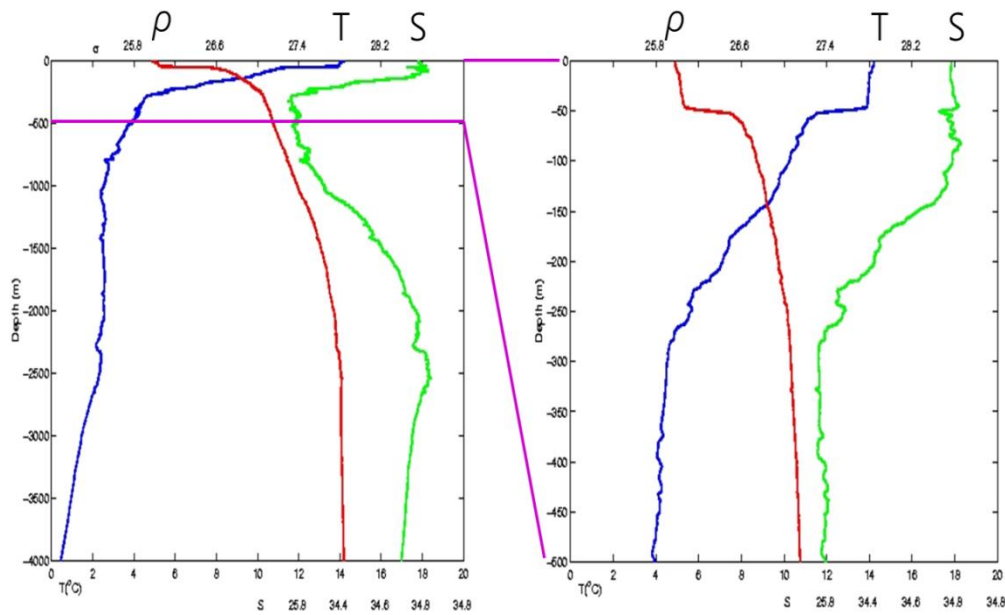


Figura 4.6 - Profili verticali di temperature ( $T$ ), salinità ( $S$ ) e densità ( $\rho$ ) rilevati lungo un transetto nell'Atlantico meridionale (ca.  $45^{\circ}S$ ).

Fonte: <http://www.soes.soton.ac.uk/teaching/courses/oa631/hydro.html>

L'interazione tra la litosfera e atmosfera avviene principalmente per azione vulcanica o idrotermale (ca. 2Gt C/anno), questi processi sono variabili nel tempo ma sono comunque classificati come processi a lungo termine. In ogni caso, quando si parla di litosfera che va ad interagire con qualunque altro serbatoio, si parla di processi lenti in termini assoluti, quindi processi che variano da migliaia a milioni di anni. Un classico esempio sono i *black shales*, argilliti bituminose, che con la loro formazione vanno ad immagazzinare carbonio per centinaia di milioni di anni; il carbonio resterà "sequestrato" in queste formazioni fino a che non intervengono fenomeni di esumazione ed ossidazione e che reintroducono il carbonio nel ciclo biogeochimico. Questi meccanismi di sequestro del C (idrolisi dei silicati, dissoluzione dei carbonati) per periodi di tempo molto lunghi sono entrati in funzione, durante la storia geologica, in intervalli di tempo in cui la presenza di  $CO_2$  atmosferica stava subendo un aumento incontrollato (Ruddiman, 2008).

Il carbonio comprende quindici isotopi ma di questi solo due sono stabili, il  $^{12}\text{C}$  (99 %) e il  $^{13}\text{C}$  (1 %); inoltre tra tutti questi isotopi è possibile trovarne solo tre in natura ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ ) mentre tutti gli altri vengono creati artificialmente. Le variazioni di  $\delta^{13}\text{C}$ , che vengono registrate all'interno del guscio dei foraminiferi, sono influenzate da moltissimi fattori che ne vanno a determinare la quantità, sulla base del frazionamento subito. Un primo frazionamento avviene già durante la fotosintesi ad opera degli organismi fotosintetici (e con lo stesso meccanismo per gli organismi chemiosintetici); all'interno della zona fotica oceanica il fitoplancton utilizza preferibilmente il DIC per la presenza di  $^{12}\text{C}$  all'interno della molecola di  $\text{CO}_2$  (che le dà quindi una maggiore reattività) andando così ad arricchire le acque di  $^{13}\text{CO}_2$ . Come conseguenza diretta di questa selezione si va a modificare l'equilibrio tra i composti disciolti nell'acqua oceanica andando ad arricchire anche lo ione  $\text{HCO}_3^-$  che è a disposizione degli organismi calcificatori. La materia organica che deriva dalla fotosintesi presenta così valori di  $\delta^{13}\text{C}$  che sono compresi tra -20 e -23 ‰ (Cooke e Rohling, 2003).

Del  $\text{C}_{\text{org}}$  derivante dalla fotosintesi, prodotto in oceano, circa il 90% viene riutilizzato nella zona superficiale da parte di batteri aerobici; un'altra parte viene consumata da batteri chemiosintetici all'interno della zona detta Ocean Minimum Zone (OMZ) e che è definita come quella fascia della colonna d'acqua con la più bassa saturazione d'ossigeno possibile; quello che resta del  $\text{C}_{\text{org}}$  (ormai una piccolissima parte) riesce ad arrivare al fondo. Sul fondale, attraverso processi di ossidazione subiti dalla materia organica, viene rilasciato  $^{12}\text{C}$  e, per questo, i valori di  $\delta^{13}\text{C}$  al fondo risultano fortemente alleggeriti. Nei casi in cui la rimineralizzazione della materia organica avvenga all'interno di uno strato rimescolato si ha che il rilascio di  $^{12}\text{C}$  va a compensare l'alleggerimento causato dalla fotosintesi in superficie. Un movimento di acqua dello strato rimescolato verso l'oceano profondo, invece, provoca una perdita di materia organica avente  $\delta^{13}\text{C}$  leggero, all'interno dello strato superficiale. La materia organica che poi viene rimineralizzata in profondità libera  $^{12}\text{C}$  andando ad aumentare il gradiente che esiste tra le acque superficiali e quelle profonde (Cooke e Rohling, 2003).

All'interno dei gusci degli organismi calcificatori è registrato questo gradiente verticale del  $\delta^{13}\text{C}$ : all'interno dei gusci degli organismi planctonici, in equilibrio con le acque superficiali, sarà possibile riscontrare un  $\delta^{13}\text{C}$  più pesante mentre un  $\delta^{13}\text{C}$  più leggero sarà registrato all'interno degli organismi bentonici, che invece andranno a riflettere le condizioni delle acque profonde. Il gradiente orizzontale del  $\delta^{13}\text{C}$  delle acque profonde, invece, può essere utilizzato per la determinazione dell'età delle diverse masse d'acqua presenti. Questo perché il rapporto isotopico del carbonio all'interno del dominio profondo riflette la quantità di materia organica che è stata ossidata dalle acque abissali e che, a sua volta, è funzione del tempo in cui la massa d'acqua ha stazionato nel dominio profondo (*export production*) e della velocità di ossidazione. La velocità di ossidazione è un fattore prevalentemente dipendente dalla temperatura, infatti, con un aumento di soli 10° celsius di temperatura la velocità di respirazione raddoppia (Swart, 1983; Cooke e Rohling, 2003). Quindi valori di  $\delta^{13}\text{C}$  bassi identificano masse d'acqua profonde e “vecchie” probabilmente intrappolate in depressioni o bloccate da *sill* in bacini caratterizzati da alte produttività; invece valori di  $\delta^{13}\text{C}$  alti sono indicativi di acque “giovani” con valori di C molto vicini a quelli di formazione. La stima dell'età delle acque profonde è quindi un efficace strumento con il quale ricostruire la circolazione delle masse d'acqua a partire dalla regione di originaria formazione (Cooke e Rohling, 2003). Come esempio si possono riportare i valori, relativamente alti, di  $\delta^{13}\text{C}$  misurati nelle masse d'acqua profonde nelle regioni Nord Atlantiche (stimate ca. +1 ‰ secondo Kroopnick *et al.*, 1972) che sono propri di bacini con prevalente formazione di acque profonde (quindi saranno acque definibili “giovani”), mentre valori registrati nelle acque del Nord Pacifico sono mediamente bassi (ca. -0,2 ‰ secondo Broecker e Peng, 1982) permettendo di definire le masse d'acqua relative come “vecchie”. Tuttavia una parte del segnale contenuto nella variazione di  $\delta^{13}\text{C}$  delle masse d'acqua profonde è correlabile allo scambio di  $\text{CO}_2$  tra atmosfera e oceano; quest'interazione avviene solamente nell'area di formazione della massa d'acqua e rimane come valore costante una volta che la massa d'acqua si inabissa. Altri fattori che influenzano il  $\delta^{13}\text{C}$  registrato all'interno dei gusci dei foraminiferi sono processi come: il

mescolamento delle acque con rapporti isotopici differenti; il carbonio organico che viene sequestrato dai continenti e dalle piattaforme continentali; variazioni a lungo termine della composizione isotopica dei fiumi. Questi ultimi fattori possono dipendere dall'importanza della biosfera oppure da cambiamenti che avvengono in rocce che possiedono abbondante materia organica sottoposte a fenomeni di *weathering* o di seppellimento.

È inoltre fondamentale considerare che, anche all'interno della variazione di  $\delta^{13}\text{C}$ , è registrata anche la variabilità climatica (alternanza di periodi glaciali ad interglaciali). Infatti in presenza di espansioni glaciali si avrà una riduzione della biosfera (intesa come massa vegetale) favorendo in questo modo il trasporto dei nutrienti dai continenti verso l'oceano con conseguente intensificazione dell'attività biologica in acqua; invece in periodi con una riduzione delle calotte glaciali aumenta la capacità di trattenere i nutrienti prima che questi arrivino in oceano determinando un calo della produttività primaria (Ruddiman, 2008).



## 5. MATERIALI E METODI

In questo lavoro di tesi sono stati studiati 67 campioni prelevati nella sezione di Valle di Manche durante il mese di maggio 2016. I campioni sono identificati con la sigla SM16, dove SM indica la successione di San Mauro, 16 identifica l'anno in cui è stata effettuata la campionatura, a cui segue la numerazione del campione in ordine progressivo. I campioni compresi tra SM16 / -59 a SM16 / 75 sono stati prelevati usando il livello cineritico "Pitagora", coincidente con il limite Matuyama - Brunhes, come orizzonte zero; i campioni con la numerazione positiva, partendo dalla cinerite, e andando verso l'alto stratigrafico mentre i campioni negativi sempre partendo dalla cinerite ma andando in ordine progressivo verso il basso. I rimanenti campioni, compresi tra SM16 / 76 e SM16 / 167, sono stati prelevati alla base della cinerite in corrispondenza del Marine Isotope Stage 21, come confermato dagli studi degli isotopi dell'ossigeno sulla specie *Uvigerina peregrina*. La risoluzione della campionatura è di circa 5 cm; in questo lavoro di tesi si sono studiati soltanto i campioni dispari nell'introno del livello cineritico (da -59 a +75); in questo modo la risoluzione risultante è di circa 10 cm. La litologia dominante nella totalità dei campioni analizzati è un'argilla siltosa, questo trova riscontro con la litologia caratteristica con quella della sotto-unità SM2 in cui i campioni sono posizionati.

### 5.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER IL PICKING

Prima di procedere alla setacciatura ad umido del campione, una frazione corrispondente a circa il 20 % del peso totale (il "testimone") è stata imbustata ed archiviata e verrà conservata per eventuali analisi future. Successivamente il campione è stato posizionato all'interno di un contenitore (ciotola in ceramica o becher in plastica) e lasciato 12 ore in forno ad una temperatura di circa 50° celsius. Questo ha portato alla completa essiccazione (rimozione di un eventuale frazione acquosa presente) del campione che ha la funzione di aiutare la disaggregazione del sedimento. Successivamente si è aggiunta acqua calda all'interno dei contenitori e si è lasciato riposare i campioni per circa 1 ora, questo

ha permesso all'acqua calda di andare a disgregare l'argilla compatta (Fig. 5.1). Non è stato aggiunto nessun tipo di reagente chimico per facilitare questa fase, in modo da evitare che eventuali reagenti introdotti possano scatenare processi di dissoluzione o di alterazione chimica dei gusci dei foraminiferi, e che quindi andrebbero a modificare le successive analisi isotopiche.



*Figura 5.1- Campione in ciotole di ceramica. A destra il campione ha appena terminato il primo ciclo in forno ad una temperatura di 50°C per circa 12 ore, mentre al campione a sinistra è stata aggiunta acqua cada successivamente al ciclo in forno.*

A questo punto segue la fase di setacciatura del campione: questo viene fatto passare tra due setacci in colonna, il primo è un setaccio a maglia molto larga (utilizzato solamente per impedire al materiale di fuoriuscire dai setacci) di circa 2.000 micron; il secondo setaccio utilizzato possiede, invece una maglia molto fine (63  $\mu\text{m}$ ) e questo permette la separazione della frazione fine del campione filtrato. Per facilitare il passaggio nei setacci, è stato utilizzato un flusso di acqua corrente fredda. La frazione superiore ai 63 micron viene travasata in una ciotola in ceramica da dove viene successivamente eliminata la frazione sopranatante. Particolare attenzione è stata prestata alla pulizia dei setacci tra un campione e un altro per impedire contaminazioni; ad ogni cambio di campione, i setacci sono



stati accuratamente lavati e, inoltre, il filtro a maglia più sottile è stato immerso in una soluzione al blu di metilene; questo colorante ha la funzione di tingere e rendere facilmente identificabile qualsiasi particella o frazione fossile residua che potrebbe contaminare il campione successivo. A questo punto l'utilizzo di una pompa a vuoto permette l'eliminazione della maggior parte dell'acqua che il campione ha acquisito in queste prime fasi. La frazione  $>63$  micron è stata trasferita su di un foglio di carta assorbente e posizionata nell'imbutto sovrastante la pompa a vuoto; il campione viene posto sulla carta assorbente lavandolo con abbondante acqua deionizzata, questa particolare acqua è stata trattata in modo da eliminarne la componente salina; in questo modo si evita che un eventuale frazione acquosa rimanente nel campione durante le fasi di riposo possa precipitare componenti che vadano poi ad inquinare il risultato delle analisi. La creazione del vuoto al di sotto dell'imbutto richiama la maggior parte dell'acqua presente nel campione lavato (Fig. 5.2). Terminata questa fase, il campione viene riposizionato in forno a temperatura di  $50^{\circ}$  celsius per altre 12 ore in modo da eliminare la totalità dell'acqua presente all'interno del campione; concluso il ciclo in forno il campione, che contiene la frazione superiore a  $63 \mu\text{m}$  (indicato con  $f > 63 \mu\text{m}$ ), è trasferito in appositi sacchetti siglati con il numero progressivo del campione.

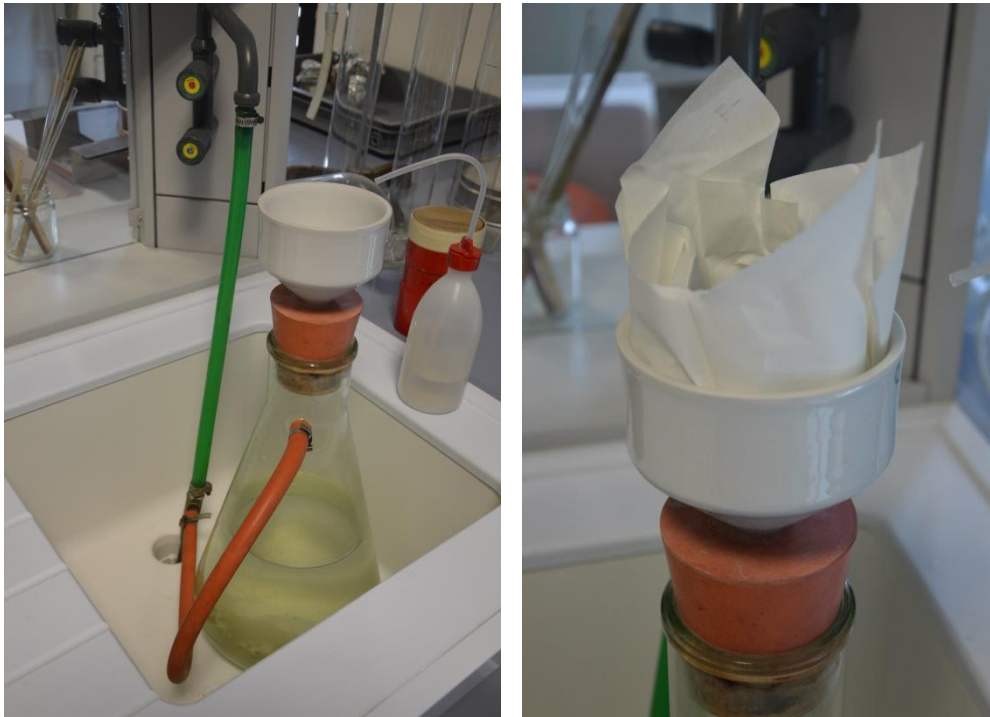


Figura 5.2 - "Pompa a vuoto". Nella figura a sinistra è possibile vedere la pompa a vuoto nella sua totalità mentre nella figura a destra è possibile vedere uno specifico dell'imbuto contenete della carta assorbente, al suo interno è posizionato il campione.

## 5.2 PICKING

Il *picking* è il prelievo di esemplari scelti di foraminiferi per le analisi isotopiche. Gli esemplari sono stati prelevati nella frazione >250 micron, isolata utilizzando una colonna di setacci a secco, in modo da isolare esemplari adulti e quindi in equilibrio isotopico con la massa d'acqua in cui è avvenuta la calcificazione. Si sono prelevate due specie differenti di foraminiferi bentonici: *Uvigerina peregrina* e *Melonis barleanum*. In questo modo si sono studiati 67 campioni ed effettuate 133 analisi isotopiche effettuate. Si è cercato di selezionare organismi adulti, integri, con un buono stato di preservazione (in particolare questo è osservabile negli esemplari di *Uvigerina peregrina* dalla presenza delle ultime camere all'apice della struttura del guscio) e dalla minor presenza possibile di materia organica all'interno delle camere; inoltre si sono cercati esemplari non teratologici. Il *picking* si è svolto attraverso l'uso di uno stereoscopio che permette di osservare, in luce riflessa, la frazione selezionata. Il campione viene distribuito all'interno di una vaschetta porta campione; è possibile spostare il

materiale mediante l'utilizzo di un pennello sottile inumidito, all'occorrenza, in acqua distillata. Gli esemplari selezionati sono stati trasferiti all'interno di un vetrino porta campione appositamente siglato. Dove possibile si è cercato di prelevare 25 - 30 esemplari. Nelle Tabelle in appendice sono indicati il numero di esemplari e la specie per campione.

### **5.3 PULIZIA DEI CAMPIONI PER LE ANALISI ISOTOPICHE**

Gli esemplari selezionati per le analisi geochimiche possono contenere, soprattutto all'interno delle camere, tracce di materia organica e particelle terrigene che devono essere rimosse in previsione dell'analisi isotopica. Questa fase di preparazione e pulizia dei campioni si svolge in tre fasi principali.

La prima fase riguarda la frantumazione dei foraminiferi ed ha lo scopo di aprire le singole camere in modo da eliminare le impurità o la materia organica contenuta al loro interno. Con il supporto dello stereoscopio, gli esemplari sono stati frantumati esercitando una leggera pressione tra due vetrini. In questa fase è necessario prestare la massima attenzione a frantumare i foraminiferi quel tanto che basta ad aprire le camere senza andare a polverizzare eccessivamente i campioni. Gli esemplari sono tenuti adesi al vetrino mediante l'applicazione di una goccia di acqua millipore (o Milli-Q). Si tratta di acqua purificata e deionizzata ad alto livello da un sistema di purificazione che usa filtri a resine; il grado di purezza dell'acqua Milli-Q viene monitorata attraverso la concentrazione degli ioni e la resistenza elettrica dell'acqua stessa. È possibile fare una prima pulizia degli foraminiferi già in questa prima fase; in particolare, nel caso in cui ci siano parti del guscio dei foraminiferi che si presentano fortemente piritizzati, o contenenti frammenti di materia organica, è possibile eliminarli dal campione tramite l'uso del pennello prestando attenzione a non asportare più materiale del necessario. Successivamente gli esemplari frantumati sono asciugati rapidamente posizionando il vetrino su di una piastra riscaldante ad una temperatura massima di 50° celsius per alcuni minuti, (Fig. 5.3, a). Infine, il campione è trasferito dal vetrino ad una provetta in vetro specifica per le analisi isotopiche opportunamente

siglata indicando l'identità del campione, la specie e il numero di esemplari frantumati inserito. Le provette utilizzate sono di tipo *exetainer* e sono dotate di tappo avvitabile con un setto in gomma perforabile.

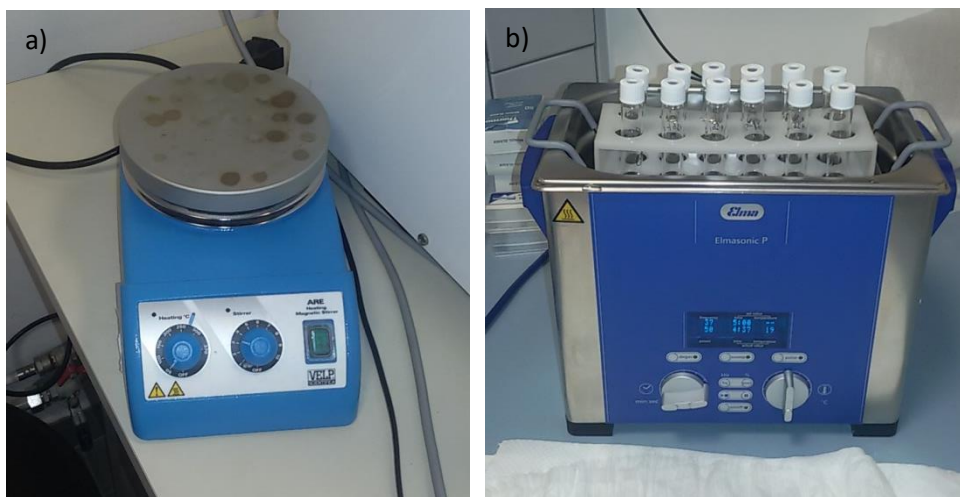


Figura 5.3 - a) piastra riscaldante; b) bagno ad ultrasuoni.

La seconda fase è funzionale alla rimozione della materia organica presente all'interno dei foraminiferi. All'interno delle provette si va ad aggiungere una goccia di acqua ossigenata ( $H_2O_2$ ) con una concentrazione del 3 %. Il campione viene lasciato a riposo per un tempo di circa 20 minuti in modo da lasciare agire l'acqua ossigenata. In questo tempo il reagente andrà ad ossidare la materia organica presente all'interno del campione eliminandola. È fondamentale rispettare le tempistiche dato che, un tempo di azione prolungato, potrebbe portare alla dissoluzione parziale del carbonato.

La terza fase, invece, si focalizza sulla rimozione delle particelle fini aggiungendo in provetta tre gocce di acetone; le provette vengono quindi immerse in un bagno ad ultrasuoni per circa trenta secondi. Il bagno viene tarato con i seguenti parametri: power 50 e una frequenza di circa 30 Hz (Fig. 5.3, b). In questo modo l'acetone svolge due funzioni: risciacquare il campione e, abbassandone la tensione superficiale, porta in sospensione le particelle fini mentre il carbonato,

più pesante, si accumula sul fondo della provetta. A questo punto è sufficiente asportare la frazione fine in sospensione attraverso l'utilizzo di una pipetta.

Come passaggio finale le provette vengono inserite un'ultima volta in forno, sempre per un tempo stimato di 12 ore circa e ad una temperatura massima di 50° celsius.

#### **5.4 ANALISI ATTRAVERSO LO SPETTROMETRO DI MASSA**

Le analisi degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio sono state eseguite presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova. Lo strumento impiegato è un IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) Thermo Scientific Delta V Advantage, che opera in flusso continuo ed è dotato di periferica Gas Bench II. Nel corso delle analisi, si sono utilizzati due standard. In primis lo standard di laboratorio MAQ1 (Marmo di Carrara), pesato tra 0,200 e 0,400 milligrammi; si tratta di uno standard con valore noto che viene utilizzato per quantificare i risultati del  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ . La calibrazione del MAQ1 con lo standard internazionale VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) è stata effettuata attraverso lo standard NBS 19 (Coplen, 1995). Il secondo standard utilizzato è uno standard di controllo (oppure *quality assurance*) denominato GR1. Anche di questo il valore isotopico è noto ma viene trattato come se fosse un campione ignoto; attraverso questo accorgimento è possibile verificare la qualità dei valori ottenuti. La precisione analitica è di  $\pm 0.06 \text{ ‰}$  ( $1\sigma$ ) per il  $\delta^{13}\text{C}$ , e di  $\pm 0.09 \text{ ‰}$  per il  $\delta^{18}\text{O}$  nel periodo delle analisi, valutata attraverso la ripetizione sistematica dello standard di controllo GR 1. Le provette contenenti i campioni da analizzare e gli standard vengono posizionate nell'autocampionatore seguendo una specifica sequenza illustrata in Fig. 5.4. La prima fase della procedura di analisi prevede l'iniezione di elio nella provetta attraverso un ago in grado di perforare il setto di gomma presente nel tappo della provetta; l'elio ha la funzione di sostituire ed eliminare l'aria contenuta nella provetta, che potrebbe interferire con la firma isotopica dei campioni. Questa fase ha una durata di circa 4 - 5 minuti a campione. Successivamente, poche gocce di acido ortofosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) puro ( $> 99\%$ )

reagiscono con il carbonato in ogni provetta per circa tre ore, trasformando la calcite in anidride carbonica e acqua. La reazione che segue è la seguente:



L'anidride carbonica così sviluppata è trasferita allo spettrometro di massa dove viene determinata la concentrazione isotopica dell'ossigeno e carbonio contenuta all'interno del gas stesso. Il flusso di elio ed il dosaggio dell'acido sono realizzati con sistemi automatizzati (Duhr *et al.*, 2008).

In sintesi, uno spettrometro di massa separa una miscela molecolare ionizzata in funzione del suo rapporto massa/carica ( $m/z$ ), sfruttando il moto delle molecole all'interno di un campo elettrico e magnetico. I principali componenti di uno spettrometro sono quindi la sorgente di ioni, che ha la funzione di ionizzare le molecole di  $\text{CO}_2$  prodotta dal campione all'interno della provetta, accelerare e focalizzare gli ioni; un analizzatore di massa, all'interno del quale vengono convogliati gli ioni separati, in funzione del loro rapporto massa/carica, grazie alla presenza di un campo elettromagnetico; e da un rivelatore che ha lo scopo di raccogliere gli ioni e convertire gli input in un segnale elettrico, che viene amplificato per poter essere letto come valore misurabile.



USER \_\_\_\_\_  
 DATE OF SAMPLING \_\_\_\_\_

DATE OF FLUSH \_\_\_\_\_  
 DATE OF ANALISI \_\_\_\_\_

1	BLK																	89
2	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1	MAQ 1								90
3	MAQ 1																	91
E	4	GR 1																92
D	5				GR 1													93
C	6										GR 1							94
B	7										MAQ 1						87	95 acido
A	8										MAQ 1						88	96 acido
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						

- Does not exist on gasbench
- 1 Forbidden position on gasbench
- Position allowed for vial on gasbench

*Figura 5.4 - Schema della posizione dei campioni e degli standard nell'autocampionatore. In rosa sono segnalate le posizioni dell'autocampionatore che vengono lasciate vuote durante le analisi. BLK indica una provetta vuota, MAQ1 lo standard di laboratorio (working standard o in house standard) e GR1 lo standard di controllo. Nelle celle bianche rimaste vuote si vanno a posizionare le provette contenenti i campioni da analizzare.*





## 6. RISULTATI PALEOAMBIENTALI E PALEOCLIMATICI

I risultati ottenuti dalle analisi degli isotopi di ossigeno e carbonio ricavati dalla specie *Uvigerina peregrina* sono riportati dalle Tabelle 1 e 2, mentre nelle Tabelle 3 e 4 sono riportati i dati riguardanti la specie *Melonis barleanum*.

### 6.1 $\delta^{18}\text{O}$ DI UVIGERINA PEREGRINA

I dati riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  di *Uvigerina peregrina*, ricostruiti durante questo lavoro di tesi, sono illustrati in Figura 6.1a. Il confronto con i dati ottenuti in precedenza presso la sezione di VdM (e.g. il record degli isotopi dell'ossigeno a bassa risoluzione, un campione ogni 25 cm, ed il paleomagnetismo) permettono di identificare la curva isotopica ottenuta con il picco caldo del *Marine Isotope Stage* 19. I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  variano tra un minimo di 1,56‰ VPDB, corrispondente al

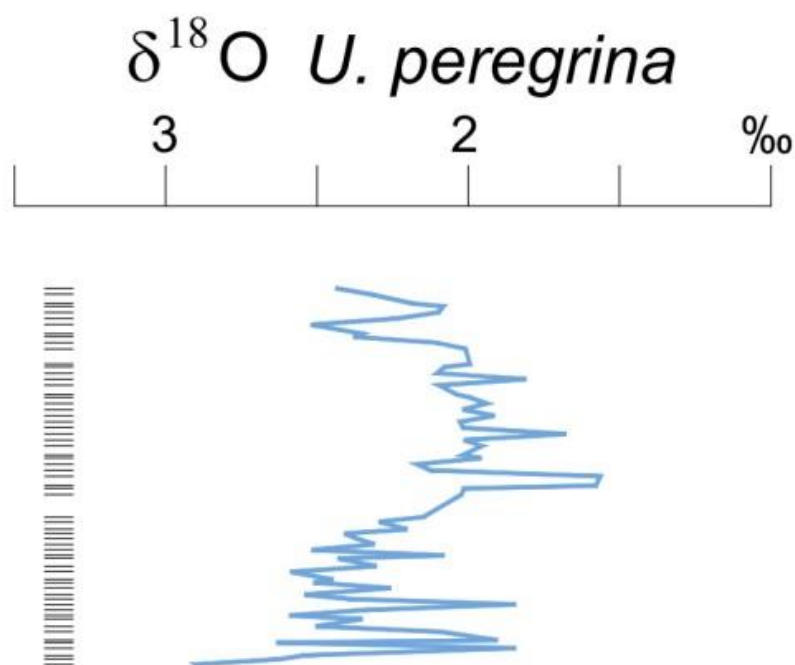


Figura 6.1a - Curva isotopica rappresentante i dati di  $\delta^{18}\text{O}$  ricavati dalla specie *U. peregrina*.

campione SM16/ 13, ad un massimo valore di 2,9 ‰ VPDB corrispondente al campione SM16/ -57.

Il valore medio del  $\delta^{18}\text{O}$  durante il picco caldo del MIS 19 è circa a 2‰. A questo proposito, confrontando i dati ottenuti con quelli contenuti in letteratura riguardanti *Uvigerina peregrina* nel bacino Mediterraneo si osserva che, nell'Attuale, questa specie ha una variabilità inclusa tra 1,8 ‰ e 2,2 ‰ VPDB (Vergnaud - Grazzini *et al.*, 1977); quindi, attraverso una semplice comparazione, posso indicare come le condizioni climatiche presenti nel picco caldo del MIS 19 siano simili a quelle attualmente registrate. Confrontando i dati ottenuti con la curva degli isotopi dell'ossigeno precedentemente ricostruita nella sezione di VdM (risoluzione = un campione ogni 25 cm), si osserva che il trend generale è confermato. I nuovi dati offrono però maggiori informazioni sulla variabilità climatica a scala millenaria, che si sovrappone ad un trend generale principalmente a scala orbitale (Fig. 6.2). Oscillazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  pari a circa lo 0.5‰ caratterizzano il nuovo record, dimostrando che repentine fluttuazioni di temperatura, volume delle masse glaciali e composizione isotopica della massa d'acqua in cui è avvenuta la calcificazione di *Uvigerina peregrina*, hanno caratterizzato l'intervallo temporale oggetto di studio. Tali oscillazioni a scala millenaria sono particolarmente frequenti nella transizione tra il periodo glaciale MIS 20 e l'interglaciale 19; questa osservazione conferma il fatto che la Terminazione glaciale è un periodo di forte instabilità climatica.

Le oscillazioni climatiche a scala millenaria identificate nei nuovi dati sono variazioni molto ampie essendo pari allo 0.5‰: se fossero interamente determinate da variazioni di temperatura della massa d'acqua in cui viveva *Uvigerina peregrina*, corrisponderebbero a oscillazioni di circa 2°C (Shackleton, 1974). Anche se la temperatura è la spiegazione più semplice per le oscillazioni del  $\delta^{18}\text{O}$ , deve però essere tenuto presente che il  $\delta^{18}\text{O}$  di *Uvigerina peregrina* riflette non solo cambiamenti di temperatura ma anche le variazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  della massa d'acqua profonda in cui è avvenuta la calcificazione. Se inserite in un

contesto temporale più ampio, tali oscillazioni sono comunque di entità inferiore rispetto all'ampia gamma di variazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  identificata durante i cicli glaciali-interglaciali. A questo proposito, la Figura 6.3 riporta un confronto tra i nuovi dati e l'intera curva isotopica a bassa risoluzione ricostruita in precedenza presso la sezione di VdM, che include l'intervallo temporale tra il MIS 22 e 18. I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  oscillano tra 1.62 to 4.34‰ VPDB, con valori pesanti registrati durante i cicli glaciali, ed i valori più leggeri durante gli interglaciali. A scala orbitale, il range di variazione è quindi superiore al 2‰, un valore decisamente superiore rispetto a quello registrato nelle oscillazioni climatiche a scala millenaria (0.5‰).

## 6.2 $\delta^{18}\text{O}$ DI MELONIS BARLEEANUM

I dati del  $\delta^{18}\text{O}$  di *Melonis barleanum* sono stati ottenuti sugli stessi campioni studiati per ricostruire la variazione degli isotopi stabili dell'*Uvigerina peregrina*. I risultati sono riportati in Figura 6.1b e sono riconducibili al picco caldo del MIS 19. I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  variano tra un minimo di -1,07‰ VPDB corrispondente al campione SM16/ -57 ad un massimo valore di 1,69 ‰VPDB corrispondente al campione SM16/ 17. Alcuni valori leggeri sono però identificati da un'unica misura e devono essere trattati con molta cautela, trattandosi possibilmente di *outliers*. Studi futuri si focalizzeranno nella duplicazione di questi risultati ma, per il momento, in modo conservativo ci limiteremo a considerare che durante il picco caldo dell'interglaciale raggiungono il valore medio del  $\delta^{18}\text{O}$  di *Melonis barleanum* non supera lo 0‰ VPDB.

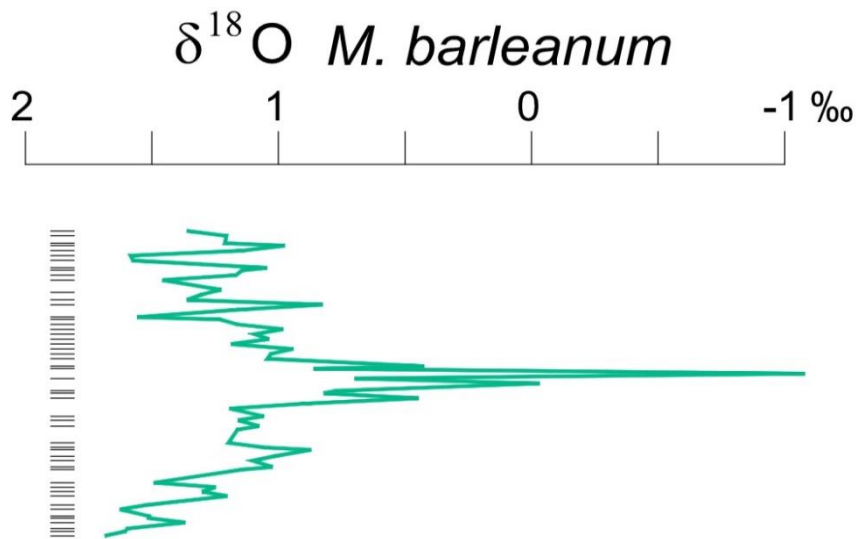


Figura 6.1b - Curva isotopica rappresentante i dati di  $\delta^{18}\text{O}$  ricavati dalla specie *M. barleanum*.

In generale, i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  di *Melonis barleanum* sono più leggeri rispetto a quelli di *Uvigerina peregrina*. Si può ipotizzare che queste differenze di valori isotopici siano legati alla diversa profondità nella quale le due specie bentoniche svolgono il loro ciclo vitale (infaunale superficiale *Uvigerina peregrina* e infaunale intermedio *Melonis barleanum*). Questo lega molto di più la specie *M. barleanum* ai rapporti isotopici delle acque interstiziali rispetto a quelle delle masse d'acqua oceaniche soprastanti. Questa osservazione conferma i dati riportati in letteratura, secondo cui nel segnale del  $\delta^{18}\text{O}$  gli effetti metabolici medi sono pari a 0,0‰ per *Uvigerina peregrina* e -0,5‰ per *Melonis barleanum* (Schmiedl e Mackensen, 2006).

Anche questa curva isotopica può essere confrontata con i dati della precedente curva isotopica a bassa risoluzione per l'intervallo temporale del MIS 19 (Fig. 6.2) e la totalità della sezione (Fig. 6.3).

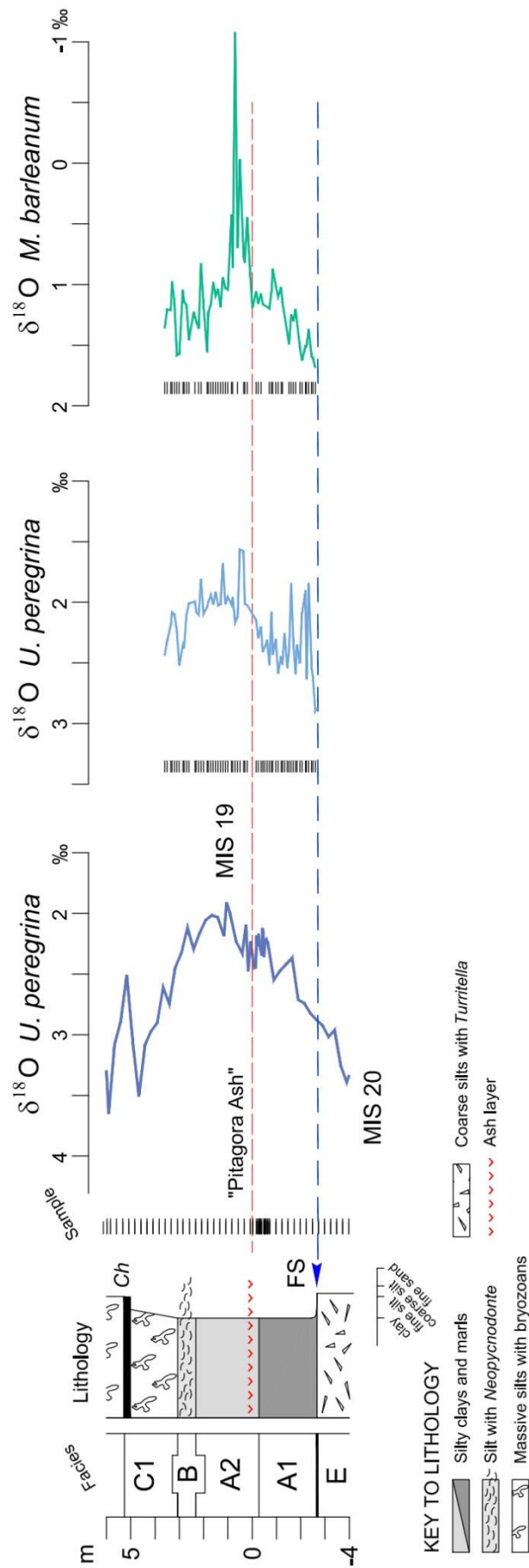


Figura 6.2 - Curve isotopiche di *U. peregrina* e *M. barleanum* ad alta risoluzione confrontate con la curva isotopica a minor risoluzione riguardante l'interglaciale 19.

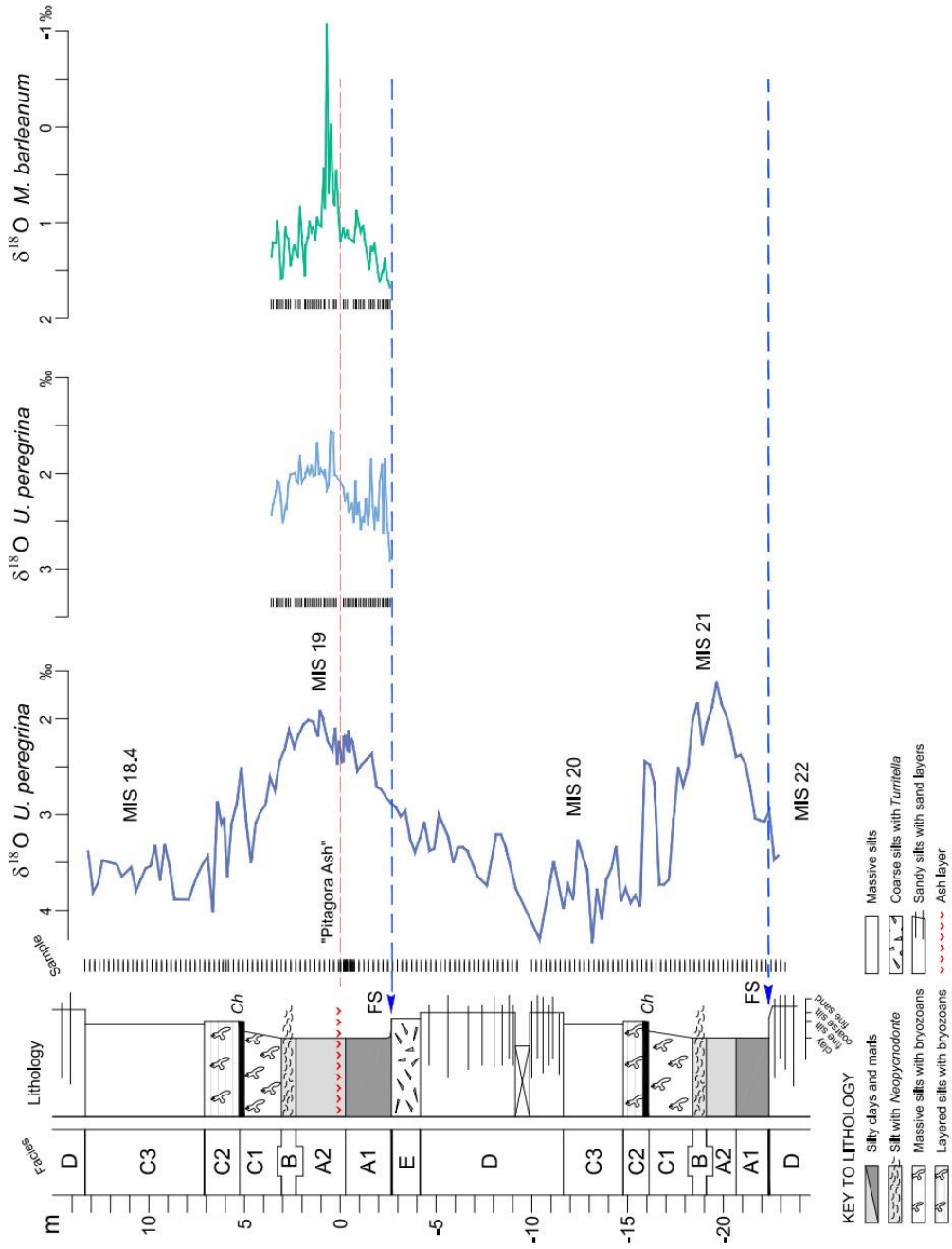


Figura 6.3 - Curve isotopiche di *U. peregrina* e *M. barleanum* ad alta risoluzione confrontate con la curva isotopica a minor risoluzione riguardante l'intera sezione di Valle di Manche.

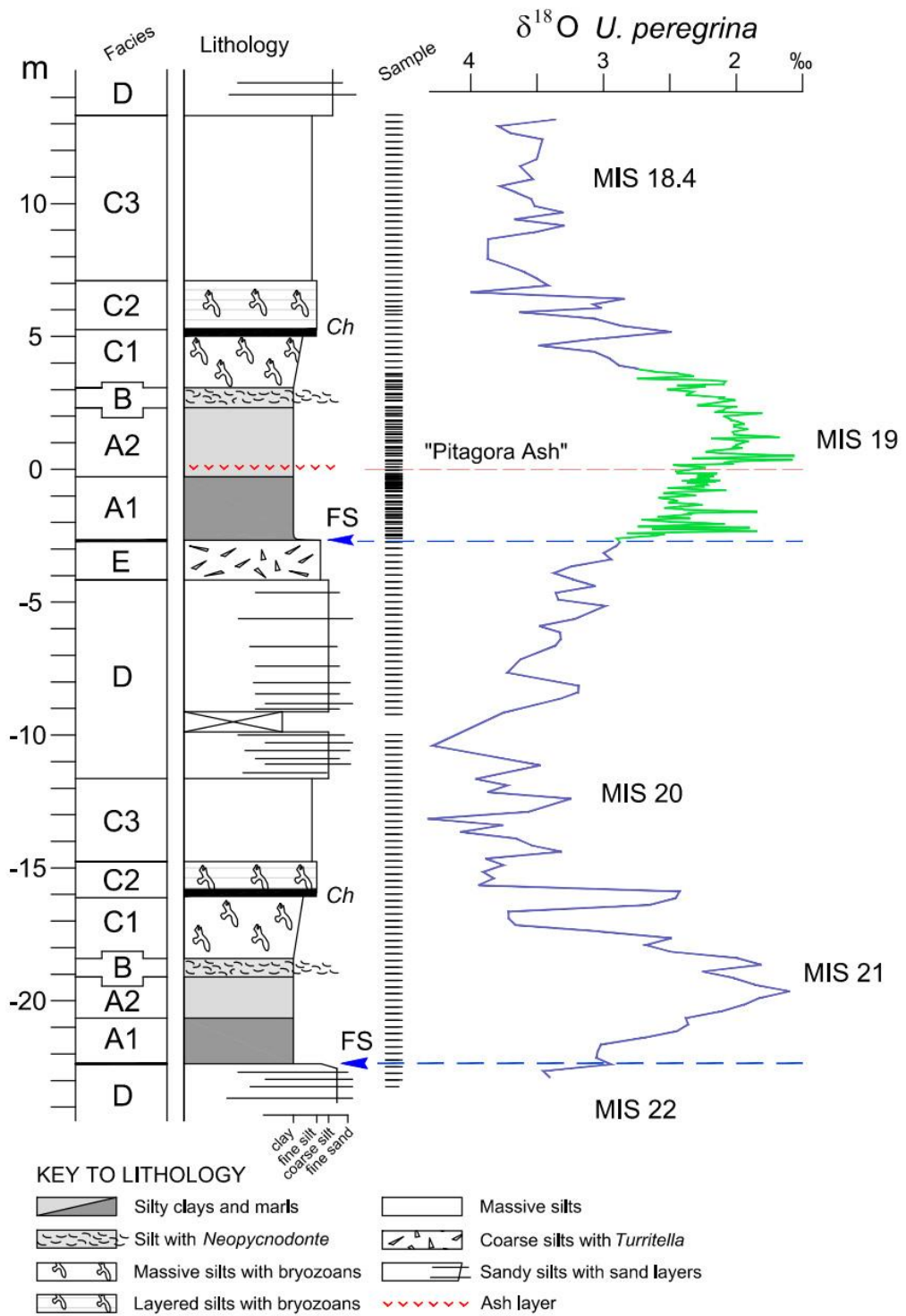


Figura 6.4- Nuova curva isotopica, ad alta risoluzione, costruita attraverso l'analisi di *U. peregrina* sulla sezione di Valle di Manche.

È da considerare tuttavia che all'interno dei dati ottenuti sono compresi alcuni dati difficilmente compatibili con i trend ottenuti; si tratta, probabilmente, di campioni di registrazioni anomale. In future analisi sarà importante tenere conto delle anomalie rilevate per valutare se queste corrispondono ad eventi sporadici locali che possono aver destabilizzato il rapporto tra isotopi leggeri e pesanti, e che possono essere rilevabili a questa risoluzione, oppure se si tratta di significative modificazioni nel trend della curva dell'ossigeno.

### **6.3 LE ANALISI DEL $\delta^{13}\text{C}$**

Per quanto riguarda i dati corrispondenti alla variabilità del carbonio, rilevato nelle due specie bentoniche, i dati ricevuti dallo spettrometro sono ancora in fase di interpretazione visto che questi necessitano di un'analisi dei risultati più approfondita. Questo a causa dei fattori che influenzano la registrazione degli isotopi del carbonio dato che questo record è condizionato, in larga parte, dall'andamento dell'attività fotosintetica all'interno della zona fotica (Shackleton, 1967) ma c'è anche da considerare un gran numero di altri fattori concomitanti che contribuiscono alla sua strutturazione e che definiscono l'assorbimento di isotopi di carbonio all'interno della colonna d'acqua e al fondo. Le maggiori problematiche sono presenti soprattutto in contesti marini marginali che risultano di interpretazione tutt'altro che semplice per via del maggiore condizionamento che può subire il carbonio da parte di eventi sporadici di *run-off* costiero. Sono comunque riportati nelle Tabelle 1,2,3 e 4 i dati ottenuti dalle analisi effettuate.



sample	wieght	profondità	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
<b>SM16</b>		m		
75	12u	3,75	2,44	-0,27
73	12u	3,65	2,32	-0,40
71	12u	3,5	2,19	-0,28
69	12u	3,45	2,09	-0,28
67	12u	3,35	2,10	-0,30
65	12u	3,25	2,24	-0,20
63	12u	3,15	2,52	0,03
61	12u	3	2,35	-0,17
59	12u	2,95	2,38	-0,01
57	12u	2,85	2,11	-0,24
55	12u	2,75	2,01	-0,23
53	12u	2,55	/	-0,17
51	12u	2,5	2,00	-0,36
49	12u	2,45	2,08	-0,25
47	12u	2,35	2,11	-0,30
45	12u	2,25	1,81	-0,47
43	12u	2,15	2,10	-0,47
41	12u	2	2,04	-0,42
39	12u	1,95	2,00	-0,38
37	12u	1,85	1,94	-0,57
35	12u	1,75	2,02	-0,55
33	13u	1,65	1,92	-0,78
31	12u	1,55	2,03	-0,52
29	12u	1,45	2,02	-0,57
27	12u	1,35	1,68	-0,72
25	12u	1,25	2,02	-0,72
23	12u	1,15	1,96	-0,58
21	12u	1	2,02	-0,93
19	12u	0,95	1,96	-0,65
17	12u	0,85	2,17	-0,85
15	12u	0,75	2,13	-1,00
13	13u	0,65	1,57	-0,98
11	12u	0,5	1,58	-0,82
9	12u	0,45	2,02	-0,93
7	12u	0,35	2,03	-1,02
5	12u	0,24	/	-1,13
3	13u	0,14	/	-1,06

Tabella 1 - Dati risultanti dalla specie *U. peregrina* riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  e il  $\delta^{13}\text{C}$  dei campioni positivi.

sample	wieght	profondità	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
SM16		m		
-1	12u	-0,02	2,15	-0,95
-3	12u	-0,1	2,30	-0,98
-5	12u	-0,22	2,20	-1,20
-7	12u	-0,29	2,41	-0,94
-9	12u	-0,37	2,37	-1,35
-11	12u	-0,47	2,31	-1,20
-13	12u	-0,56	2,52	-1,08
-15	12u	-0,65	2,08	-1,63
-17	12u	-0,7	2,43	-1,38
-19	13u	-0,83	2,31	-1,22
-21	12u	-0,92	2,59	-1,39
-23	12u	-1,05	2,45	-1,14
-25	12u	-1,1	2,51	-1,05
-27	12u	-1,19	2,26	-1,17
-29	12u	-1,25	2,54	-1,25
-31	13u	-1,3	/	-1,49
-33	13u	-1,37	2,40	-0,99
-35	12u	-1,46	1,85	-2,12
-37	12u	-1,55	2,34	-1,43
-39	12u	-1,64	2,59	-1,08
-41	12u	-1,7	2,35	-1,24
-43	13u	-1,82	2,51	-0,66
-45	13u	-1,91	2,09	-0,97
-47	13u	-2,05	1,91	-1,15
-49	12u	-2,09	2,64	-0,45
-51	13u	-2,18	1,85	-0,85
-53	10u	-2,3	2,54	-0,53
-55	12u	-2,36	2,63	-0,66
-57	12u	-2,45	2,90	-0,54
-59	13u	-2,54	/	-0,83

Tabella 2 - Dati risultanti dalla specie *U. peregrina* riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  e il  $\delta^{13}\text{C}$  dei campioni negativi.

sample	wieght	profondità	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$
<b>SM16</b>		m		
<b>75</b>	9m	3,75	no peak	
<b>73</b>	8m	3,65	1,37	-0,36
<b>71</b>	10m	3,5	1,22	-0,52
<b>69</b>	10m	3,45	0,98	-0,56
<b>67</b>	10m	3,35	1,15	-0,49
<b>65</b>	10m	3,25	1,59	-0,26
<b>63</b>	9m	3,15	1,58	-0,13
<b>61</b>	9m	3	1,05	-0,03
<b>59</b>	10m	2,95	1,15	-0,20
<b>57</b>	9m	2,85	1,17	-0,25
<b>55</b>	9m	2,75	1,46	-0,80
<b>53</b>	10m	2,55	1,23	-0,84
<b>51</b>	9m	2,5	1,27	-0,22
<b>49</b>	9m	2,45	1,31	-0,52
<b>47</b>	9m	2,35	1,37	-0,47
<b>45</b>	7m	2,25	0,83	-0,71
<b>43</b>	10m	2,15	1,16	-0,93
<b>41</b>	9m	2	1,56	-0,33
<b>39</b>	10m	1,95	1,56	-0,33
<b>37</b>	9m	1,85	1,17	-0,62
<b>35</b>	9m	1,75	0,99	-0,74
<b>33</b>	9m	1,65	1,10	-0,81
<b>31</b>	8m	1,55	1,04	-0,89
<b>29</b>	8m	1,45	1,19	-0,94
<b>27</b>	10m	1,35	0,95	-0,81
<b>25</b>	9m	1,25	1,03	-0,98
<b>23</b>	9m	1,15	1,05	-0,83
<b>21</b>	10m	1	0,43	-1,23
<b>19</b>	10m	0,95	0,87	-0,99
<b>17</b>	09m	0,85	-1,07	-2,45
<b>15</b>	08m	0,75	0,70	-1,41
<b>13</b>	10m	0,65	-0,03	-1,40
<b>11</b>	09m	0,5	0,78	-0,97
<b>9</b>	08m	0,45	0,83	-1,04
<b>7</b>	08m	0,35	0,45	-1,36
<b>5</b>	08m	0,24	0,90	-1,24
<b>3</b>	07m	0,14	1,20	-1,13

Tabella 3 - Dati risultanti dalla specie *M. barleanum* riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  e il  $\delta^{13}\text{C}$  dei campioni positivi.

sample	wieght	profondità	d18O	d13C
SM16		m		
-1	10m	-0,02	1,06	-1,05
-3	10m	-0,1	1,16	-1,13
-5	9m	-0,22	1,08	-1,35
-7	8m	-0,29	1,17	-1,41
-9	6m	-0,37	no peak	
-11	8m	-0,47	air (lid was leaking?)	
-13	7m	-0,56	1,20	-1,45
-15	10m	-0,65	1,06	-1,73
-17	9m	-0,7	0,88	-1,64
-19	10m	-0,83	1,02	-1,74
-21	9m	-0,92	1,11	-1,76
-23	6m	-1,05	1,03	-1,53
-25	7m	-1,1	1,14	-1,65
-27	6m	-1,19	air (lid was leaking?)	
-29	/	-1,25	/	/
-31	5m	-1,3	air (lid was leaking?)	
-33	7m	-1,37	1,50	-1,79
-35	6m	-1,46	1,25	-1,69
-37	8m	-1,55	1,31	-1,65
-39	9m	-1,64	1,21	-1,66
-41	10m	-1,7	air (lid was leaking?)	
-43	9m	-1,82	1,52	-1,10
-45	10m	-1,91	1,63	-1,30
-47	9m	-2,05	1,51	-1,30
-49	10m	-2,09	1,52	-1,10
-51	9m	-2,18	1,37	-1,09
-53	9m	-2,3	1,60	-1,04
-55	9m	-2,36	1,61	-1,41
-57	9m	-2,45	1,69	-1,26
-59	9m	-2,54	air (lid was leaking?)	

Tabella 4 - Dati risultanti dalla specie *M. barleanum* riguardanti il  $\delta^{18}O$  e il  $\delta^{13}C$  dei campioni negativi.

## 7. CONCLUSIONI

La sezione di Valle di Manche è stata investigata mediante l'uso di analisi isotopiche sui gusci di due foraminiferi bentonici, *U. peregrina* e *M. barleanum*, nell'intorno del limite Matuyama - Brunhes. Il record ottenuto, campionando questa fascia ad alta risoluzione, ha permesso una più approfondita caratterizzazione paleoclimatica e paleoceanografica di questo limite andando così ad affinare le conoscenze sulle dinamiche del Mediterraneo centrale durante la transizione tra Pleistocene inferiore e Pleistocene medio. I dati raccolti evidenziano un progressivo alleggerimento degli isotopi dell'ossigeno andando verso l'alto stratigrafico; i dati relativi alla specie *U. peregrina* sono correlabili con i precedenti studi che vanno ad integrare con una più approfondita osservazione della variabilità, la specie *M. barleanum* invece è risultata una specie che comporta un maggiore grado di complessità nella creazione di curve isotopiche dove sia chiaro il fattore glaciale limitante. È attualmente in corso l'interpretazione dei risultati delle analisi del carbonio che permetteranno di approfondire la documentazione relativa ai foraminiferi bentonici utilizzati per l'interpretazione della dinamica Pleistocenica.



## TABELLE

Prima di procedere con le analisi si è svolto un test di prova su pochi campioni, eseguiti attraverso lo spettrometro, in modo da stabilire quale numero di esemplari fosse sufficiente (visto che non è possibile pesare i campioni una volta terminata la fase di pulizia). Questo per avere un'indicazione sul numero di esemplari da frantumare durante la fase di pulizia, è risultato che per un'analisi è sufficiente un numero di 12 esemplari per *U. peregrina* e di 7 - 8 esemplari per *M. barleanum*. Questi numeri sono ovviamente variabili sulle dimensioni dei singoli esemplari. In base a questo le prime due tabelle (Tab. 5 e Tab. 6) vanno a mostrare, attraverso un codice colore, se gli esemplari raccolti nella fase di *picking* sono sufficienti per una sola analisi o se il campione è ripetibile.

I colori indicano: rosso per un numero di esemplari scarso; giallo se sufficienti per un'analisi ma non per una seconda; blu se ottimali per selezionare dei buoni esemplari con cui fare un'analisi; nero se il numero di esemplari raccolti è ottimale anche per più analisi. Inoltre, in queste due tabelle viene indicato il peso dei foraminiferi utilizzati come test; in blu è indicato il peso degli esemplari di *M. barleanum* ed in rosso il peso degli esemplari di *U. peregrina*; tra parentesi il numero di esemplari pesati.

Le tabelle seguenti si riferiscono invece alla fase di pulizia dei campioni successiva alla fase di *picking*, in particolare alla frantumazione, andando ad indicare il numero effettivo di esemplari fratturati per campione e per specie. Le Tabelle 7 e 8 fanno riferimento alla fratturazione degli esemplari di *U. peregrina* mentre le Tabelle 9 e 10 fanno riferimento agli esemplari di *M. barleanum*. A lato delle tabelle si sono aggiunte alcune annotazioni osservate allo stereoscopio durante la fase di pulizia.

SM16	profondità m	picking		peso
		<i>U. peregrina</i>	<i>M. barleanum</i>	mg
3	0,14	30	13	
5	0,24	30	11	
7	0,35	30	10	
9	0,45	30	11	
11	0,5	30	14	
13	0,65	20	10	(10) 0,473
15	0,75	30	17	
17	0,85	24	10	(3) 0,041
19	0,95	30	10	
21	1	29	10	
23	1,15	27	13	
25	1,25	23	11	
27	1,35	32	13	
29	1,45	29	10	
31	1,55	24	11	
33	1,65	24	10	
35	1,75	24	10	
37	1,85	24	10	
39	1,95	30	14	
41	2	23	17	
43	2,15	21	11	
45	2,25	20	7	
47	2,35	27	13	
49	2,45	20	11	
51	2,5	23	9	
53	2,55	23	16	
55	2,75	29	18	
57	2,85	30	14	
59	2,95	27	19	
61	3	27	14	
63	3,15	20	13	
65	3,25	19	11	
67	3,35	25	15	
69	3,45	24	10	
71	3,5	29	15	
73	3,65	20	11	
75	3,75	30	17	

Tabella 5 - Sono indicati gli esemplari ottenuti dalla fase di picking sui campioni positivi suddivisi a seconda della specie e per campione.



SM16	profondità m	picking		peso
		<i>U. peregrina</i>	<i>M. barleanum</i>	mg
-1	-0,02	20	10	
-3	-0,1	23	12	
-5	-0,22	20	10	
-7	-0,29	23	8	
-9	-0,37	29	6	
-11	-0,47	25	11	
-13	-0,56	26	7	
-15	-0,65	24	11	
-17	-0,7	26	9	
-19	-0,83	22	12	
-21	-0,92	35	9	
-23	-1,05	33	6	(10) 0,316
-25	-1,1	25	7	
-27	-1,19	15	6	
-29	-1,25	15	/	
-31	-1,3	20	5	
-33	-1,37	30	7	
-35	-1,46	14	6	
-37	-1,55	17	8	
-39	-1,64	13	12	
-41	-1,7	18	13	
-43	-1,82	24	10	
-45	-1,91	15	15	
-47	-2,05	15	11	
-49	-2,09	15	11	
-51	-2,18	15	11	
-53	-2,3	10	16	
-55	-2,36	14	20	
-57	-2,45	20	17	(10) 0,455
-59	-2,54	20	24	

Tabella 6 - Sono indicati gli esemplari ottenuti dalla fase di picking sui campioni negativi suddivisi a seconda della specie e per campione.

SM16	frantumazione	
	<i>U. peregrina</i>	note
3	13	molta materia organica
5	12	
7	12	
9	12	
11	12	
13	13	presente pirite
15	12	
17	12	
19	12	
21	12	
23	12	
25	12	
27	12	
29	12	
31	12	
33	13	esemplari piccoli
35	12	
37	12	
39	12	
41	12	
43	12	
45	12	
47	12	
49	12	
51	12	
53	12	
55	12	
57	12	
59	12	
61	12	
63	12	
65	12	
67	12	
69	12	
71	12	
73	12	
75	12	

Tabella 7 - Sono indicati gli esemplari frantumati dei campioni positivi di *U. peregrina* suddivisi a seconda del campione. Note a lato.

SM16	frantumazione	
	<i>U. peregrina</i>	note
-1	12	
-3	12	
-5	12	
-7	12	
-9	12	
-11	12	
-13	12	
-15	12	
-17	12	
-19	13	molta materia organica
-21	12	
-23	12	
-25	12	
-27	12	un esemplare con molta materia organica
-29	12	
-31	13	abbondante pirite
-33	13	esemplari piccoli
-35	12	presente pirite
-37	12	
-39	12	
-41	12	presente pirite
-43	13	esemplari piccoli
-45	13	esemplari piccoli
-47	13	presente pirite
-49	12	
-51	13	esemplari piccoli
-53	10	usati tutti gli esemplari disponibili
-55	12	presente pirite
-57	12	
-59	13	esemplari piccoli

Tabella 8 - Sono indicati gli esemplari frantumati dei campioni negativi di *U. peregrina* suddivisi a seconda del campione. Note a lato.

SM16	frantumazione	
	<i>M. barleanum</i>	note
3	7	
5	8	esemplari piccoli
7	8	presente pirite
9	8	presente pirite
11	9	esemplari decisamente piccoli
13	10	esemplari piccoli e presenza di pirite
15	8	probabile presenza materia organica
17	9	presente pirite
19	10	esemplari decisamente piccoli
21	10	esemplari piccoli e presenza di pirite
23	9	esemplari piccoli
25	9	esemplari piccoli
27	10	esemplari piccoli
29	8	
31	8	
33	9	alcuni esemplari piccoli
35	9	probabile presenza materia organica
37	9	esemplari piccoli
39	10	esemplari piccoli
41	9	
43	10	alcuni esemplari piccoli
45	7	
47	9	
49	9	
51	9	
53	10	esemplari piccoli
55	9	
57	9	
59	10	esemplari piccoli
61	9	
63	9	
65	10	esemplari piccoli
67	10	esemplari piccoli
69	10	esemplari piccoli
71	10	esemplari piccoli
73	8	
75	9	

Tabella 9 - Sono indicati gli esemplari frantumati dei campioni positivi di *M. barleanum* suddivisi a seconda del campione. Note a lato.

SM16	frantumazione	
	<i>M. barleanum</i>	note
-1	10	probabile presenza materia organica
-3	10	esemplari piccoli
-5	9	
-7	8	esemplari decisamente piccoli
-9	6	esemplari decisamente piccoli e probabile presenza materia organica
-11	8	
-13	7	presente pirite
-15	10	esemplari piccoli
-17	9	presente materia organica
-19	10	presente materia organica
-21	9	esemplari piccoli
-23	6	esemplari piccoli
-25	7	esemplari piccoli
-27	6	esemplari piccoli
-29	/	/
-31	5	esemplari piccoli
-33	7	esemplari piccoli
-35	6	esemplari piccoli
-37	8	esemplari piccoli e presenza di pirite
-39	9	presente pirite
-41	10	
-43	9	
-45	10	esemplari piccoli
-47	9	
-49	10	
-51	9	
-53	9	
-55	9	
-57	9	
-59	9	

Tabella 10 - Sono indicati gli esemplari frantumati dei campioni negativi di *M. barleanum* suddivisi a seconda del campione. Note a lato.



## **RINGRAZIAMENTI**

Un sincero ringraziamento al mio relatore, il Dott. Luca Capraro, per avermi dato la possibilità di partecipare a questo progetto e alla Dott.ssa Patrizia Ferretti per avermi seguito durante la stesura di questo lavoro di tesi.

Ringrazio il Dott. Nereo Preto per avermi aiutato nella fase finale di questa tesi elaborando a tempo record i miei dati, in collaborazione con la Dott.ssa Claudia Agnini.

Un ringraziamento va anche a tutto il personale tecnico dell'Università di Padova, in particolare al Dott. Lorenzo Franceschin e alla Dott.ssa Carlotta Betto, per il supporto nello svolgere il lavoro all'interno dei laboratori universitari.

Desidero ringraziare inoltre la Dott.ssa Patrizia Macrì che, assieme al Dott. Daniele Scarponi, mi hanno sopportato per un'intera settimana di campionatura in Calabria; un ringraziamento sincero anche a tutta la famiglia del Dott. Scarponi per l'ospitalità dimostrata in quel di Bologna.

Ringrazio anche Giulia per l'aiuto nell'interpretazione delle procedure di elaborazione dei dati; assieme a lei ringrazio i miei compagni di tesi di questi ultimi mesi: Elisa per le e-mail, i preziosi consigli e le giornate in compagnia passate allo stereoscopio; ed Enrico per i messaggi vocali, gli scambi di opinione avvenuti in questi mesi impregnati di ansia, senza considerare le ore passate in laboratorio con poco tempo e troppi campioni.

Questa tesi di laurea rappresenta per me una tappa importante di un lungo cammino, quindi desidero ringraziare in queste pagine chi, anche se non prendendone attivamente parte, ha comunque fortemente contribuito affinché riuscissi ad arrivare a questo traguardo.

Ringrazio i miei amici e compagni di corso Andrea, Enrico, Matteo e Nicolò (ormai team collaudato) per aver compiuto il miracolo, rendendo la città di Padova un luogo che forse, in fondo, un po' mi mancherà.

Ringrazio Masseo, amico da sempre, nonostante le distanze, con cui ho condiviso il peso dello zaino e molto altro ancora. Ringrazio Eric, Michele, Erika e Davide per le serate memorabili e per tutte quelle future.

Alla fine tuttavia devo ringraziare soprattutto la mia famiglia per dove sono oggi: le mie sorelle, senza di loro le mie giornate sarebbero sicuramente più monotone, sembrano ragazze con mille difetti ma, ad ognuno di essi, corrispondono mille qualità inaspettate. Ringrazio i miei genitori per come mi hanno tirato su, con un carattere da orso ma che (dicono in giro), in fondo, sembro anche simpatico; li ringrazio per avermi incoraggiato e sostenuto nelle mie scelte, per avermi insegnato che niente è veramente impossibile se si vuole fare davvero, trasmettendomi così il valore della parola "impegno".

A tutti voi, un grazie sincero.

Per ultima, ma solo per farle venire l'ansia, ringrazio la mia Marilena che in questi lunghi (eterni) anni di università mi ha supportato, sopportato, per avermi tenuto in piedi ogni volta che non c'è la facevo da solo, per averci creduto anche quando non ci credevo più nemmeno io; per questo e per tutto dei ringraziamenti sono ben poco. Grazie per essere stata sempre al mio fianco in ogni momento, grazie perché scegli ogni giorno di camminare, con me, su questo sentiero.



## BIBLIOGRAFIA

- ALTENBACH, A., SARNTHEIN, M., 1989. *Productivity record in benthic foraminifera*. In: Bergher, W. H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (eds) *Productivity in the ocean: present and past*, Danelm Konferenzen, Chichester. Wiley and Sons Ltd., Bath, pp. 255-269.
- BROECKER, W.S., PENG, T.H., 1982. *Tracers in the sea*. Eldigio Press, New York.
- CAPRARO, L., ASIOLI, A., BACKMAN, J., BERTOLDI, R., CHANNEL, J.E.T., MASSARI, F., RIO, D., 2005. *Climatic patterns revealed by pollen and oxygen isotope records across the Brunhes-Matuyama boundary in the central Mediterranean (Southern Italy)*. Geological Society, London, Special Publications 247, pp. 159-182.
- CAPRARO, L., MACRÍ, P., SCARPONI, D., RIO, D., 2015. *The Lower to Middle Pleistocene Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy): state of the art and current advances*. Quaternary International 383, pp. 36-46.
- CAPRARO, L., FERRETTI, P., MACRÍ, P., SCARPONI, D., TATEO, F., FORNACIARI, E., BELLINI, G., DALAN, G., 2016. *The Valle di Manche section (Calabria, Southern Italy): a high resolution record of the Early-Middle Pleistocene transition (MIS 21-MIS 19) in the Central Mediterranean* (submitted).
- 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.

- CLARK, P.U., ARCHER, D., POLLARD, D., BLUM, J.D., RIAL, J.A., BROVKIN, V., MIX, A.C., PISIASG, N.G., ROYET, M., 2006. *The Middle Pleistocene Transition: characteristics, mechanisms, and implications for long-term changes in atmospheric pCO<sub>2</sub>*. Quaternary Science Reviews 25, pp. 3150-3184.
- 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.
- COPLEN, T.B., 1995. *New IUPAC guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data*. J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. 100, pp. 285.
- CORLISS, B.H., MARTINSON, D.G., KEFFER, T., 1986. *Late Quaternary deep-ocean circulation*. Geol. Soc. Am., Bull. 97, pp. 1106-1121.
- CORLISS, B.H., 1991. *Morphology and microhabitat preferences of benthic foraminifera from the northeast Atlantic Ocean*. Marine Micropal. 17: pp. 195-236.
- 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.
- 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.
- DI GRANDE, A., 1967. *Sezione-tipo della Molassa di San Mauro (Calabriano) nel Bacino crotonese*. Riv. It. Paleont. Stratigr., Mem., 13, pp. 199-271.

- EDERFIELD, H., FERRETTI, P., GREAVES, M., CROWHURST, S., MCCAIVE, I.N., HODELL, D., PIOTROWSKI, A.M., 2012. *Evolution of Ocean Temperature and Ice Volume Through the Mid-Pleistocene Climate Transition*. *Science* 337, pp.704.
- EMILIANI, C., 1955. *Pleistocene temperatures*. *Journal of Geology* 63, pp. 538-578.
- 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.
- 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.
- GROSSMAN, E.L., KU, T.L., 1986. *Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects*. *Chem. Geol.*, 59, pp. 59–74.
- HEAD, M.J., GIBBARD, P.L., 2005. *Early–Middle Pleistocene transitions: an overview and recommendation for the defining boundary*. Geological Society, London, Special Publications 247.
- HEAD, M.J., PILLANS, B., FARQUHAR, S., 2008. *The Early-Middle Pleistocene Transition: characterization and proposed guide for the defining boundary*. *Episodes* 31, pp. 255-259.

- HEMLEBEN, C., SPINDLER, M., ANDERSON, O.R., 1989. *Modern Planktonic Foraminifera*. Springer-Verlag, New York, pp. 10, 15, 23.
- HORIBE, Y., OBA, T., 1972. *Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems*. *Fossils*, 23/24, pp. 69-79.
- KROOPNICK, P., WEISS, R.F., CRAIG, H., 1972. *Total CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C, dissolved oxygen - <sup>18</sup>O at GEOSECS II in the north Atlantic*. *Earth and Planetary Science Letters* 16, pp. 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).
- MASSARI, F., CAPRARO, L., RIO, D., 2007. *Climatic modulation of timing of systems tract development with respect to sea level changes (Middle Pleistocene of Crotona, Calabria, Southern Italy)*. *Journal of Sedimentary Research* 77, pp. 461-468.
- MASSARI, F., RIO, D. et al. 2002. *Interplay between tectonics and glacio-eustasy: Pleistocene succession of Crotona Basin, Calabria (Southern Italy)*. *Geological Society of America Bulletin* 114, pp. 1183-1209.
- MELIÈRES, M.A., MARÉCHAL, C., 2010. *Climate Change: Past, Present and Future*, pp. 50.
- RICHMOND, G.M., 1996. *The INQUA-approved provisional Lower-Middle Pleistocene boundary*. In: TURNER, C. (Ed.), *The Early-Middle Pleistocene in Europe*. Balkema, Rotterdam, pp. 319-326.
- 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., CHANNEL, J.E.T., MASSARI, F., POLI, M.S., SGAVETTI, M., D'ALESSANDRO, A., PROSSER, G., 1996. *Reading Pleistocene eustasy in a tectonically active siliciclastic shelf setting (Crotone peninsula, Southern Italy)*. *Geology* 24, pp. 743-746.
- RODA, C., 1964. *Distribuzione e facies dei sedimenti Neogenici del Bacino Crotonese*. *Geol. Romana* 3, pp. 319-366.
- 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.
- SCARPONI, D., HUNTLEY, W.H., CAPRARO, L., RAFFI, S., 2014. *Stratigraphic paleoecology of the Valle di Manche section (Crotone Basin, Italy): A candidate GSSP of the Middle Pleistocene*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 402, pp. 30–43.
- SCHMIEDL, G., MACKENSEN, A., 2006. *Multispecies stable isotopes of benthic foraminifers reveal past changes of organic matter decomposition and deepwater oxygenation in the Arabian Sea*. *Paleoceanography*, 21.
- SHAKLETON, N.J., 1967. *Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed*. *Nature* 215, pp. 15-17.
- SHAKLETON, N.J., 1974. *Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean during the last glacial*. *Colloques Internationaux du C.N.R.S.* 219, pp. 203–209.
- SHAKLETON, N.J., OPDYKE, N.D., 1976. *Oxygen-isotope and paleomagnetic stratigraphy of Pacific Core V28-239, late Pliocene to latest Pleistocene*. *Memoirs of the Geological Society of America* 145, pp. 449-464.
- SHEEPERS, P.J.J., 1994. *Tectonic rotations in the Tyrrhenian arc system during the Quaternary and Late Tertiary*. *Geol. Ultraiectina* pp. 112, 350.

- SIMON, Q., BOURLÈS, D.L., BASSINOT, F., NOMADE, S., MARINO, M., CIARANFI, N., GIRONE, A., MAIORANO, P., THOUVENY, N., CHOY, S., DEWILDE, F., SCAO, V., ISGUDER, G., BLAMART, D., ASTER TEAM, 2017. *Authigenic  $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$  ratio signature of the Matuyama–Brunhes boundary in the Montalbano Jonico marine succession*. *Earth and Planetary Science Letters* 460, pp. 255-267.
- SWART, P.K., 1983. *Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a review*. *Earth-Science Reviews* 19, pp. 51-80.
- UREY, H., 1948. *Oxygen Isotopes in Nature and in the Laboratory*. Science, New Series, Vol. 108, No. 2810, pp. 489-496.
- VAN DIJK, J.P., 1992. *Late Neogene fore-arc basin evolution in the Calabrian Arc (Central Mediterranean); tectonic sequence stratigraphy and dynamic geohistory. With special reference to the geology of Central Calabria*. *Geol. Ultraiectina* 92, pp. 288.
- VAN DIJK, J.P., 1994. *Late Neogene kinematics of intra-arc oblique shear zone: The Petilia-Rizzuto Fault zone (Calabrian Arc, Central Mediterranean)*. *Tectonics* 13 (5), pp. 1201-1230.
- VAN DIJK, J.P., OKKES, M., 1991. *Neogene tectonostratigraphy and kinematics of Calabrian basin; implications for the geodynamics of the Central Mediterranean*. *Tectonophysics* 196, pp. 23-60.
- VAN DIJK, J.P., SHEEPERS, P.J.J., 1995. *Neotectonic rotations in the Calabrian Arc; implications for a Pliocene-Recent geodynamic scenario for the Central Mediterranean*. *Earth Science Reviews* 39, pp. 207-246.
- VERGNAUD - GRAZZINI, C., RYAN, W.B.F., CITA, M.B., 1977. *Stable isotope fractionation, climate change and episodic stagnation in the Eastern Mediterranean during the Late Quaternary*. *Mar. Micropal.* 2, pp. 353-370.