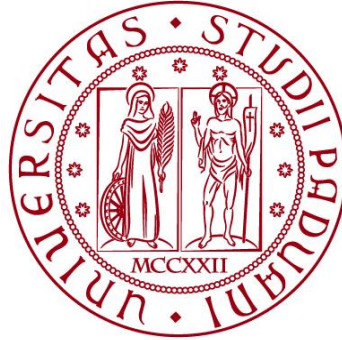


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI BIOLOGIA

Corso di Laurea magistrale in Scienze della Natura



TESI DI LAUREA

Stratigrafia isotopica bentonica della sezione di Monte San Nicola (Sicilia), Unit-Stratotype del Gelasiano (Pleistocene Inferiore)

Relatore: Prof. Luca Capraro
Dipartimento di Geoscienze

Correlatrice: Prof.ssa Patrizia Ferretti
Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica
(Università Cà Foscari Venezia)

Correlatrice: Dott.ssa Elena Zanola
Dipartimento di Geoscienze

Laureanda: Laura Michieletto

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

INDICE

1 - INTRODUZIONE

2 - INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO

- 2.1 ASSETTO GEOLOGICO
- 2.2 LA SUCCESSIONE DI MONTE SAN NICOLA

3 - IL PLEISTOCENE

- 3.1 ASTROCRONOLOGIA
- 3.2 CENNI SULLA CIRCOLAZIONE NEL MEDITERRANEO
- 3.3 IL SAPROPEL

4 - I FORAMINIFERI

- 4.1 MORFOLOGIA DEL GUSCIO
- 4.2 BIOLOGIA
- 4.3 FORAMINIFERI BENTONICI
- 4.4 *Uvigerina peregrina*
- 4.5 ISOTOPI NEI FORAMINIFERI

5 - ISOTOPI STABILI

- 5.1 ISOTOPI STABILI DELL'OSSIGENO
- 5.2 ISOTOPI DELL'OSSIGENO COME PROXY PALEOCLIMATICI
- 5.3 STRATIGRAFIA ISOTOPICA

6 - MATERIALI E METODI

- 6.1 PICKING
- 6.2 PREPARAZIONE PER L'ANALISI ISOTOPICA
- 6.3 LO SPETTROMETRO DI MASSA
 - o 6.3.1 INTRODUZIONE
 - o 6.3.2. ANALISI

7 - ANALISI DEI RISULTATI

8 - CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

1 – INTRODUZIONE

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato indagare dal punto di vista paleoclimatico un intervallo della scala del tempo geologico oggi di grande attualità. Si tratta del Piano Gelasiano, che segna l'inizio dell'Epoca Pleistocenica e del Periodo Quaternario. Solo recentemente (2009), il Gelasiano è stato inserito all'interno del Pleistocene, mentre esso precedentemente costituiva l'unità sommitale del Pliocene. La rinnovata importanza del Gelasiano sta spingendo molti ricercatori a svolgere su questo intervallo molteplici studi.

In questo elaborato sono stati analizzati 257 campioni prelevati da una nuova sezione nell'area tipo di Monte San Nicola (Sicilia sudorientale), che geologicamente appartiene al bacino neogenico di Caltanissetta. Questa sezione offre un record quasi indisturbato che comprende l'intero piano Gelasiano. Per ogni campione sono stati prelevati esemplari del foraminifero bentonico infaunale *Uvigerina peregrina*; in 124 campioni, inoltre, sono stati prelevati esemplari di *Cibicidoides paschiderma* che, però, non sono stati analizzati in questa tesi.

Le analisi della composizione isotopica dei gusci sono state effettuate con lo spettrometro di massa del Dipartimento di Geoscienze. Grazie a questo studio è stato possibile ricavare informazioni di tipo paleoclimatico e paleoceanografico entro l'intervallo di interesse.

Il nostro studio offre quindi un panorama generale sull'andamento del $\delta^{18}\text{O}$ fra ca. 2.7 e 1.7 Ma. Malgrado l'ottima correlazione della curva ricostruita con lo standard oceanico, alcuni intervalli hanno fornito dati ambigui, che richiederanno ulteriori analisi di conferma.

2 - INQUADRAMENTO CRONOSTRATIGRAFICO

Nel 2009 la IUGS (International Union on Geological Science) ha fatto spostare la base del Pleistocene e del Quaternario, precedentemente fatte corrispondere al piano del Calabriano, all'inizio del piano del Gelasiano (2.588 Ma; Rio *et al.*, 1994; 1998). Quest'ultimo assume quindi un'importanza fondamentale segnando l'inizio di un'epoca che di un periodo.

Nel 1998, il confine tra il Piacenziano e il Gelasiano venne collocato alla base dell'unità marnosa che sovrasta un prominente strato laminato chiamato "Nicola bed" (Rio *et al.*, 1998).

La sezione di Monte San Nicola, in particolare, offre un record stratigrafico indisturbato e ben preservato che si estende in maniera continua dalla parte superiore del Piacenziano, fino alla base del Calabriano e contiene, quindi, tutto il Gelasiano (Capraro *et al.*, 2022). Nonostante ciò, la documentazione di questa sezione resta incompleta e necessita di ulteriori studi di approfondimento.

2.1 - COLLOCAMENTO DAL PUNTO DI VISTA GEOLOGICO

L'area di studio, denominata Monte San Nicola, è situata nella parte sud-est del bacino sedimentario di Caltanissetta, all'incirca a 6 km di distanza dalla costa e a 10 km di distanza dall'abitato di Gela, in Sicilia (Figura 2.1).

La struttura del bacino di Caltanissetta, risalente al tardo Neogene, confina a ovest con il fronte della Catena Magrebio-Appenninica e a est con l'Avampiede Ibleo (Catalano *et al.*, 2013; Lentini e Carbon, 2014). Consiste in un singolo fronte al cui interno sono contenute una serie di pieghe che si stringono continuamente (Lickorish *et al.*, 1999) andando a costituire la parte centrale del "Gela Nappe" (Beneo, 1958; Ogniben, 1969). Quest'ultimo include un eterogeneo assortimento di unità sedimentarie che vanno da "Argille scagliose" Cretaceo-Eoceniche (Ogniben, 1969) al "Numidian Flysch" di Serravallian-Tortonian (*Auctorum*, Gasparo Morticelli *et al.*, 2015; Pinter *et al.*, 2016, 2018).

A seguito di complessi movimenti di traslazioni compressive e rotazionali, avvenuti all'interno del bacino di Caltanissetta, si formarono diversi bacini secondari detti "a cavalcioni" (Ogniben, 1969; Catalano *et al.*, 1977; Grasso *et al.*, 1987; Lentini *et al.*, 1991; Vitale, 1996; Lickorish *et al.*, 1999; Ghisetti *et al.*, 2009; Gasparo Morticelli *et al.*, 2015).

La successione dal Pliocene al Pleistocene è caratterizzata da un trend regressivo (shallowing-upward), come dimostrato dall'aumento nel contenuto terrigeno nei sedimenti emipelagici di mare aperto.

I sedimenti Pliocenici e Pleistocenici di mare aperto, situati a Monte San Nicola, appartengono alle formazioni "Trubi" e "Monte Narbone".

La formazione Trubi (Zanclean-Piacenzian p.p.; Cita e Gartner, 1973; Rio *et al.*, 1984; Castradori *et al.*, 1998) raggiunge uno spessore di circa 40 m.

- È costituita da una fitta successione di calcari marnosi biancastri e marne grigio/beige, prive di macrofossili, che furono deposte a una profondità stimata di 800-1000m e testimoniano la brusca ripresa della sedimentazione marina profonda dopo la crisi di salinità del Messiniano (Bonaduce e Sprovieri, 1984; De Visser *et al.*, 1989).

La transizione ai fanghi della formazione di Monte Narbone (Piacenzian p.p.-Calabrian p.p.; Rio *et al.*, 1984; Di Stefano *et al.*, 1993; Caruso, 2004), che qui raggiunge uno spessore di circa 125 m (Rio *et al.*, 1994), è rapida ma graduale. Il turnover, dal punto di vista litologico, è associato ad un'improvvisa intensificazione dell'apporto terrigeno, come viene enfatizzato dall'evidente cambiamento di colorazione dei sedimenti a un blu scuro, e a una diminuzione nel contenuto roccioso (Capraro *et al.*, 2022). Questa transizione viene completata con la ricomparsa degli strati di sapropel che non sono presenti nella formazione Trubi (Capraro *et al.*, 2022).

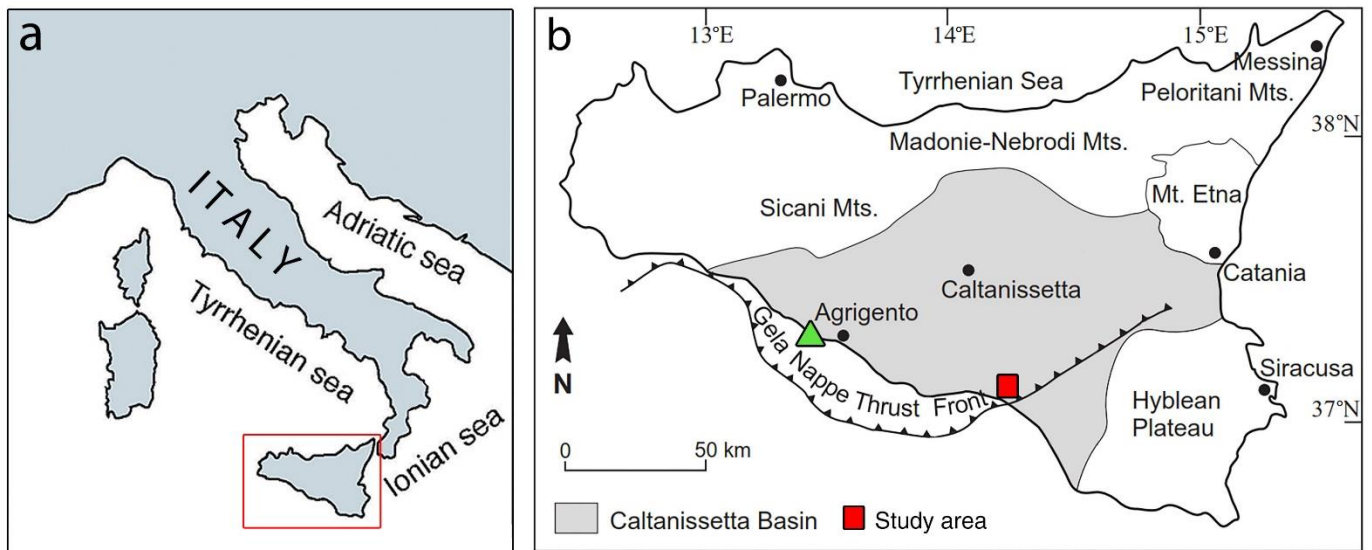


Figura 2.1 - Posizione dell'area di studio nel contesto centro-mediterraneo (a) e con riferimento al Bacino di Caltanissetta (b).

2.2 - LA SUCCESSIONE DI MONTE SAN NICOLA

La sezione affiora nei calanchi, sul versante meridionale di Monte San Nicola nella provincia di Caltanissetta in Sicilia (Rio *et al.*, 1998) (Figura 2.2). Il rilievo del Monte San Nicola raggiunge un'altitudine di circa 260m s.l.m. Si presenta con una forma asimmetrica in quanto i suoi versanti settentrionali sono dolci e ricoperti da vegetazione, mentre la fiancata meridionale mette a nudo la successione dell'intero Gelasiano (Capraro *et al.*, 2022) (Figura 2.3).

La sezione si raggiunge comodamente dalla Strada Provinciale (SP) 8, che collega gli abitati di Gela e Butera, e che offre un panorama completo sui calanchi di Monte San Nicola. Di lì, un sentiero accidentato, che si propaga verso sud, porta a una piccola fattoria deserta dalla quale, attraversato un piccolo prato, si arriva alla parte più alta della successione in circa 15 min di camminata (Rio *et al.*, 1998; Capraro *et al.*, 2022). Dall'area della fattoria, è possibile notare due cose: la ciclicità della sedimentazione, nella parte più bassa della formazione Monte Narbone, e l'incremento del contenuto terrigeno, nella sezione, dal basso verso l'alto (Capraro *et al.*, 2022).

La sezione è stata descritta per la prima volta da Spaak (1983) il quale ne studiò i foraminiferi planctonici. Successivamente, tra i primi studi che furono fatti, ricordiamo Bonaduce e Sprovieri (1984) (ostracodi), Driever (1988) (nanofossili calcarei), Channel et al. (1992) (paleoclimatologia e biomagnetostratigrafia).

Probabilmente a causa di movimenti tettonici, nell'area di Monte San Nicola si è conservata solo la porzione più alta della formazione Trubi. Qui, come in altri luoghi corrispondenti (ad esempio le sezioni di Capo Rossello e Punta Piccola) la formazione Monte Narbone può essere facilmente suddivisa in due unità litologiche principali:

- MN1 è l'unità più in basso ed è caratterizzata da una colorazione più chiara (varia tra il bianco/grigio e il nocciola). Include una ben definita serie di sottili distici sedimentari i quali vanno a formare una evidente alternanza tra strati più scuri e strati più chiari (Capraro *et al.*, 2022).

Nella parte più bassa di questa unità, sono chiaramente visibili i cluster O e A del MPRS (Mediterranean Precession-related Sapropels) (Verhallen, 1987; Zijderveld *et al.*, 1991). È stato dimostrato che il record dei sapropel, del cluster O e A, ricostruito a Monte San Nicola, si correla direttamente con quello documentato nella sezione di Punta Piccola e con le altre sezioni del Mediterraneo (Hilgen, 1991a, b).

Il "Nicola bed" (MIS 103), marker litologico del GSSP del Gelasiano, è il sapropel più in alto del cluster A. Appena poco più sopra, un intervallo a bande grigie segna la stratigrafia del MIS 100- MIS 96 studiata da Becker *et al.* (2005) che, a sua volta, sta sotto agli strati di sapropel del cluster B (Verhallen, 1987; Zijderveld *et al.*, 1991).

- MN2 è l'unità più in alto. Mostra un aspetto più omogeneo, con tonalità di colore più spente e più scure.

A distanza, sono visibili deboli intercalazioni rosso-bruno che corrispondono a strati laminati di sapropel.

La successione è infine chiusa da un pacchetto di 10/15m di calcareniti ricche in fossili marini che appartiene alla formazione Auctorum (Calabriano) di Agrigento, il quale testimonia la regressione finale prima

dell'innalzamento regionale (Motta, 1957; Ruggieri e Greco, 1966; Lickorish *et al.*, 1999).

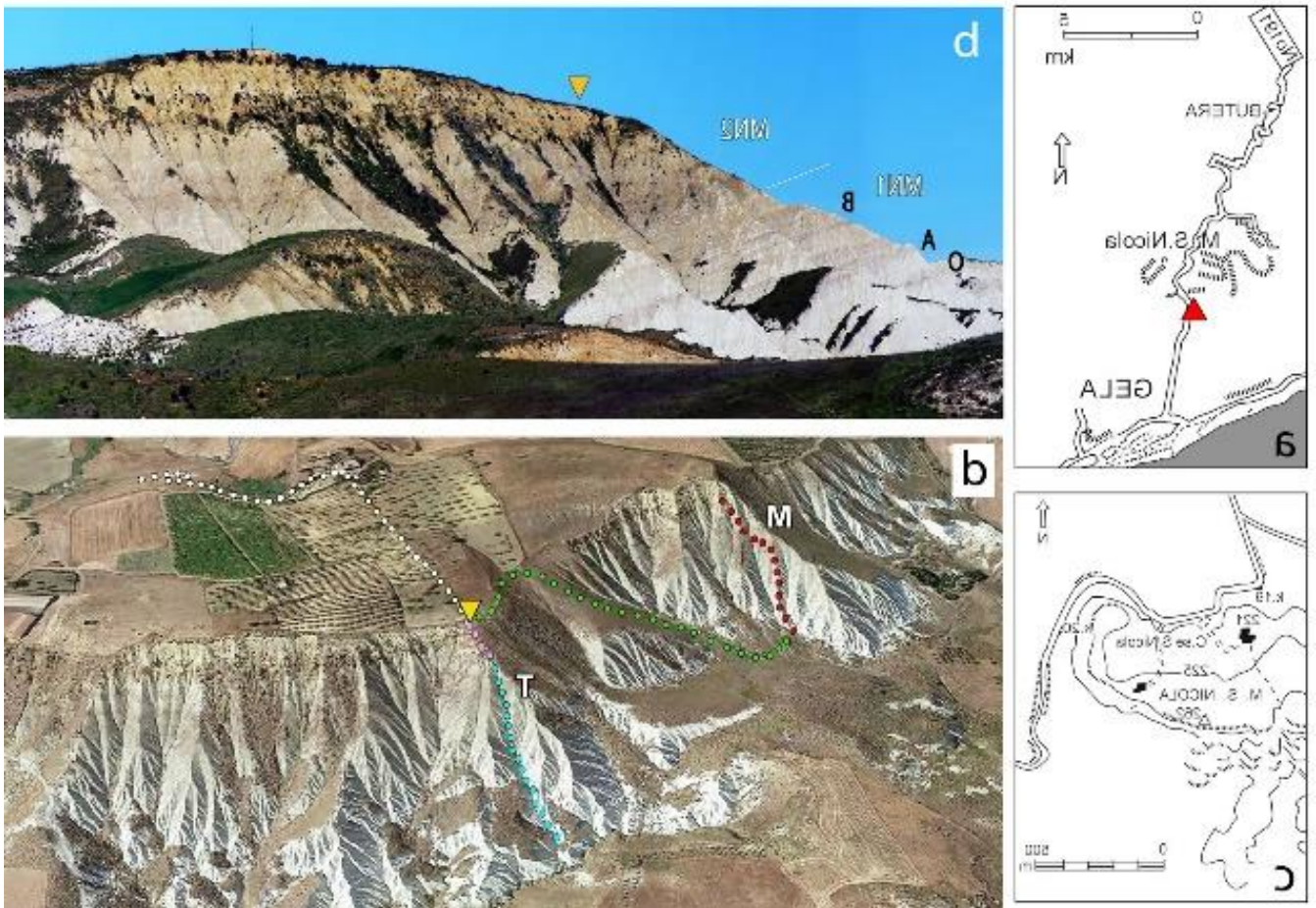


Figura 2.2 - a) posizione della sezione rispetto all'abitato di Gela (CL); b) vista panoramica sui calanchi di Monte San Nicola. O, A, B indicano i cluster di sapropel dell'unità litologica MN1. Il triangolo giallo indica la sommità della sezione "tipo", da qui non visibile. c) dettaglio della topografia dell'area. d) traccia della strada di accesso alla cima di M. S. Nicola (punti in bianco), della sezione "tipo" (rosa e azzurro), dell'accesso alla sezione "Mandorlo" (verde) e della sua campionatura (rosso).



Figura 2.3 - a) Vista panoramica sui calanchi dove è stata campionata la sezione "Mandorlo" (punti rossi). b) la parte basale della sezione, con indicazione del sapropel A5 (Nicola bed, NB).

3 -IL PLEISTOCENE

Nella figura 3.1 sono rappresentati i riferimenti per l'inquadramento cronologico, climatico e glacio-eustatico durante il Pleistocene. Da sinistra verso destra troviamo:

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

Se inserito nella Scala dei Tempi Geologici, il Pleistocene è la prima epoca del periodo Quaternario e la penultima dell'era Cenozoica. Si tratta della cosiddetta "Era Glaciale". La base del Pleistocene (limite Pliocene-Pleistocene) è stata definita formalmente, per la prima volta, nel 1984 dalla International Commission on Stratigraphy (ICS) come GSSP (Global Stratotype Section and Point) nella sezione di Vrica (Crotone). L'età di questo limite è stata determinata astronomicamente e corrisponde a circa 1.81 Ma (Lourens, 2004). Questa datazione è stata utilizzata, a livello globale, dalla comunità scientifica per più di vent'anni. Sono state però scoperte alcune evidenze della glaciazione Cenozoica in rocce formatesi prima di quelle della sezione Vrica e quindi, alcuni geologi della IUGS (International Union of Geological Sciences) hanno proposto di spostare la base del Pleistocene.

Quest'ultima è stata quindi trasferita in corrispondenza della base del Gelasiano (a circa 2.6 Ma) includendo anche la parte che precedentemente rappresentava la porzione superiore del Pliocene. La sezione di riferimento è localizzata nel Monte San Nicola (Gela, Sicilia) ed è quella analizzata in questo lavoro di tesi. Il limite tra Pleistocene inferiore e medio è stato attribuito a 0.78 Ma, relativamente all'inversione di polarità magnetica Brunhes- Matuyama, nella sezione di Chiba in Giappone; il limite tra Pleistocene medio e superiore (non ancora definito formalmente) è posto all'inizio della fase interglaciale Riss-Wurm, in corrispondenza della Terminazione II (MIS 5.5 circa 0,125 Ma).

3.1 – ASTROCRONOLOGIA

Con il termine astrocronologia, si intende la datazione di unità sedimentarie basata sulla loro calibrazione con le serie temporali dei parametri orbitali. A seguito degli studi pionieristici di Milankovitch (1941), è tutt'ora riconosciuto che le forze gravitazionali del sistema rotatorio Sole-Terra-Luna, e anche tra la Terra e gli altri pianeti, portano a cambiamenti ciclici nell'orbita terrestre e nei parametri di rotazione. I tre principali parametri di rotazione (Figura 3.1.1) sono:

- *Eccentricità dell'orbita terrestre (ϵ):* dipende dalla forma dell'orbita della Terra attorno al Sole. Varia da quasi circolare ($\epsilon = 0$) a leggermente ellittica ($\epsilon = 0,058$). L'eccentricità varia seguendo i cicli di 100.000 anni (“corta eccentricità”) e di 400.000 anni (“lunga eccentricità”).
- *Obliquità dell'asse terrestre (T , ribaltamento):* è intesa come l'inclinazione dell'equatore rispetto al piano dell'orbita terrestre. L'angolo varia tra 22.1° e 24.5° , e vice versa, secondo un periodo di 41.000 anni. L'incremento dell'angolo comporta che l'insolazione si sposti ad alte latitudini e che i flussi di minore energia solare si concentrino alle basse latitudini.
- *Precessione dell'asse di rotazione e degli equinozi (P):* descrive l'ampiezza del movimento giroscopico dell'asse rotatorio terrestre. In pratica, è il cambiamento della direzione dell'asse di rotazione terrestre rispetto alle stelle fisse. Questo parametro cambia seguendo diversi periodi; tuttavia, il sistema Terra sperimenta i cicli di 22/24.000 anni (precessione lunga) e i cicli di 19.000 anni (precessione corta). P va ad influenzare maggiormente le basse latitudini.

Oltre a questi, esistono anche altri parametri orbitali (con relative ciclicità) come la periodicità dell'orbita lunare, l'inclinazione del piano dell'ellittica, l'interazione con la fascia degli asteroidi e le variazioni “lunghe” dell'orbita terrestre.

A seguito degli studi compiuti da Milankovitch, è stato dimostrato matematicamente che la variazione dei suddetti parametri astronomici può indurre importanti cambiamenti nella distribuzione stagionale e latitudinale dell'energia

con cui la Terra viene irradiata dal Sole (insolazione). Questi cambiamenti possono essere registrati nei cosiddetti “archivi climatici” dei quali, a volte, è possibile decifrarne il significato. Questi archivi possono essere costituiti, ad esempio, da sedimenti marini e continentali con le loro caratteristiche paleontologiche, geochimiche e la loro distribuzione. Altri archivi di importanza rilevante sono le carote di ghiaccio. L’insolazione è anche responsabile della crescita e dello scioglimento delle calotte glaciali (Alverson *et al.*, 2003), a riprova del fatto che la curva isotopica del $\delta^{18}\text{O}$ mostra oscillazioni correlabili a quelle della curva di insolazione (Broecker e Van Donk, 1970; Hays *et al.*, 1976).

Poiché le curve dell’insolazione forniscono, in accordo con la scala cronologica, un preciso modello di età, l’astrocronologia è diventata un efficiente e preciso metodo di datazione per le successioni sedimentarie: infatti, la risoluzione di 10^3 anni offerta dall’astrocronologia è circa dieci volte più precisa di qualunque altro proxy utilizzato nel Cenozoico (Hays *et al.*, 1976).

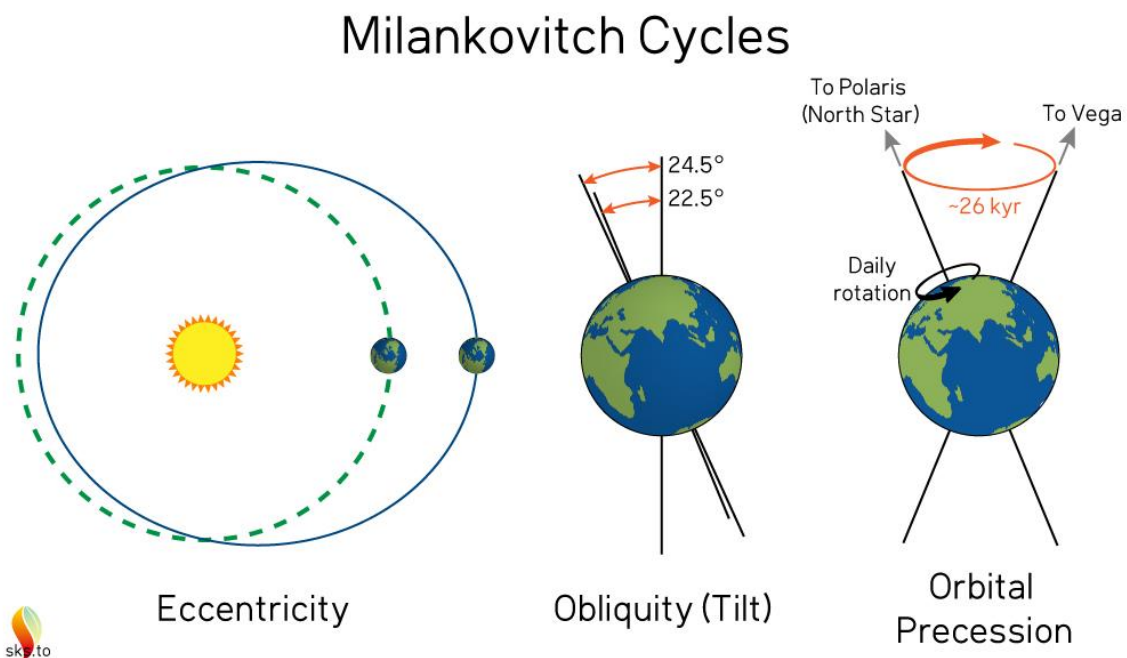


Figura 3.2 – Principali parametri orbitali considerati da Milankovitch

(Fonte: <https://skepticalscience.com/graphics.php?g=342>)

3.2 – CENNI SULLA CIRCOLAZIONE NEL MEDITERRANEO

Il Mar Mediterraneo è un bacino chiuso situato alle medie latitudini. Circondato da terre emerse, è formato da un, relativamente piccolo, bacino idrografico che comprende una grande parte di Europa e la parte più a nord dell’Africa. Il nome “Mediterraneo”, infatti, deriva dal latino *Mediterraneus*”, letteralmente “in mezzo alle terre”.

Il bilancio idrico viene mantenuto attraverso lo Stretto di Gibilterra, il quale assume un ruolo fondamentale poiché il Mediterraneo è costantemente sottoposto ad una forte evaporazione che non viene compensata dagli apporti fluviali (“bacino di concentrazione”). E’ stato stimato che in assenza della connessione tra l’Oceano Atlantico e il Mediterraneo, quest’ultimo si abbasserebbe di circa un metro all’anno fino a prosciugarsi quasi completamente in poche migliaia di anni (Bosellini, 2005). Pare che questo evento si sia ripetuto più volte alla fine del Miocene (circa 5 Ma), quando, a causa di movimenti tettonici, lo Stretto di Gibilterra si è chiuso e riaperto più volte: ne sono prova i depositi evaporitici messiniani, sovrastati da depositi di mare profondo (i Trubi).

Attualmente, il Mediterraneo resta separato dall’Oceano Atlantico attraverso lo Stretto di Gibilterra caratterizzato da acque basse (circa 280 m di profondità). Tra la Sicilia e la Tunisia, i flussi di corrente sono compressi attraverso lo stretto di Sicilia (circa 330 m di profondità) che separa due importanti bacini, di simile estensione, chiamati i bacini del Mediterraneo dell’Est e dell’Ovest. Gli altri bacini principali sono il Mare Adriatico, che si estende verso nord dall’Italia ai Balcani, e il Mar Egeo che si sviluppa tra la Grecia e la Turchia.

A causa della peculiare geografia fisica e della collocazione del bacino, il record stratigrafico del Mediterraneo è considerato come una delle migliori documentazioni del clima del passato recente e delle variabili climatiche di tutto il mondo. Infatti, per il fatto di essere un bacino chiuso, il Mediterraneo funge da banco di prova del segnali climatico globale. Inoltre, qui i tassi di sedimentazione sono molto più alti che nella maggior parte degli ambienti di oceano aperto, quindi forniscono un record a risoluzione molto alta specialmente del recente passato geologico.

Il sistema circolatorio del Mediterraneo è guidato da un meccanismo termoalino con circolazione antiestuarina (Font *et al.*, 1998). Tuttavia, essendo il bacino principale articolato in unità più piccole, i flussi non sono unidirezionali e si possono avere forti interferenze (Figura 3.3).

Inoltre, le più importanti tratte delle masse d'acqua maggiori sono fortemente influenzate da una complessa variabilità stagionale (Millot e Taupier-Letage, 2005). Considereremo ora solo un piccolo numero di masse d'acqua e correnti; cioè quelle che conducono i principali modelli di circolazione nel Mediterraneo. Queste sono:

- Modified Atlantic Water (MAW, conosciuta anche come Atlantic Water, AW), che fuoriesce dallo stretto di Gibilterra e scorre verso est
- Mid-Mediterranean Jet (MMJ, o. Atlantic Water Stream, AWS)
- Levantine Intermediate Water (LIW), originato nella parte più a est (“Levantine”) del bacino

La MAW è una massa d'acqua superficiale derivante dal riversarsi dell'oceano Atlantico nel Bacino Mediterraneo (Font *et al.*, 1998). Per semplificare, la sua traiettoria si estende da ovest a est, quindi attraversa il bacino Mediterraneo nel suo asse più lungo. Nonostante la geografia fisica del bacino, la direzione della MAW non è soggetta a importanti deviazioni: solo vicino allo stretto della Sicilia la MAW, a causa di interferenze con la LIW, è costretta a separarsi in due rami. A partire da quel punto, la corrente principale continua a dirigersi ad est-sudest, mentre l'altra viene convogliata a nord. Le caratteristiche chimiche e fisiche della MAW, a una distanza molto breve, rimangono quelle della sorgente Atlantica (si parla infatti di AW); in seguito, come suggerito dal nome, la MAW è costretta a far fronte a modificazioni a lungo termine. Infatti, poiché il Mediterraneo è un bacino di concentrazione, la MAW sperimenta tassi drammatici di evaporazione e gradualmente si trasforma in una massa d'acqua densa, seguendo la salinità che aumenta da ~36‰ a ~39‰.

La LIW prende forma nella parte più a nord del bacino Levantino, lungo il pendio più a sud del continente dell'Arco delle isole Cretesi, da Rodi a Creta e al Peloponneso (Alhammoud *et al.*, 2005).

Una volta lontano dalle coste della Siria e del Libano, la MAW diventa estremamente salata e quindi densa; inoltre, durante la stagione invernale, le temperature delle acque più a est del Mediterraneo si abbassano fin sotto i 16°C, facendo diventare la MAW più fredda e quindi più densa. L'accumulo di masse di acqua superficiale densa nel mare Levantino, infine, comporta un'immersione della MAW a profondità comprese tra 175 e 600 metri, innescando così la LIW. Quest'ultima non può immergersi ulteriormente a causa della presenza di dense masse d'acqua che si concentrano alla base del bacino Levantino. La LIW molto salata (>39‰) scorre verso ovest con un pattern in senso antiorario, cambiando la sua profondità in base alla topografia del fondale marino. Prima di fuoriuscire verso l'Atlantico, attraverso lo Stretto di Gibilterra (sotto il primo tratto della MAW), la LIW scorre accanto ai confini più a nord dei bacini Ionico e Tirreno, passando affianco alle coste a sud della Francia e della Spagna. La LIW ricopre un ruolo chiave nella ventilazione del fondale marino del Mediterraneo a est e, unendosi alla *Adriatic Deep Water* (AdDW), della base del Mar Ionico.

La MMJ prende avvio dalla MAW quando quest'ultima raggiunge il canale di Sicilia e mantiene, all'incirca, la stessa direzione iniziale passando per un canale più stretto che la fa aumentare di velocità. Quando arriva nei pressi delle coste turche, subisce un notevole rallentamento, di conseguenza un elevato riscaldamento che, attraverso l'evaporazione, ne aumenta il grado di salinità. Queste ultime acque superficiali, si mantengono nella stessa zona e prendono il nome di *Levantine Surface Waters* (LSW).

Dunque, il pattern a larga scala sulla circolazione nel Mediterraneo è globalmente antiestuarino. Di conseguenza, ci si riferisce al Mediterraneo comunemente come un deserto nutriente: riceve acque di superficie povere di nutrienti (la MAW) e dà la precedenza ad esportare i suoi nutrienti, sequestrati dallo scarico delle acque dolci fluviali, verso l'Atlantico, attraverso acque più profonde (LIW). In misura minore, succede lo stesso al bacino a est rispetto al bacino a ovest, rendendo il Levantino,

una parte del Mediterraneo, come “deserto di nutrienti nel deserto di nutrienti” (Nijenhuis, 1999)

Nel Mediterraneo, quindi, la ventilazione dei fondali viene favorita da correnti sia verticali che orizzontali originate dalla variabilità climatica in senso spaziale e stagionale. Il relativo isolamento alla quale è sottoposto questo bacino, permette di comprendere meglio le condizioni locali del passato che variano molto da zona a zona.

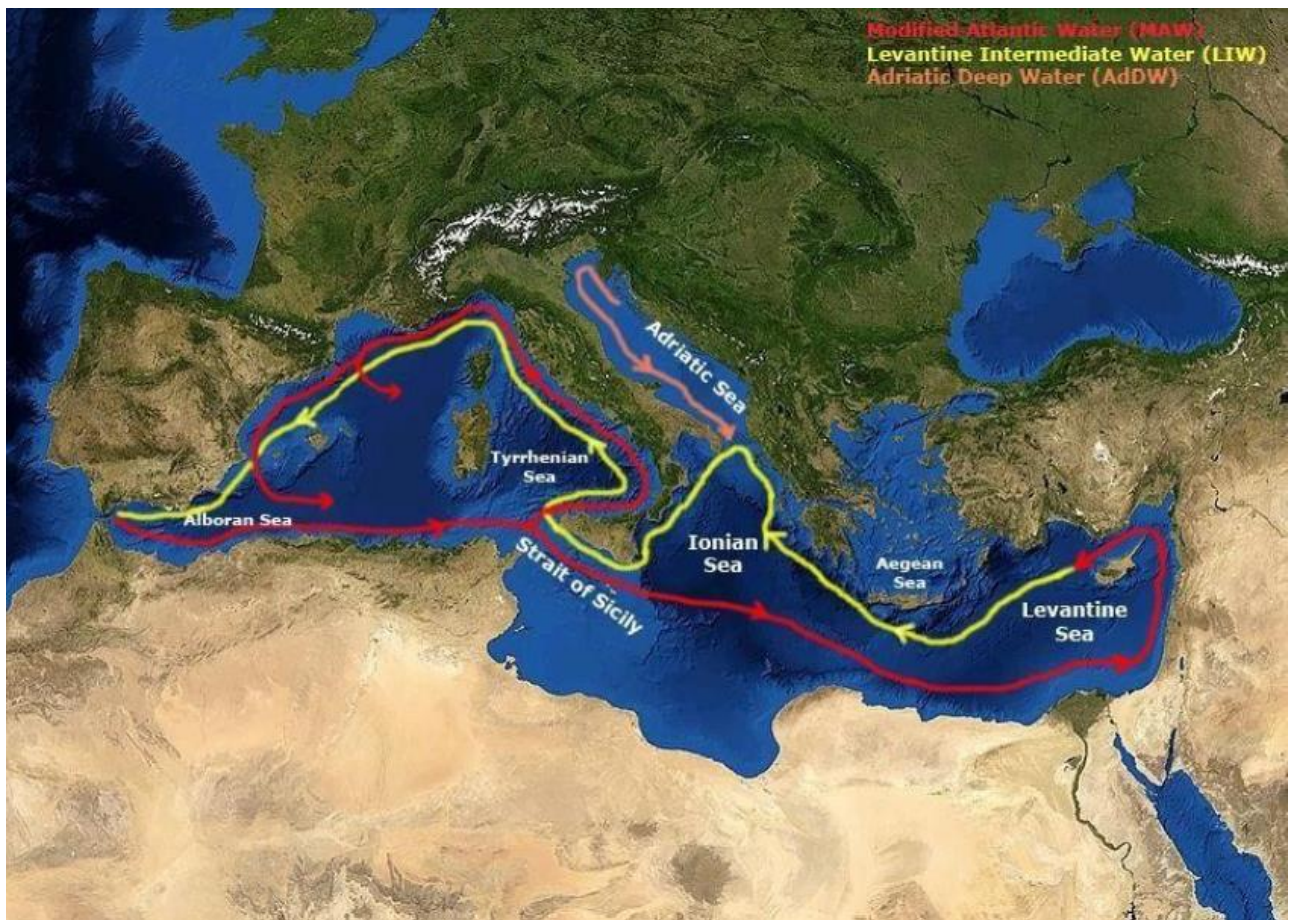


Figura 3.3 - Pattern di circolazione delle principali masse d’acqua nel Mediterraneo

Il Mediterraneo presenta una richiesta minima di ossigeno al fondo che permetta la vita degli organismi; questa quantità viene denominata *Biological Oxygen Demand* (BOD). L’elevata temperatura al fondo (circa 13°C) causa un aumento di velocità nel metabolismo e, di conseguenza, la BOD è molto più elevata rispetto agli oceani.

Per questo motivo, la ventilazione dei fondali è di fondamentale importanza per la sopravvivenza degli organismi al fondo. Posso formarsi delle cosiddette “zone morte” che testimoniano eventuali interruzioni di ventilazione dei fondali e, nel record geologico, si traducono in strati a sedimenti pelagici scuri ricchi in materia organica: i *sapropel*.

3.3 - IL SAPROPEL

Il termine “sapropel” fu introdotto, per la prima volta nella letteratura scientifica, da Potoniè (1904) con lo scopo di indicare sedimenti dal colore scuro, contenenti organismi decomposti e depositati all’interno di acqua stagnante. Di conseguenza, il sapropel fossile fu chiamato sapropelite (Twenhofel, 1926). Questi termini sono stati introdotti, nella parte delle Scienze della Terra che studia l’oceano, solo nel 1954 da Olausson, che usò l’espressione “fango sapropelítico” per indicare sedimenti marini contenenti più di un 2% di carbonio organico nel peso totale. Senza chiamarli sapropel, Bradley (1938) predisse la presenza di strati laminati, ricchi di materia organica nel Mediterraneo, specialmente nei bacini sommersi orientali. Kullenberg (1952) scoprì per primo questi strati in nuclei recuperati dal fondale marino del Mediterraneo durante la spedizione Svedese nel mare profondo del 1947- 1948. Molti altri strati ricchi in materia organica furono ritrovati durante il Deep Sea Drilling Program (DSDP) (1975). Lo studio di questi strati portò a una definizione ufficiale di sapropel:” uno strato discreto, grande più di 1 cm di spessore, deposto in condizioni di mare aperto pelagico e contenente più di un 2% di carbonio organico nel suo peso totale” (Kidd *et al.*, 1978). Dopodiché, il termine “strato di sapropel” fu declassato, andando ad indicare, in modo meno rigoroso, uno strato contenente tra 0.5% e 2.0% di carbonio organico

L’origine dei sapropel è tuttora dibattuta, nonostante i vari studi compiuti per ricostruire le condizioni climatiche, ambientali e oceanografiche che potrebbero aver portato alla loro formazione. In generale, nel Mediterraneo si hanno livelli di nutrienti relativamente bassi nel dominio superficiale e, inoltre, si verifica un’efficiente ventilazione dei fondali che impedisce la deposizione di grandi quantità di materia organica (al massimo 0,5%). I livelli di sapropel, nel record

geologico, vengono generati da eventi anossici marini (blocco di ventilazione dei fondali), nel Mediterraneo orientale si riscontrano questi livelli a partire dal Miocene (circa 15 Ma), mentre nel record italiano compaiono dal Pliocene.

Dagli anni '70, un grande ammontare di studi è stato fatto con lo scopo di ricostruire le condizioni climatiche, ambientali e oceanografiche, così come il regime idrografico che innesca la deposizione del sapropel.

Ancora, i meccanismi di fondo non sono chiari. Attualmente il Mediterraneo (specialmente il suo bacino a oriente) mostra dei livelli di nutrienti molto bassi nell'acqua superficiale; in più, portando alle sue acque di fondo ben ossigenate, si verifica la deposizione di sedimenti poveri in materia organica (<0.5 % di carbonio organico). L'anossia risulterebbe da una stratificazione legata alla densità della colonna d'acqua, impedendo una circolazione termoalina "normale" e, perciò, la ventilazione del fondale marino (Bradley, 1938; Olausson, 1961). In una pubblicazione chiave, Rossignol-Strick *et al.* (1982) correlarono l'ultimo sapropel (tardo Glaciale - precoce Olocene) a un periodo di forti precipitazioni in Africa. Conclusero che il deflusso crescente del Nilo produsse un eccesso d'acqua dolce nel Mediterraneo a oriente, il quale stratificò la colonna d'acqua finché non diventò stagnante con anossia al fondo; come risultato, si formò il sapropel. Vennero elaborati due modelli principali per spiegare l'origine del sapropel e sono: lo *Stagnation Model* e l'*Increased Productivity Model* (Bianchi *et al.*, 2006).

- Secondo lo *Stagnation Model*, l'anossia nel fondale del Mediterraneo potrebbe essere spiegata da una forte diminuzione della ventilazione, solitamente fornita dalla LIW, che porterebbe in breve tempo alla diminuzione delle comunità bentoniche (Shaw e Evans, 1984; Anastasakis e Stanley, 1986; Ganssen e Troelstra, 1987).
- L'*Increased Productivity Model* implica un incremento nella produttività primaria, nella zona fotica, così da tradursi in un drammatico incremento della pioggia pelagica. Siccome le comunità bentoniche non sarebbero capaci di far fronte alle condizioni di sovralimentazione, l'eccesso di materia organica verrebbe sepolto velocemente e quindi preservato (Calvert, 1983; Jenkins e Williams,

1983, 1984; Lourens *et al.*, 1992; Calvert *et al.*, 1992; Van Os *et al.*, 1994).

Il modello di stagnazione è convalidato da diverse evidenze, come l'assenza della bioturbazione, l'arricchimento in particolari elementi (come il Bario) e la presenza, in alcuni sapropel, di biomarker legati all'attività di batteri anaerobi (Bosh *et al.*, 1998; Passier *et al.*, 1999; Warning e Brumsack, 2000).

Invece, il modello di incremento della produttività biologica è supportato da evidenze geochimiche e paleontologiche. Vale la pena notare che il modello non implica condizioni anossiche nel fondale marino e quindi perturbazioni nella circolazione termoalina del Mediterraneo (Castradori, 1993; Van Stantvoort *et al.*, 1996).

Recentemente, è stato proposto un nuovo modello per la formazione del sapropel che combina entrambe le teorie appena descritte (Rohling e Gieskes, 1989; Howell e Thunell, 1992; Rohling, 1994; Strohle e Krom, 1997); comunque, il dibattito sulla "produttività contro la preservazione" continua tutt'ora.

Con il termine "sapropel" ci si riferiva, inizialmente, anche ai cosiddetti black shales (unità mesozoiche di ambiente anossico). In Italia centro-meridionale e in Sicilia si trovano sezioni neogeniche costituite da importanti orizzonti di argille o marne di colore chiaro, di solito con bassi contenuti di materia organica e ricchi in carbonati (Meyers e Negri, 2003). In queste sezioni sono stati ritrovati anche dei livelli scuri ricchi in sostanza organica, laminati e disposti in clusters (sequenze) da tre a cinque, che possono raggiungere anche spessori di diversi metri. Questi strati, definiti "laminiti", presentano delle caratteristiche differenti da quelle del sapropel in senso stretto ma sono comunque correlabili cronologicamente in tutto il Mediterraneo. La deposizione di questo tipo di facies è strettamente correlata all'apporto sedimentario: se abbiamo un basso apporto terrigeno, si depositano sapropel molto scuri, con carbonio organico in percentuale superiore al 2%, massivi e con prevalenza di minerali carbonatici; se si tratta invece di bacini più vicini a terre emerse, abbiamo un maggior apporto terrigeno e una deposizione di facies laminitiche più chiare e con una minore quantità di carbonio organico. In quest'ultimo caso, la componente mineralogica maggiore è costituita da argille e si nota una laminazione molto fitta con presenza di orizzonti diatomitici. Sia laminiti che sapropel si ritrovano quasi esclusivamente nel Mediterraneo orientale,

probabilmente in virtù di dinamiche evolutive differenti rispetto al Mediterraneo occidentale.

Recentemente, è stato dimostrato che variazioni cicliche nei parametri orbitali terrestri causano condizioni di clima più umido nel Mediterraneo orientale e la deposizione dei sapropel sarebbe correlata a questo tipo di eventi. Esiste una corrispondenza tra massimi di eccentricità dell'orbita terrestre e deposizione di sequenze sapropelitiche, dove ogni sapropel coincide con gli indici dei minimi di precessione (Rossignol-Strick, 1985; Hilgen, 1991).

Questa conclusione, oltre a fornire nuovi strumenti cronologici, come il fatto che i livelli a sapropel possono essere utilizzati come indicatori di tempo, offre anche una nuova intuizione nel sistema di formazione dei sapropel stessi e delle laminiti. Infatti, la peculiare configurazione orbitale (massima eccentricità, minima precessione) corrisponde ad un momento in cui il gradiente di temperatura stagionale terra-oceano è maggiore, e, conseguentemente, la circolazione monsonica boreale aumenta di intensità, tant'è che potrebbe infine determinare un crescente deflusso di acqua dolce dai principali sistemi fluviali che riforniscono il Mediterraneo. Secondo questo scenario, lo *Stagnation Model* rappresenterebbe il meccanismo chiave nella deposizione del sapropel, sebbene non possa comunque essere completamente esclusa una crescente preservazione del carbonio organico.

4 – FORAMINIFERI

I foraminiferi sono tra i microfossili più importanti per la loro rilevanza dal punto di vista stratigrafico e per il loro valore come proxy paleoambientali.

Si tratta di organismi eucarioti unicellulari che appartengono al regno dei protisti. La loro locomozione si basa sull'utilizzo di pseudopodi e, per questo motivo, rientrano nel taxon dei Sarcodinia (Phylum Granuloreticulosa). La maggior parte dei foraminiferi sono marini ma alcuni, appartenenti alle famiglie Allogromiidae e Lagenidae, vivono nelle acque dolci.

Si sono adattati a vivere sia in ambiente planctonico che bentonico. Generalmente, le loro dimensioni variano tra 0,1 e 1,0 mm ma alcuni esemplari possono raggiungere i 10 cm. Presentano un guscio, o conchiglia, che può essere composto da tessuto organico, da agglutinati (insieme di particelle), da carbonato di calcio (calcite o aragonite) o da silice.

Attualmente, sono state descritte circa 2200 specie esistenti di foraminiferi bentonici e circa 40 specie di foraminiferi planctonici. Si stima che il numero totale di specie viventi di foraminiferi bentonici sia compreso tra 3200 e 4200 (Murray, 2007). In tutto, sono state descritte oltre 50 000 specie di foraminiferi con un range stratigrafico che va dal Cambriano fino all'epoca attuale.

4.1 - MORFOLOGIA DEL GUSCIO

Per i paleontologi, la morfologia del guscio è la caratteristica più importante che può essere utilizzata per differenziare una specie dall'altra. Oltre a questa, un'altra informazione rilevante, per identificare le diverse specie, è la modalità di costruzione delle pareti tra una cavità e l'altra.

Il guscio consiste in una o più cavità, dette camere. Quando ce n'è più di una, la parete che divide una camera dall'altra, viene detta septum. Il protoplasma è continuo tra le camere attraverso un buco nel septum, detto foramen, e si estende al di fuori del "guscio", attraverso l'apertura, circondandolo.

I foraminiferi costruiscono i septa cementando insieme particelle eterogenee, mineralizzando il carbonato o tramite una combinazione di questi due processi.

La camera iniziale è molto spesso sferica o oblata con un'apertura; le altre presentano una forma molto variabile che può assumere conformazioni a tubo, sfera, ovale e altre ancora. L'apertura varia in forma e dimensioni, solitamente assume la forma della camera stessa.

Le caratteristiche esterne del guscio, che possono essere altamente variabili, vanno a costituire l'ornamentazione; si parla ad esempio di spine.

4.2 - BIOLOGIA

La struttura cellulare e gli organelli dei foraminiferi sono come quelli degli altri organismi unicellulari. La cellula include l'apparato di Golgi (per la secrezione di enzimi digestivi e altre macromolecole), mitocondri (per la respirazione), ribosomi (per la sintesi delle proteine) e vacuoli (riempiti di materia organica o minerale). Può essere presente un nucleo solo o più di uno. Il citoplasma dei foraminiferi è in parte racchiuso all'interno del guscio e in parte forma un sottile strato attorno a quest'ultimo.

Gli pseudopodi bidirezionali svolgono diverse funzioni tra cui adesione al substrato e locomozione, cattura del cibo, digestione e costruzione del guscio.

I foraminiferi ricevono nutrimento da varie fonti: molti si cibano di alghe e batteri, alcuni assorbono materia organica disciolta attraverso la superficie cellulare e altri si alimentano di particelle in sospensione. Un certo numero di foraminiferi bentonici e planctonici ottiene energia attraverso simbiosi con alghe: ospitano diatomee, dinoflagellati, rodofite e clarofite.

I foraminiferi hanno un ciclo vitale eterofasico (composto cioè da due fasi o modalità riproduttive) che ricorda quello di alcune piante. E' costituito da un'alternanza di fasi riproduttive sessuali (gamogonia) e asessuali (schizogonia). Questo si traduce in un dimorfismo. Ad esempio, gli individui nati a seguito di una riproduzione asessuata, solitamente presentano una camera iniziale più larga: il proloculo.

4.3 - FORAMINIFERI BENTONICI

I foraminiferi bentonici possono essere sia sessili che vagili. Possono muoversi grazie all'ausilio degli pseudopodi sui sedimenti marini, sulle alghe o su altri substrati.

Attualmente, come nel passato, molti foraminiferi bentonici presentano una distribuzione pressoché cosmopolita; è quindi difficile incontrare endemismi, molto comuni invece tra gli invertebrati.

I più piccoli sono tra i primari costruttori delle piattaforme carbonatiche assieme alle alghe calcaree.

I foraminiferi si sono adattati a vivere in ambiente planctonico a partire dal Giurassico. I generi più antichi di foraminiferi risalgono al Cambriano inferiore e si trovavano in depositi marini, di mare poco profondo, in piattaforme siliciclastiche (Culver 1991).

4.4 - *Uvigerina peregrina*

Il foraminifero bentonico che si è scelto di analizzare in questo lavoro di tesi è l'*Uvigerina peregrina* (Figura 4.1). Si tratta di un foraminifero bentonico infaunale, che vive cioè immerso nel substrato. Presenta un'elevata distribuzione spaziale e lo si può ritrovare da acque basse (-100 m) fino a pianie abissali. E' una specie relativamente "recente" che si è evoluta nel Pliocene.

La dimensione media del guscio si aggira intorno ai 0,6 mm; le camere sono relativamente poche e raggruppate in tre spirali. La parete è finemente porosa e ornata da coste, circa 6/8 per ogni camera.

In tutto il mondo, l'*Uvigerina peregrina*, e le sue varianti, sono più comuni durante i periodi glaciali del Pleistocene e tendono a scomparire, dai sedimenti di mare aperto, durante gli interglaciali che sono caratterizzati da una minore produttività al fondo.

Il microhabitat ideale, per questa specie, è costituito da abbondanti flussi di materia organica e bassa concentrazione di ossigeno, queste condizioni sono spesso caratteristiche di zone di upwelling (Altenbach e Sarnthein, 1989).

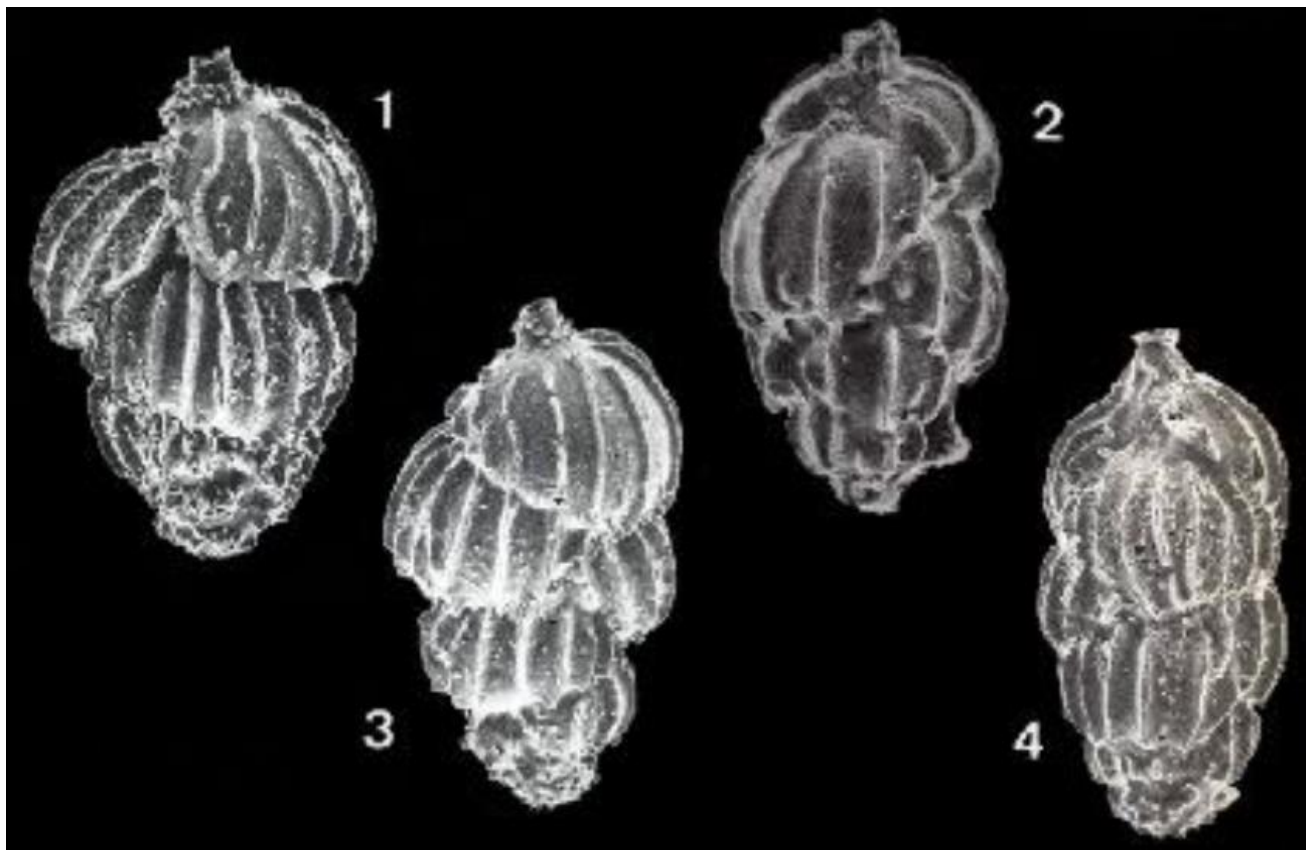


Figura 4.1 – Differenti esemplari del foraminifero *Uvigerina peregrina*. Le dimensioni del guscio sono circa 250µm (Modified from Boersma, 1984).

4.5 - ISOTOPI NEI FORAMINIFERI

Per lungo tempo i geologi hanno cercato di interpretare il clima del passato basandosi su sedimenti di età antica e associazioni fossili dando, quantomeno, una stima qualitativa.

Lo sviluppo della tecnologia basata sugli isotopi ha reso possibile il passaggio da valutazioni qualitative a quantitative.

L'ossigeno, contenuto nella calcite del guscio dei foraminiferi, deriva dall'acqua marina nella quale l'organismo vive. Quindi il record degli isotopi è in grado di fornire informazioni sulla storia e sulla composizione di quell'acqua marina e sulle condizioni ambientali presenti nel momento in cui il guscio è stato secreto (Pearson, 2012).

I gusci dei foraminiferi sono grandi abbastanza (la maggior parte tra 0,1-1,0 mm) da rendere possibile la separazione manuale (picking) sotto un microscopio ottico con l'ausilio di un pennello a setole molto sottili e il rapporto dei loro isotopi può essere stimato sia per ogni individuo, che combinando piccoli gruppi di gusci della stessa specie. Questo è un vantaggio, nella ricerca paleoclimatica, che facilita le analisi rispetto a quelle fatte su particelle biogeniche più piccole (Pearson, 2012). Urey (1947) ha istituito le fondamenta, per la geochimica degli isotopi stabili, quando ha descritto e calcolato le proprietà termodinamiche e il frazionamento degli isotopi. All'incirca nello stesso periodo, Alfred Nier ha sviluppato le tecniche di analisi dello spettrometro di massa permettendo così la misurazione di minuscole differenze nelle composizioni isotopiche. Cesare Emiliani, uno degli studenti di Urey, è stato il primo ad utilizzare le paleotemperature derivanti dagli isotopi dell'ossigeno per ricostruire le oscillazioni glaciali-interglaciali, nel clima del tardo Pleistocene, utilizzando gusci di foraminiferi raccolti da sedimenti di mare profondo (Emiliani, 1955).

5 - ISOTOPI STABILI

L'atomo è l'unità base che va a costituire tutta la materia che sta intorno a noi. Un atomo è composto da tre tipi di particelle: protoni, elettroni e neutroni. Mentre il neutrone non presenta alcuna carica, protone ed elettrone possiedono, rispettivamente, carica positiva e negativa. Nella sua interezza, l'atomo presenta una carica neutra, ciò sta a significare che le cariche positive si bilanciano con quelle negative; in altre parole: il numero di protoni è uguale al numero di elettroni e viene indicato come **Z** (numero atomico o protonico). Nel caso in cui un atomo perda o acquisti elettroni, la carica elettrica non sarà più neutra e verrà quindi chiamato ione.

Il numero totale di neutroni e protoni, presenti nel nucleo dell'atomo, viene detto **A** (numero di massa). Dato che il numero di protoni non può variare, il numero di massa è influenzato solo dal numero di neutroni. Sono presenti, infatti, in natura atomi di uno stesso elemento, che presentano stesso **Z** ma diverso **A**. Questi atomi vengono detti isotopi di un certo elemento.

Generalmente, a ogni elemento chimico sono associati due o più isotopi; alcuni vengono considerati stabili mentre la maggior parte vengono definiti instabili o radioattivi (rilasciano spontaneamente energia, trasformandosi in atomi più stabili). Gli isotopi instabili sono solitamente molto utili nella misurazione del tempo geologico, mentre gli isotopi stabili sono di fondamentale importanza negli studi paleoclimatici e paleoambientali perché non variano nel tempo e sono coinvolti nei cicli bio-geo-chimici e nella formazione di rocce e di minerali (Bigeleisen, 1965).

In natura sono conosciuti, all'incirca, 300 isotopi stabili e 1200 instabili. Normalmente, nei vari elementi c'è un solo isotopo prevalente.

I diversi isotopi dello stesso elemento si comportano in modo quasi identico nelle reazioni chimiche, pur non essendo identici.

Solitamente gli isotopi stabili con una massa atomica minore sono più abbondanti rispetto alla loro controparte più grande.

La differenza di massa determina una distinzione in isotopi più “leggeri” ed isotopi più pesanti, questo porterà a delle differenze nel comportamento chimico-fisico durante le reazioni chimiche (Cooke e Rohling, 2003).

La forza di legame delle molecole viene influenzata dalla massa degli atomi che le compongono. Ogni elemento presenta una certa energia vibrazionale dipendente dalla massa dell’elemento stesso. Gli isotopi definiti più “leggeri”, presentano una massa minore che va a costituire una minore forza di legame e a rendere le molecole più reattive con una maggiore energia vibrazionale. Al contrario, gli isotopi più “pesanti, presentano una maggiore forza di legame che rende la molecola più stabile e meno reattiva.

Gli isotopi dello stesso elemento si comportano quindi in maniera diversa durante processi chimici, fisici e biologici che portano ad una distribuzione non equa di questi tra reagenti e prodotti, Questa separazione degli isotopi viene definita *frazionamento isotopico* (Hoefs, 1997; Criss, 1999).

Esistono due tipologie principali di frazionamento isotopico:

- *Frazionamento isotopico di equilibrio*: si intende la separazione differenziale degli isotopi che avviene tra due o più sostanze in equilibrio. A determinarlo sono le differenze nelle proprietà termodinamiche delle molecole costituite da isotopi diversi. Si tratta di reazioni reversibili.
- *Frazionamento isotopico cinetico*: si intende la separazione differenziale degli isotopi a causa della propria massa durante processi unidirezionali. Sia i reagenti che i prodotti vengono isolati.

Il frazionamento isotopico varia con la temperatura ed è maggiore a temperature più basse, quando il comportamento degli isotopi diversi è massimo, mentre tende a scomparire alle alte temperature.

L’intensità del frazionamento dipende anche dalla massa degli atomi coinvolti: è più intenso per gli isotopi che presentano maggiori differenze relative di massa.

5.1 - ISOTOPI STABILI DELL’OSSIGENO

L’ossigeno presenta quindici isotopi e, tra questi, tre sono stabili. Questi ultimi vengono denominati ^{16}O , ^{17}O , e ^{18}O e sono presenti, sulla terra, rispettivamente in proporzioni approssimate di 99,757%, 0,038% e 0,205% (Rosman and Taylor,

1998). Questa diversità di abbondanza deriva dal processo di frazionamento isotopico appena descritto. In particolare, nel caso dell'ossigeno, ^{16}O viene definito l'isotopo "leggero" mentre ^{18}O quello "pesante"; ^{17}O è talmente raro da essere spesso tralasciato nelle analisi.

Solitamente la misura della concentrazione degli isotopi viene espressa come rapporto piuttosto che come abbondanza assoluta (in quanto si parlerebbe di numeri molto piccoli). Questo rapporto isotopico viene indicato con la lettera R e, per convenzione, viene definito come l'abbondanza dell'isotopo pesante diviso per l'abbondanza di quello leggero. Riprendendo le proporzioni globali mostrate prima, la formula che segue è:

$$R = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} = \frac{0,205}{99,757} = 0,002055$$

Siccome il frazionamento isotopico naturale è relativamente ridotto e ^{18}O è sempre molto più raro di ^{16}O , il rapporto isotopico che si riscontra nella materia di origine naturale è generalmente vicino a quello sopra indicato.

Piccole differenze tra numeri molto piccoli sono poco pratiche, quindi il rapporto tra gli isotopi di ossigeno viene generalmente indicato come deviazione (delta) dal rapporto isotopico dell'ossigeno di uno standard in parti "per mille" (‰).

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{R_{\text{campione}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) \times 1000$$

Se il valore di $\delta^{18}\text{O}$ risultante è positivo, significa che il campione in studio ha subito un arricchimento in isotopi pesanti rispetto allo standard di riferimento; mentre se il $\delta^{18}\text{O}$ è negativo, vuol dire che il campione ha subito un arricchimento in isotopi leggeri (quindi un impoverimento in isotopi pesanti) (Cooke e Rohling, 2003).

Nei diversi laboratori vengono utilizzati vari standard ma sono tutti calibrati con standard internazionali di riferimento in modo da garantire un'uniformità nei risultati. In origine, gli standard storici erano la *PeeDee Belemnite* (*Belemnitella americana*) risalente al Cretaceo (formazione Pee Dee in North Carolina) e/o la

Standard Mean Ocean Water (SMOW). La PDB è lo standard di riferimento per lo studio dei carbonati ed è definita con un $\delta^{18}\text{O}$ e un $\delta^{13}\text{C}$ uguali a zero (Epstein *et al.*, 1953). La SMOW, invece, viene utilizzata per lo studio delle acque ed è rappresentata dal valore medio delle acque oceaniche attuali. Successivamente, a seguito di una conferenza a Vienna, sono stati individuati e scelti altri due standard di riferimento poiché la disponibilità dei campioni originali era terminata. Nacquero così, negli anni '90, la VPDB e la VSMOW che rispettivamente stanno per *Vienna Pee Dee Belemnite* e *Vienna Standard Mean Ocean Water*.

La composizione isotopica delle masse d'acqua oceaniche e dell'atmosfera varia all'interno del ciclo idrogeologico. Il frazionamento isotopico avviene localmente e globalmente durante processi come evaporazione e precipitazione suggerendo che la composizione isotopica dell'acqua marina sia influenzata dalla latitudine, salinità ed estensione delle calotte polari.

Le molecole di acqua, che sono formate da ossigeno leggero (H_2^{16}O), vengono coinvolte maggiormente nel processo di evaporazione poiché presentano una pressione di vapore leggermente inferiore rispetto al corrispondente isotopo pesante (H_2^{18}O), di conseguenza, il vapore acqueo risulta arricchito in isotopi leggeri rispetto all'acqua marina. Al contrario, invece, nel momento in cui si verificano precipitazioni, le nubi tendono a rilasciare con più facilità gocce d'acqua arricchite da ossigeno pesante. Per questo motivo, le acque salate che vengono sottoposte ad una forte evaporazione risultano essere arricchite in isotopi pesanti rispetto alle acque dolci.

Il ciclo idrogeologico determina, quindi, un importante ed esteso meccanismo di frazionamento isotopico che prende il nome di “*distillazione di Rayleigh*” (Gat, 1966). L'acqua, leggermente impoverita in ^{18}O , evapora dalle acque oceaniche calde dell'equatore e dei tropici ed inizia a muoversi, sotto forma di vapore acqueo (nuvole), verso le latitudini maggiori. Da quel momento, l'acqua pesante, ricca in ^{18}O , condensa gradualmente ed inizia a piovere: come risultato il vapore acqueo viene privato di ^{18}O (*Rain-out effect*). Mano a mano che si spostano verso latitudini maggiori, le nuvole portano, gradualmente, precipitazioni sempre più leggere, seguendo un processo noto come *Latitude effect* (Dansgaard, 1964). Le precipitazioni in assoluto più impoverite in ^{18}O sono le nevicate nella parte interna dell'Artico e dell'Antartide, le quali mostrano valori di $\delta^{18}\text{O}$ di circa -5‰ rispetto

a SMOW. Quindi, le calotte polari ospitano l'acqua più leggera disponibile nell'intero sistema. Tuttavia, il tempo di miscelazione, che garantisce la compensazione tra l'acqua ricca in ^{18}O delle regioni equatoriali e l'acqua impoverita in ^{18}O delle alte latitudini, è molto corto nella scala geologica (valore moderno è ca. 1000 anni). Ne segue che, nonostante le perturbazioni del $\delta^{18}\text{O}$ che possono verificarsi a scala locale, l'oceano globale rimane, attualmente, in equilibrio isotopico, come mostrato dai valori stabili di SMOW.

5.2 - ISOTOPI DELL'OSSIGENO COME PROXY PALEOCLIMATICI

Gli isotopi stabili dell'ossigeno sono importanti per la ricerca stratigrafica, paleontologica, paleoceanografica, paleoclimatica e paleoecologica. Vengono utilizzati come *proxy* cioè come indicatori e fungono da “contenitori”, di informazioni sul passato, raccogliendo dati in modo indiretto; solitamente sono contenuti all'interno di “archivi”. Nel nostro caso specifico, per il lavoro di questa tesi, sono stati presi in considerazione come proxy i gusci del foraminifero bentonico *Uvigerina peregrina*, che si trovavano all'interno di sedimenti mediterranei (“archivio”).

Come anticipato precedentemente, una molecola con l'isotopo pesante presenta dei legami covalenti di maggiore entità e una minore energia vibrazionale rispetto alla sua controparte più leggera, ed è quindi meno reattiva. Questa differenza di reattività è influenzata dalla temperatura ambientale poiché un incremento della temperatura riduce le differenze nella reattività di due molecole con isotopi diversi (essenzialmente perché tutto vibra più velocemente ad alte temperature) (Pearson, 2012). L'idea che questo effetto potesse essere utilizzato per misurare il rapporto di isotopi dell'ossigeno, in un guscio di calcite, per determinare la temperatura alla quale è avvenuta la calcificazione risale ai lavori di Harold Urey e dei suoi colleghi (Urey, 1947). Urey sosteneva che la concentrazione di isotopi stabili nel carbonato di calcio dipendesse essenzialmente dalla temperatura e dalla composizione della soluzione acquosa nella quale precipitava la calcite.

In pratica, Urey intuì che durante la precipitazione della calcite dei gusci dei fossili (marini) il contenuto relativo dell'isotopo leggero dell'ossigeno ^{16}O dovesse aumentare al crescere della temperatura, infatti ^{16}O ha una maggiore energia

vibrazionale rispetto al più pesante ^{18}O , e quindi avrebbe potuto essere incorporato più facilmente nella struttura cristallina della calcite dei gusci.

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

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

Dove $\delta_{\text{carbonate}}$ indica il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite, δ_{seawater} indica il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua di mare, in cui la calcite è precipitata, e T indica la temperatura. Mentre il $\delta^{18}\text{O}$ della calcite viene facilmente misurato dai gusci fossili, il $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua marina non può essere stimato per gli oceani del passato. Si è scelto, quindi, di utilizzare il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque oceaniche attuali considerandolo invariato o costante nel tempo ($\delta_{\text{past seawater}} = \delta_{\text{present seawater}} = 0$). Viene messo in evidenza, da questa equazione, come i carbonati con isotopi più pesanti precipitino in acque più fredde.

La sopracitata equazione è stata poi successivamente rivista e modificata da altri studi (Epstein *et al.*, 1953; Horibe e Oba, 1972; Grossman e Ku, 1986).

Inizialmente, Urey e il suo gruppo si concentrarono nello studio dei bivalvi ma ben presto divenne chiaro che, per i loro esperimenti, sarebbe stato meglio utilizzare fossili più comuni, presenti con maggiore continuità e in ambienti diversi.

Grazie allo sviluppo di nuove tecniche di perforazione del fondale marino, si cominciarono a prendere in considerazione i foraminiferi planctonici. Questi venivano ritrovati in carote, prelevate dai fondali oceanici, in abbondanza e con continuità. Sono presenti anche i foraminiferi bentonici, nei depositi pelagici, ma con frequenze molto più basse.

L'applicazione dello studio degli isotopi dell'ossigeno nei foraminiferi è stata sviluppata da un altro collega di Urey, il micropaleontologo Cesare Emiliani. Emiliani fu il primo a concentrare la sua attenzione sui foraminiferi planctonici, separando manualmente diverse specie per le analisi. Usando un campione proveniente dal fondale marino dei Caraibi, ha dimostrato che differenti specie, provenienti dallo stesso campione, presentano rapporti isotopici dell'ossigeno

significativamente diversi, ciò è stato interpretato come una rappresentazione di differenti habitat di profondità (Emiliani, 1954a).

Emiliani poi si concentrò sui foraminiferi bentonici con l'obiettivo di determinare le temperature del fondale marino nel passato che, fino a quel momento, era stato trattato come un ambiente imperturbato. Il suo studio si basò sul confronto delle paleotemperature del $\delta^{18}\text{O}$ dei foraminiferi bentonici calcarei dell'Oligocene, del Miocene e del Pliocene provenienti dall'Oceano Pacifico. Stimò che la temperatura del fondale fosse diminuita da 10.4 a 7.0 a 2.2°C attraverso le tre epoche. Questo si correlava bene con l'abbondanza di evidenze geologiche e paleobotaniche a supporto del raffreddamento globale durante il Cenozoico (Emiliani, 1954b; vedi anche Emiliani, 1961). Questa scoperta funge da punto fondamentale per la scienza della paleoceanografia (Hay and Zakevich, 1999). Analizzando i foraminiferi planctonici su campioni che vanno dall'Olocene al tardo Pleistocene, Emiliani (1955) dimostrò l'esistenza di una serie di cicli glaciali che nominò "Stage isotopici" e che numerò, all'indietro nel tempo, prendendo massimi e minimi isotopici successivi.

Evidentemente, gli isotopi dell'ossigeno riflettono i cicli climatici glaciali-interglaciali che i geologi studiavano da oltre un secolo sulle terre emerse.

Assieme alle nuove scoperte ci furono anche contestazioni: pochi dubitavano che il $\delta^{18}\text{O}$ fosse un "proxy" del clima, ma molti erano scettici sul valore della correlazione diretta (e quantitativa) fra isotopi dell'ossigeno e temperatura.

La convinzione iniziale che il δ_{seawater} potesse considerarsi poco variabile nel passato geologico venne abbandonata. In particolare, mantenendolo costante, dall'equazione delle paleotemperature risultavano valori strani o incompatibili con altre indicazioni. Nello specifico, le variazioni misurate per il $\delta_{\text{carbonate}}$ non potevano dipendere solo dalla temperatura; altrimenti si sarebbero dovuti ipotizzare variazioni di T°C non verosimili.

Molti erano convinti che la crescita e lo scioglimento delle calotte glaciali del Pleistocene dovessero aver avuto un'influenza nei rapporti tra il $\delta_{\text{carbonate}}$ e il δ_{seawater} dei foraminiferi planctonici. Urey e i suoi colleghi, non avevano infatti considerato la distillazione di Rayleigh con il relativo "effetto stoccaggio" delle calotte glaciali. Durante i periodi glaciali, elevate quantità di ^{16}O vengono stoccate nelle calotte polari in accrescimento provocando un arricchimento in isotopi pesanti di ossigeno

nella composizione isotopica delle acque oceaniche ($\delta_{\text{seawater}} > \text{SMOW}$). Al contrario invece, durante i periodi interglaciali, le calotte polari si sciogliono e il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque oceaniche ritorna ad essere simile ai valori attuali ($\delta_{\text{seawater}} = \text{SMOW}$).

Ci si chiedeva, a questo punto, quanto l'effetto glaciale fosse più importante della temperatura nel determinare i valori del $\delta^{18}\text{O}$.

Se gli studi di Cesare Emiliani si erano, fino a quel momento, concentrati sui gusci dei foraminiferi planctonici, i quali vivendo immersi nella colonna d'acqua mostrano una rapida risposta alle variazioni di temperatura locale, Nick Shackleswrton (1967) sviluppò l'idea di considerare i gusci dei foraminiferi bentonici per registrare meglio le variazioni climatiche a livello globale. Vivendo a contatto col fondale marino, i foraminiferi bentonici, sono in minima parte soggetti a variazioni di temperatura, tant'è che negli oceani la temperatura diminuisce, mano a mano che aumenta la profondità, fino a stabilizzarsi a un valore costante (circa 1°C). A questo punto, si può attribuire il valore costante alla temperatura e, così facendo, risolvere l'equazione di Epstein.

Andando a confrontare le curve isotopiche dei foraminiferi bentonici con quelle dei foraminiferi planctonici (correlazione diretta), si osservano sostanzialmente le stesse variazioni nel $\delta^{18}\text{O}$ semplicemente traslate. Questo ci fornisce un'informazione fondamentale: i foraminiferi planctonici sono sottoposti ad importanti variazioni di temperatura e, nonostante questo, la curva del $\delta^{18}\text{O}$ segue lo stesso pattern dei foraminiferi bentonici suggerendo che quindi la temperatura influisce in maniera molto limitata.

L'effetto glaciale è quindi il principale responsabile della variazione del $\delta^{18}\text{O}$, in pieno oceano, rappresentando circa il 90% del segnale (Charles e Fairbanks, 1990).

5.3 - STRATIGRAFIA ISOTOPICA

Oltre ad essere un importante strumento dal punto di vista paleoclimatico, il $\delta^{18}\text{O}$ assume un ruolo fondamentale anche nella stratigrafia, in particolare nel recente (Plio-Pleistocene).

Si formano i primi stack isotopici partendo da una raccolta di record che vengono sovrapposti e "aggiustati". Uno dei più importanti (Lisiecki e Raymo, 2005) si

distribuisce su 5,3 Myr ed è una media di 57 record di $\delta^{18}\text{O}$ bentonico, distribuiti a livello globale, raccolti dalla letteratura scientifica.

Su queste curve vengono riconosciuti picchi glaciali ed interglaciali (molto marcati negli ultimi 800 kym) e oscillazioni minori. Questi picchi vanno a marcare intervalli che prendono il nome di Marine Isotope Stage (MIS), che vengono numerati a ritroso partendo dall'interglaciale attuale (MIS 1). Anche i picchi minori sono codificati numericamente e vengono chiamati stadiali (periodi con temperature più fredde durante un interglaciale) e interstadiali (periodi con temperature più calde all'interno di un glaciale).

La stratigrafia isotopica (Oxygen Isotopic Stratigraphy) è la suddivisione del tempo geologico in base ad una successione di eventi isotopici. Il principio vale a scale molto diverse. La OIS è ora uno standard di riferimento per datare con molta precisione (poche migliaia di anni) la parte più recente del Tempo Geologico.

Nell'ultimo milione d'anni circa, le curve isotopiche dell'ossigeno mostrano una tipica forma a “dente di sega”. Si è osservato un lento ma graduale “appesantimento” del $\delta^{18}\text{O}$ fino ai massimi glaciali, seguito da una rapidissima diminuzione a valori tipici dell'interglaciale (le calotte glaciali crescono lentamente, poi subiscono un veloce “collasso” cioè la deglaciazione).

Questo pattern, delle curve isotopiche, venne messo in evidenza nel 1970 da Broecker e Van Donk, che denominarono “terminazione” la transizione, se molto rapida, dalle condizioni di massimo glaciale a quelle interglaciali. Si riconoscono 5 “vere” terminazioni, riferite agli ultimi cicli climatici (ca. 400ky) che durano fra ca 80 e 120 ky ciascuno. Le terminazioni vengono indicate, a ritroso, con numeri romani.

6 - MATERIALI E METODI

Per questo lavoro di tesi sono stati analizzati 257 campioni. In ciascuno di questi sono stati ricercati esemplari di *Uvigerina peregrina* e, solo in 124, esemplari di *Cibicides pachiderma* (la seconda specie non è stata presa in considerazione nelle analisi previste da questa tesi). I campioni sono stati raccolti e spediti dal centro di analisi di Palermo. Arrivati a Padova erano già stati sottoposti alla prima fase di pulitura con setacciatura.

6.1 - PICKING

Il picking è un'operazione volta al riconoscimento, la cattura e il recupero dei gusci di foraminiferi attraverso il microscopio ottico. Questa fase di lavoro è stata svolta principalmente presso l'abitazione della tesista utilizzando un microscopio ottico fornito dall'università (Figura 6.1).

Come prima cosa, è stato necessario sottoporre i campioni ad una setacciatura a secco (maglia 150 μm), in modo da rimuovere i residui non rilevanti per la nostra analisi. Successivamente, l'ausilio di un pennello a setole estremamente sottili, inumidite in acqua deionizzata, permette di andare a prelevare i singoli esemplari. Per ogni campione sono stati prelevati all'incirca 15 esemplari del foraminifero bentonico *Uvigerina peregrina*. La fauna dei campioni risultava particolarmente danneggiata in corrispondenza dei livelli di sapropel; in alcuni casi non è stato possibile individuare nessun esemplare di *U. peregrina*.

I diversi esemplari, dopo essere stati raccolti, sono stati inseriti in slide di plastica in attesa dell'analisi allo spettrometro (Figura 6.2).



Figura 6.1 – Tavolo di lavoro per la fase del Picking

6.2 - PREPARAZIONE PER L'ANALISI ISOTOPICA

Al picking segue un lavoro di preparazione dei campioni prima che vengano inseriti nello spettrometro di massa per fare le analisi. Questa fase si è svolta nel laboratorio di micropaleontologia presso il Dipartimento di Geoscienze.

Da ciascuna slide sono stati prelevati i vari esemplari e trasferiti, sempre tramite l'ausilio del pennello a setole sottili imbevute di acqua ionizzata, in provette di vetro. Ogni provetta di vetro è stata poi inserita in un rack di preparazione, per un

totali di circa 60 provette ogni rack. Oltre agli esemplari di *U. peregrina*, all'interno del rack, sono state inserite anche delle provette contenenti gli standard di riferimento in modo da poter calibrare le misurazioni. Questi standard sono stati prelevati e pesati nel laboratorio di spettrometria (Dipartimento di Geoscienze), grazie all'ausilio della bilancia a tre cifre decimali (Figura 6.2), in modo da sottoporre all'analisi una quantità variabile tra 0,230 e 0,340 mg per ogni provetta. Lo standard utilizzato in più provette è denominato "MAQ1" (Marmo di Carrara) ed è calibrato rispetto a quello di riferimento VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) ($\delta^{13}\text{C} = 2,58\text{‰}$ e $\delta^{18}\text{O} = -1,15\text{‰}$ VPDB). Su altre tre provette, viene invece utilizzato "GR1" (marmo di contatto proveniente dalla zona di Passo San Pellegrino) che viene confrontato con lo storico delle analisi per verificare la compatibilità delle analisi.

I 5 rack risultanti, sono stati quindi inseriti, uno alla volta, nel rack dello spettrometro di massa. La preparazione dei campioni, e le successive analisi, sono state supervisionate dalla dottoressa Rossin e dal Professor Preto. Viene quindi analizzato il diossido di carbonio (CO_2), ottenuto per acidificazione del carbonato dei gusci, che ha permesso di ottenere i valori relativi di $\delta^{18}\text{O}$.



Figura 6.2 – Bilancia a tre cifre decimali

6.3 - LO SPETTROMETRO DI MASSA

6.3.1 - INTRODUZIONE

La spettrometria di massa è una scienza che si basa sul principio di poter separare una miscela di ioni, in funzione del loro rapporto massa/carica, tramite campi magnetici. Tale miscela di ioni viene ottenuta attraverso un processo di ionizzazione delle molecole del campione, facendole attraversare un fascio di elettroni ad energia nota.

L'IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) è una branca specializzata della spettrometria di massa. Questa metodologia, in particolare, viene utilizzata per misurare l'abbondanza relativa dei differenti isotopi in un dato campione.

Nel campo delle Scienze della Terra e Scienze Ambientali, la spettrometria di massa degli isotopi ha due differenti applicazioni:

- Le analisi sugli isotopi stabili, solitamente, riguardano le variazioni isotopiche causate da processi di “frazionamento isotopico” nei sistemi naturali.
- Le analisi sugli isotopi radiogenici producono misure delle abbondanze dei prodotti di decadimento e sono utilizzati con fini cronologici.

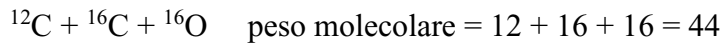
E' stato possibile sviluppare questa tecnica partendo dal presupposto che: il cambiamento di massa tra gli isotopi leggeri (peso atomico < 40) è abbastanza grande da produrre variazioni nel comportamento chimico, fisico e biologico delle diverse specie.

Se gli elementi che devono essere analizzati (e.g. C, O) sono preservati dentro una certa sostanza, come un carbonato di calcio (CaCO_3), questa deve essere convertita nella forma gassosa (e.g. CO_2).

Pertanto, il segnale degli isotopi stabili di carbonio e ossigeno dai gusci dei foraminiferi sono sotto forma di molecole di diossido di carbonio (CO_2) derivanti dalla reazione tra CaCO_3 e acido ortofosforico (H_3PO_4) come segue:



Le risultanti molecole di CO₂ mostrano di avere un differente peso molecolare, dipendente dalle sue diverse componenti isotopiche (C e O). Molecole con più di un isotopo raro (“pesante”), sono, in generale, estremamente rare. Le combinazioni più comuni di isotopi nella CO₂ sono:



Queste differenze nel peso molecolare sono i parametri che possono essere misurati negli spettrometri di massa. Generalmente, le molecole di diossido di carbonio formate solo con isotopi leggeri (peso molecolare =44) sono di gran lunga le più abbondanti; concentrazioni di isotopi più pesanti (¹³C e ¹⁸O) sono talmente leggere che risulta impossibile esprimerli precisamente in termini di quantità assoluta.

Dunque, in Geochimica, Paleoclimatologia e Paleoceanografia, invece di misurare la concentrazione degli isotopi, la concentrazione di isotopi di un campione viene comparata con la concentrazione di isotopi di un campione standard di riferimento (Hoefs, 1997). I risultati forniti dallo spettrometro di massa sono perciò espressi con una notazione delta (δ), che rappresenta la “differenza” isotopica tra il campione e le misurazioni standard.

6.3.2 - ANALISI

Lo spettrometro di massa, presente nel Dipartimento di Geoscienze dell’Università di Padova, è un IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) Thermo Scientific Delta V Advantage, operante in flusso continuo connesso a GasBench II.

Il procedimento di analisi inizia con un’immissione di elio nelle singole provette tramite un ago in grado di perforare il setto di gomma che si trova sul tappo delle provette, questo gas ha la funzione di sostituire l’aria presente che potrebbe falsare i dati ricavati dalle analisi isotopiche; questa prima fase dura 4-5 min per campione.

Successivamente, si fanno reagire i campioni con acido ortofosforico concentrato (H₃PO₄ > 99%) per circa tre ore, al fine di trasformare la calcite, dei gusci dei

foraminiferi, in anidride carbonica e acqua. Questa reazione chimica si effettua a 70°C nel GasBench perché H_3PO_4 concentrato a temperatura ambiente è solido, passate le tre ore si ritroveranno, all'interno delle provette, solo elio e diossido di carbonio.

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

7 – ANALISI DEI RISULTATI

La figura 7.1 sintetizza i risultati ottenuti e la loro interpretazione cronostratigrafica. Nell'ordine, da sinistra sono indicati: la magnetostratigrafia, la litologia della sezione "Mandorlo", la curva del $\delta^{18}\text{O}$, la curva dell'insolazione totale e la relativa correlazione coi cicli orbitali di precessione. I dati relativi al $\delta^{13}\text{C}$ non sono stati discussi in questo elaborato.

Il Mediterraneo, come già accennato precedentemente, è un bacino chiuso che risponde in modo vigoroso alle variazioni climatiche a scala globale e regionale. Basti pensare che, per esempio, la variabilità annuale della temperatura delle sue acque superficiali presenta un range nell'ordine dei 10°C, mentre l'adiacente Oceano Atlantico non supera i 5-6°C (Locarini *et al.*, 2006). Il Mediterraneo è pertanto, da sempre, un'eccezionale area di studio per indagare il clima del passato geologico recente.

La maggior parte degli studi sulla variabilità climatica naturale si sono concentrati sull'intervallo tardo pleistocenico, quando le alternanze tra periodi glaciali e interglaciali sono molto marcate e seguono una periodicità di ca. 100 kyr (Imbrie *et al.*, 1993). Al contrario, i cicli glaciale-interglaciale del tardo Pliocene e del Pleistocene inferiore sono meno marcati e sembrano controllati da cicli di obliquità, con periodo di ca. 40 kyr (Shackleton *et al.*, 1984; Ruddiman *et al.*, 1986; Raymo *et al.*, 1989). Il Gelasiano sembra rappresentare l'intervallo durante il quale la variabilità glaciale-interglaciale si intensifica dopo un lungo intervallo caratterizzato da climi persistentemente caldi (il "Pliocene caldo" Auct.; e.g., Herbert *et al.*, 2015).

I 257 campioni analizzati sono stati raccolti durante una campagna che si proponeva di rivisitare la sezione "tipo" del Gelasiano studiando un profilo diverso da quello dove è stato definito il GSSP del Piano, che presenta numerose criticità e andrebbe pertanto ridiscusso. Gran parte dei campioni studiati contiene abbondante meiofauna bentonica, cosa che ha permesso di raccogliere un numero adeguato di individui per le analisi isotopiche. Alcuni campioni presentavano invece un colore aranciato ed erano caratterizzati da faune bentoniche molto impoverite o addirittura

assenti, ed erano nello specifico privi di *Uvigerina peregrina*. Tutti questi campioni appartengono ad orizzonti sapropelitici, e non hanno pertanto fornito risultati. Il cluster di campioni sterili di maggiore consistenza è stato ritrovato a partire da una quota di 6441 cm fino a 6608 cm dove, su sette campioni analizzati, solo due sono riusciti a fornire dati.

Descriviamo la successione con andamento senso pozzo (dall'alto verso il basso), tenendo come riferimento (quota = 0) il tetto del sapropel A5, noto anche come “Nicola bed” (Rio *et al.*, 1996). La successione si apre con un valore “pesante” del $\delta^{18}\text{O}$ (circa 2,925‰) alla quota massima di 8575 cm. Seguono una serie di oscillazioni per i successivi 600 cm circa, che culminano nel picco più “pesante” di tutta la successione, a quota 7975 cm, con un $\delta^{18}\text{O}$ di 3,228‰. Questo picco si colloca appena sopra la comparsa di *Neogloboquadrina pachyderma*. Pertanto, per confronto coi dati in letteratura, esso è stato correlato al MIS 62, ed indica un intervallo glaciale particolarmente marcato nell'intorno del limite Gelasiano/Calabriano. Segue un “alleggerimento” dei valori che prosegue fino al punto più “leggero” di tutta la successione ($\delta^{18}\text{O} = 1,302‰$), raggiunto alla quota di 7508 cm, correlabile col periodo interglaciale del MIS 65. Di seguito abbiamo due picchi di valori “pesanti”, di cui il primo corrispondente al MIS 66 ($\delta^{18}\text{O} = 2,535‰$), per poi tornare ad un altro minimo alla quota di 7008 cm ($\delta^{18}\text{O} = 1,358‰$) corrispondente al MIS 67. Sia il MIS 65 che il MIS 67 mostrano un picco ben definito, in linea con gli studi precedenti (Lisiecki e Raymo, 2005). Seguono oscillazioni contenute ($2,5‰ < \delta^{18}\text{O} < 1,9‰$) per i successivi 1600 cm circa. Un picco “pesante” a quota 6441 cm con $\delta^{18}\text{O} = 2,714‰$ rappresenta il glaciale del MIS 70, seguito da un minimo alla quota di 5608 cm con $\delta^{18}\text{O} = 2,107‰$ che corrisponde all'intervallo interglaciale del MIS 71. Sono presenti poi oscillazioni di maggiore ampiezza, partendo da un picco di valori “pesanti” alla quota di 5241 cm ($\delta^{18}\text{O} = 2,849‰$, MIS 72), che porteranno ad un minimo “leggero” alla quota di 4708 cm ($\delta^{18}\text{O} = 1,609‰$). Segue un ulteriore picco positivo a quota 4608 cm ($\delta^{18}\text{O} = 2,833‰$) che rappresenta il glaciale MIS 74. Questo glaciale è ben distinguibile, in quanto approssimato in letteratura dalla scomparsa del nannofossile calcareo *Discoaster brouweri*. Abbiamo poi una serie di oscillazioni che variano tra 2,6‰ e 1,68‰ fino alla quota di 3341 cm, seguita da un cluster di picchi “pesanti” molto ravvicinati, con valori tra 2,573‰ e 3,020‰, distribuiti su uno spessore di

circa 133 cm. A quota 3308 cm, con un $\delta^{18}\text{O}$ di 3,020‰, troviamo il MIS 78. Segue poi una progressione verso valori più “leggeri” fino a un minimo ($\delta^{18}\text{O} = 1,741\text{‰}$) alla quota di 2608 cm. All’interno di questa progressione abbiamo anche una leggera risalita che va ad individuare il MIS 80 alla quota di 2875 cm, con un $\delta^{18}\text{O} = 2,596\text{‰}$. Anche in questo caso, l’interpretazione visuale è avvalorata dal dato di primo influsso di *Globorotalia inflata*, un dato ben inquadrato cronologicamente nelle successioni del Mediterraneo. A questo punto, i valori si “appesantiscono” bruscamente con massimi molto alti, e un picco raggiunto alla quota di 2408 cm ($\delta^{18}\text{O} = 2,960\text{‰}$) che corrisponde al glaciale MIS 82. Notiamo che sia il MIS 78 che il MIS 82, in particolare, forniscono un segnale con un’anatomia in linea con gli studi precedenti (Lisiecki e Raymo, 2005). Immediatamente al di sotto si osserva una brusca discesa della curva, con un minimo che raggiunge il valore di $\delta^{18}\text{O} = 1,767\text{‰}$. Segue una risalita con un massimo a 2108 cm ($\delta^{18}\text{O} = 2,560\text{‰}$), corrispondente al MIS 86. Di seguito abbiamo una serie di oscillazioni contenute, per i successivi 1234 cm, che variano tra 2,320‰ e 1,573‰. All’interno di queste oscillazioni, troviamo due picchi a quota 1575 e 1275 cm ($\delta^{18}\text{O} = 2,213\text{‰}$ e 2,300‰) che corrispondono ai MIS 90 e 92, rispettivamente. Un ulteriore picco a quota 1041 cm, con $\delta^{18}\text{O} = 2,110\text{‰}$, dovrebbe rappresentare il MIS 96, un glaciale molto sviluppato alla base del Gelasiano. Sorprendentemente, i valori relativi al MIS 96 sono marcatamente meno “pesanti” di quanto atteso (Lisiecki e Raymo, 2005). Considerati i tassi di sedimentazione molto ridotti in questo intervallo, il problema potrebbe risiedere in una risoluzione di campionatura troppo rada, che non avrebbe permesso di identificare l’intervallo di massimo glaciale. Tuttavia, l’interpretazione è avvalorata dal segnale di presenza di *Neoglobobquadrina atlantica*, che in questo intervallo stratigrafico compare con tre picchi distinti a marcare i glaciali MIS 96, 98 e 100 (Becker *et al.*, 2005). Un appesantimento a 741 cm con $\delta^{18}\text{O} = 2,910\text{‰}$ marca il MIS 98. Il segnale è particolarmente marcato, a confermare l’ipotesi secondo cui le temperature delle acque superficiali hanno raggiunto valori molto bassi in corrispondenza all’intervallo MIS 100-96 (Herbert *et al.*, 2005). Il picco a 441 cm corrisponde al glaciale MIS 100. Quest’ultimo marca il definitivo inizio della “Northern Hemisphere Glaciation” (Shackleton *et al.*, 1984; Raymo *et al.*, 1989). Le nostre analisi confermano che nella sezione di Monte San Nicola tale evento è registrato perfettamente (Becker *et al.*, 2005). La successione

si conclude con valori vicini al 2‰ registrando, come ultimo dato, un $\delta^{18}\text{O} = 1,953$ alla profondità di -585 cm. Come atteso, il limite Piacenziano/Gelasiano cade in corrispondenza al MIS 103.

Un segnale molto evidente è fornito dallo spessore degli intervalli sapropelitici, che aumenta verso l'alto avvicinandosi al limite Gelasiano/Calabriano (Fig. 7.1). Questa tendenza riflette il generale aumento dei tassi di sedimentazione nel Mediterraneo centrale nell'intervallo in esame, come confermato nella sezione di riferimento di Vrica (Calabria; Pasini e Colalongo, 1997; Raffi e Thunell, 1996).

La sezione analizzata in questo lavoro di Tesi, denominata "Mandorlo", dimostra di possedere tutti i requisiti di base richiesti per ospitare l'Astronomical Unit Stratotype del piano Gelasiano, in quanto l'intera unità è rappresentata lungo un'unica verticale per mezzo di un record stratigrafico continuo, indisturbato e fossilifero (Capraro et al., 2022, Rio et al., 1998).

La curva isotopica qui presentata presenta alcune criticità, fra le quali spicca il cattivo record del MIS 96, e saranno necessarie ulteriori analisi per migliorare il record disponibile.

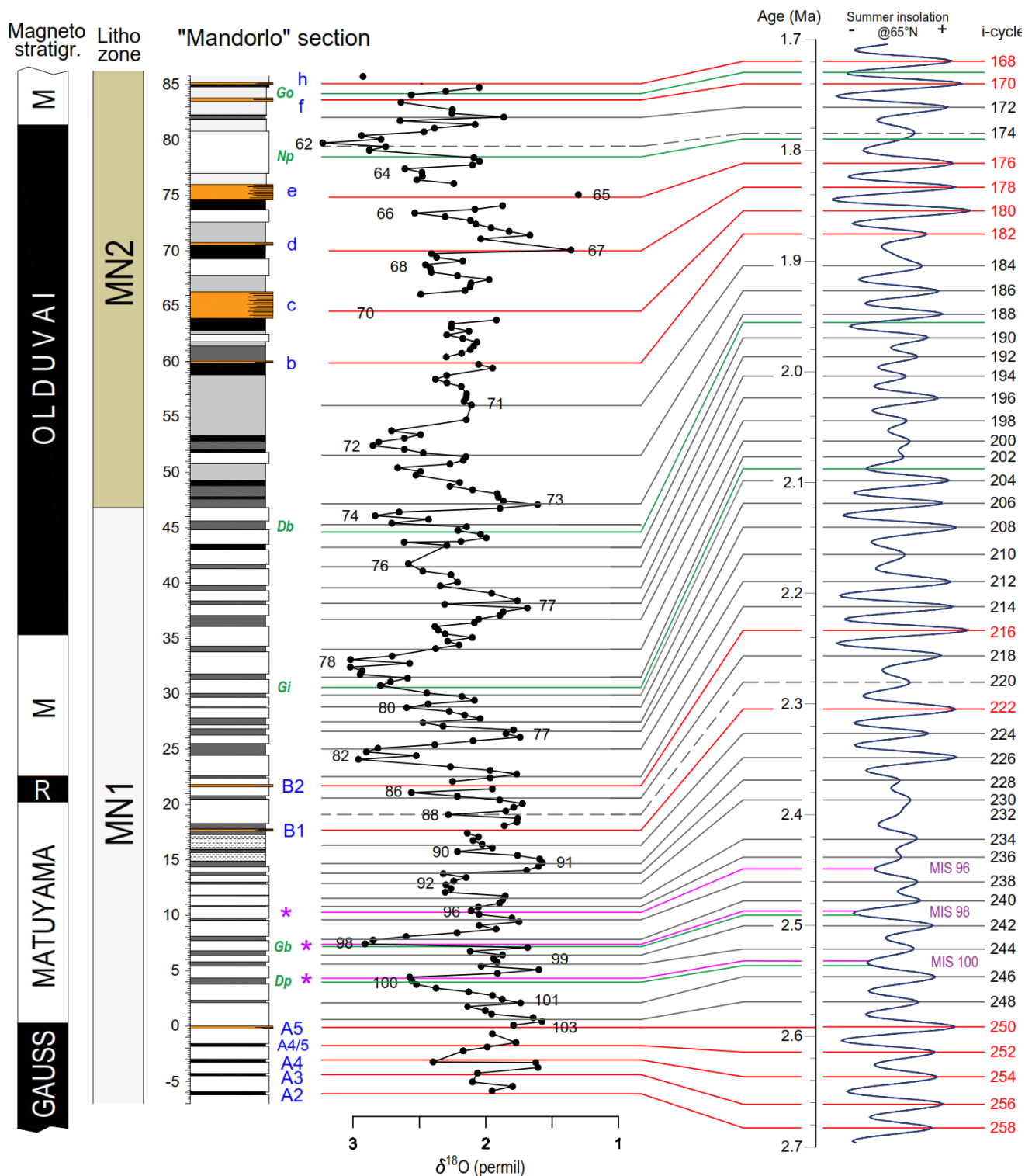


Figura 7.1 – Curva del $\delta^{18}\text{O}$ per *U. peregrina* ricostruita e sua interpretazione cronologica. Le sigle in verde si riferiscono a bioorizzonti citati nel testo. Le sigle in blu indicano sapropel, correlati con linee rosse ai rispettivi picchi di insolazione. Gli asterischi viola indicano i tre influssi di *N. atlantica* nei MIS 100, 98 e 96 (v. testo). R: Reunion Subchron. M: Matuyama.

8 – CONCLUSIONI

Il lavoro di questa tesi ha reso possibile uno sguardo generale sull'intero piano del Gelasiano. E' stato possibile ricostruire la curva degli isotopi dell'ossigeno per un intervallo particolarmente ampio. I dati, da noi registrati, sembrano essere in accordo con gli studi precedenti (in particolare con il lavoro di Lisiecki e Rymo del 2005). Alcuni periodi glaciali non hanno fornito il segnale che ci si aspettava ma ciò potrebbe essere dovuto a vari problemi nella raccolta dei dati. In generale, saranno sicuramente necessarie ulteriori analisi per approfondire meglio lo studio di questo intervallo, in particolare nei suoi punti più critici

BIBLIOGRAFIA

- ALHAMMOUD, B., BÉRANGER, K., MORTIER, L., CRÉPON, M. & DEKEYSER, I., 2005. *Surface circulation of the Levantine Basin: comparison of model results with observations*. *Progress in Oceanography*, 66, 299-320.
- ALTENBACH, A., SARNTHEIN, M., 1989. *Productivity record in benthic foraminifera*. In: *Bergher, W.H., Smetacek, V.S. Wefer, G (eds) Productivity in the ocean: present and past*, Danelm Konferenzen, Chichester. Wiley and Sons Ltd., Bath, pp. 255-269.
- ALVERSON, K., BRADLEY, R., PEDERSEN, T., 2003. *Paleoclimate, Global Change and the Future*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 220 pp.
- ANASTASAKIS, G.C., STANLEY, D.J., 1986. *Uppermost sapropel, eastern Mediterranean: Paleoceanography and stagnation*. *National Geographic Research*, 2, 179-197.
- BENEO E., 1958. *Sull'olistostroma quaternario di Gela (Sicilia meridionale)*. *Boll. Serv. Geol. D'It.* 79, 5-15
- BECKER, J., LOURENS, L.J., HILGEN, F.J., VAN DER LAAN, E., KOUWENHOVEN, T.J., REICHAERT, G.-J., 2005. *Late Pliocene climate variability on Milankovitch to millennial time scales: a high-resolution study of MIS 100 from the Mediterranean*. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 228, 338-360.
- BERGER, W.H., WEFER, G., 1992. *Klimageschichte aus Tiefseesedimenten; neues vom Ontong-Java-Plateau (Westpazifik)*. *Naturwissenschaften*, 79, 541-550
- BIANCHI, D., ZAVATARELLI, M., PINARDI, N., CAPOZZI, R., CAPOTONDI, L., CORSELLI, C., MASINA, S., 2006. *Simulation of ecosystem response*

during the sapropel S1 deposition event. *Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 235, 265-287

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

BILAL, U., HAQ, A.B., 1998. *Introduction to marine microplaeontology*. pp. 19-78.

BONADUCE, G., SPROVIERI, R., 1984. *The appearance of *Cytheropteron testudo* Sars (Crustacea: ostracoda) is a Pliocene event. Evidences from a Sicilian sequence (Italy)*. *Boll. Soc. Paleontol. Ital.* 23 (1), 131-136

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

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

BRADLEY, W.H., 1938. *Mediterranean sediments and Pleistocene sea levels*. *Science*, 88, 376-379

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

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

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

CAPRARO, L., BONOMO, S., DI STEFANO, A., FERRETTI, P., FORNACIARI, E., GALEOTTI, S., INCARBONA, A., MACRI', P., RAFFI, I.,

- SABATINO, N., SPERANZA, F., SPROVIERI, F., DI STEFANO, E., SPROVIERI, R., RIO, D., 2022. *The Monte San Nicola section (Sicily) revisited: A potential unit-stratotype of the Gelasian Stage*. Quaternary Science Reviews, pp. 1,2,3,4.
- CARUSO, A., 2004 *Climatic changes during late Pliocene and early Pleistocene at Capo Rossello (sicily, Italy): response from planktonic foraminifera*. In: Coccioni, R., et al. (Eds.), Proc. 1st Italian Meeting on Environmental Micropaleontology, vol. 9. Grzybowski Foundation Special Publication, pp. 17-36.
- CASTRADORI, D., 1993. Calcareous nannofossils and the origin of eastern Mediterranean sapropels. *Paleoceanography*, 8, 459-471.
- CASTRADORI, D., RIO, D., HILGEN, F.J., LOURENS, L.J., 1998 The global standard stratotype-section and point (GSSP) of the Piacenzian Stage (Middle Pliocene), *Episodes* 21, 88-93.
- CATALANO, R., VALENTI, V., ALBANESE, C., ACCAINO, F., SULLI, A., TINIVELLA, U., GIUSTINIANI, M., 2013. *Sicily's fold-thrust belt and slab roll-back: the SI.RI.PRO. seismic crustal transect*. *J. Geol. Soc.* 170, 451-464.
- 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
- CITA, M.B., GARTNER, S., 1973. *The stratotype Zanclean foraminiferal and nannofossil biostratigraphy*. *Riv. Ital. Paleontol.* 79 (4), 503-558.
- COOK, 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.

- CRISS, R.E., 1999 *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press, 264 pp.
- CULVER, S.J., 1991. *Early Cambrian Foraminifera from West Africa*. *Science* 254: 689-691
- DANSGAARD, W., 1964. *Stable isotopes in precipitation*. *Tellus* 16, 436-468
- DE VISSER, J.P., EBBING, J.H.J., GUDJONSSON, L., HILGEN, F.J., JORISSEN, F.J., VERHALLEN, P.J.J.M., ZEVENBOOM, D., 1989. *The origin of rhythmic bedding in the Pliocene Trubi Formation of Sicily, southern Italy*. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeocol.* 69, 45-66.
- DI STEFANO, E., SPROVIERI, R., CARUSO, A., 1993. *High resolution biochronology in the Monte Narbone formation of the Capo Rossello section and the Mediterranean first occurrence of Globorotalia truncatulinoides*. *Riv. Ital. Paleontol. Stratigr.* 99, 357-370.
- DUHR, A., HILKERT, A.W., 2008. *Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany. $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$. Determination of Carbonates Using Thermo Scientific GasBench II*, 2008. Thermo Fischer Scientific Inc.
- EMILIANI, C., 1954a. *Depth habitats of some pelagic foraminifera as indicated by oxygen isotope ratios*. *American Journal of Science*, 252: 149-158.
- EMILIANI, C., 1954b. *Temperature of Pacific bottom waters and polar superficial waters during the Tertiary*. *Science*, 119: 853-855.
- EMILIANI, C., 1955. *Pleistocene temperatures*. *Journal of Geology* 63, oo. 538-578.
- EMILIANI, C., 1961. *Paleotemperature analysis of the Caribbean Cores P6304-8 and P6304-9 and a generalised temperature curve for the last 425.000 years*. *Journal of Geology*, 74, 109-126.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1951. *Carbonate-water isotopic temperature scale*. *Geological Society of America Bulletin* 62; pp. 417-426.

- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H., UREY, H., 1953. *Revisited carbonate-water isotopic temperature scale*. Bull. Geol. Soc. Am., 64, pp. 1315-1326.
- FONT, J., MILLOT, C., SALAS, J., JULIA, A., CHIC, O., 1998. *The drift of Modified Atlantic Water from the Alboran Sea to the eastern Mediterranean*. *Scientia Marina*, 62, 211-216.
- GANSSEN, G., TROELESTRA, S.R., 1987. Paleoenvironmental changes from stable isotopes in planktonic foraminifera from Eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology*, 75 (1-4), 221-230.
- GASPARO MORTICELLI, M., VALENTI, V., CATALANO, R., SULLI, A., AGATE, M., AVELLONE, G., ALBANESE, C., BASILONE, L., GUGLIOTTA, C., 2015. *Deep controls on foreland basin system evolution along the Sicilian fold and thrust belt*. Bull. Soc. Geol. Fr. 186 (4-5), 273-290.
- GAT, J.R., 1966. *Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle*. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 24, 225-262.
- GHISSETTI, F., GORMAN, A.R., GRASSO, M., VEZZANI, L., 2009. *Imprint of foreland structure on the deformation of a thrust sheet: the Plio-Pleistocene Gela Nappe (southern Sicily, Italy)*. *Tectonics* 28, TC4015 <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2008TC002385>
- GRASSO, M., MANZONI, M., QUINTILI, A., 1987. *Misure magnetiche sui Trubi Fm. Infrapliocenici della Sicilia orientale: possibili implicazioni stratigrafiche e strutturali*. Mem. Soc. Geol. It. 38, 459-474.
- GROSSMAN, E.L., KU, T.L., 1986. *Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects*. Chem. Geol., 59, pp. 59-74.
- HAY, W.W., ZAKEVICH, E., 1999. *Cesare Emiliani (1922-1995): the founder of paleoceanography*. *International Microbiology*, 2:52-54.
- HAYS, J.D., IMBRIE, J., SHACKLETON, N.J., 1976. *Variations in the Earth's orbit: Pacemaker of the ice ages*. Science, 194, 1121-1132.

- HERBERT, T.D., NG, D., CLEAVELAND PETERSON, L., 2015. Evolution of Mediterranean Sea surface temperatures 3.5 – 1.5 Ma: regional and hemispheric influences. *Earth Planet Sci. Lett.* 409, 307-318.
- HILGEN, F.J., 1991A. *Astronomical calibration of Gauss to Matuyama sapropels in the Mediterranean and implication for the Geomagnetic Polarity Time Scale.* *Earth and Planetary Science Letters*, 104, 226-244.
- HILGEN, F.J., 1991B. *Extension of the astronomically calibrated (polarity) time scale to the Miocene/Pliocene boundary.* *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 349-368.
- HOEFS, J., 1997. *Stable isotope geochemistry.* Springer, Berlin, 1-201.
- HORIBE, S., OBA, T., 1972. *Temperature scales of aragonite-water and white calcite-water system.* *Fossils*, 23, 69-79.
- HOWELL, M.W., THUNELL, R.C., 1992. *Organic carbon accumulation in Bannock Basin: Evaluating the role of productivity in the formation of eastern Mediterranean sapropels.* *Marine Geology*, 103, 461-471.
- IMBRIE, J., MIX, A.C., MARTINSON, D.G., 1993. *Milankovitch theory viewed from Devils Hole.* *Nature* 363, 531-533.
- JENKINS, J.A., WILLIAMS, D.F., 1983/84. *Nile Water as a cause of Eastern Mediterranean sapropel formation: evidence for and against.* *Marine Micropaleontology*, 9, 521-534.
- KIDD, R.B., CITA, M.B., RYAN, W.B.F., 1978. *Stratigraphy of eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 42A and their paleoenvironmental significance.* *Initial Reports DSDP*, 42, 412-443.
- LENTINI, F., CARBONE, S., 2014. *Geologia della Sicilia.* ISPRA. Mem. Descr. Ila Carta Geol. Italia, 95, 7-414.
- LENTINI, F., CARBONE, S., CATALANO, S., GRASSO, M., MONACE, C., 1991. *Presentazione della carta geologica della Sicilia centro-orientale.* *Mem. Soc. Geol. It.* 47, 145-156.

- LICKORISH, W.H., GRRASSO, M., BUTLER, R.W., ARGNANI, A., MANISCALCO, R., 1999. *Structural styles and regional tectonic setting of the Gela Nappe and frontal part of the Maghrebian thrust belt in Sicily*. *Tectonics* 18 (4), 655-668.
- LISIECKI, L.E., RAYMO, M.E., 2005. *A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}O$ records*. *Paleoceanography*, 20, doi:10.1029/2004PA001071.
- LOCARINI, R.A., MISHONOV, A., ANTONOV, J., BOYER, T., GARCIA, H., LEVITUS, S., 2006. *World Ocean Atlas 2005*. Volume 1: Temperature [+DVD]. NOAA Atlas NESDID, 61.
- LOURENS, L.J., 1996. *Astronomical Forcing of Mediterranean Climate During The Last 5.3 Million Years*. Ph.D Thesis, Utrecht University, The Netherlands.
- LOURENS, L.J., 2004. *Revised tuning of Ocean Drilling Program Site 964 and KC01B (Mediterranean) and implications for the $\delta^{18}O$, tephra, calcareous nannofossil, and geomagnetic reversal chronologies of the past 1.1 Myr*. *Paleoceanography*, 19, PA3010, doi: 10.1029/2003PA000997.
- LOURENS, L.J., HILGEN, F.J., GUDJONSSON, L., ZACHARIASSE, W.J., 1992. *Late Pliocene to early Pleistocene astronomically-forced sea surface productivity and temperature variations in the Mediterranean*. *Marine Micropaleontology*, 19, 49-78.
- MEYERS, P.A., NEGRI, A., 2003. *Introduction to "Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Records in Mediterranean Sapropels and Mesozoic Black Shales"*. *Paleoceanography, Palaeoclimatology*, 190, pp. 1-8.
- MILLOT, C., TAUPIER-LETAGE, I., 2005. *Circulation in the Mediterranean Sea*. *Handbook of Environmental Chemistry*, 5, 29-66.
- MOTTA, S., 1957. *Nota descrittiva geologica della tavoletta "Agrigento" (271-IV NE)*. *Boll. Serv. Geol. It.* 78, 519-567.

- MURRAY, J.W., 2007. *Structural characteristics of channels and pathways in photosystem II including the identification of an oxygen channel*. Journal of Structural Biology, Volume 159, pp. 228-237.
- NIJENHUIS, I.A., 1999. Geochemistry of eastern Mediterranean sedimentary cycles: on the origin of Miocene to Pleistocene sapropels, laminites and diatomites. *Geologica Ultraiectina*, 167, 1-168.
- OGNIBEN, L., 1969. *Schema introduttivo alla geologia del Confine calabro-lucano*. Mem. Soc. Geol. It. 8, 453-763.
- OLAUSSON, E., 1961. *Studies of deep sea cores*. Reports of Swedish Deep-Sea Expedition, 8(6), 336-391.
- PASINI, G., COLALONGO, M.L., 1997. *The Pleistocene boundary stratotype at Vrica, Italy*. In: Van Couvering, J.A. (Ed.), *The Pleistocene boundary and the Beginning of the Quaternary*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 15-45.
- PASSIER, H.F., MIDDELBURG, J.J., DE LANGE, G.J., BÖTTCHER, M.E., 1999. *Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties*. Marine Geology, 153, 199-219.
- PEARSON, P.N., 2012. *Oxygen isotopes in foraminifera: overview and historical review*. The Paleontological Society Papers , Volume 18: Reconstructing Earth's Deep-Time Climate , November 2012, pp. 1 – 38.
- PINTER, P.R., BUTLER, R.W.H., HARTLEY, A.J., MANISCALCO, R., BALDASSINI, N., DI STEFANO, A., 2016. *The Numidian of Sicily revisited: a thrust-influenced confined turbidite system*. Mar. Petrol. Geol. 78, 291-311.
- PINTER, P.R., BUTLER, R.W.H., HARTLEY, A.J., MANISCALCO, R., BALDASSINI, N., DI STEFANO, A., 2018. *Tracking sand-fairways through a deformed turbidite system: the numidian (Miocene) of central sicily, Italy*. Basin Res. 30 (3), 480-501.
- PRATUL, K.S., SRINIVASAN, M.S., 2016. *Micropaleontology: Principles and Applications*. pp. 81-97.

- RAFFI, I., THUNELL, R., 1996. *Comparison of the laminated units at Vrica and deep-sea sapropels from the eastern Mediterranean*. In: Van Couvering, J. (Ed.), *The Pleistocene Boundary and the Beginning of the Quaternary*. Cambridge University Press, pp. 57-62.
- RAYMO, M.E., RUDDIMAN, W.F., BACKMAN, J., CLEMENT, B.M., MARTINSON, D.G., 1989. *Late Pliocene variation in northern hemisphere ice sheets and North Atlantic deep water circulation*. *Palaeoceanography* 4, 413-446.
- RIO, D., FORNACIARI, E., 1996. *Latest Oligocene to Early Middle Miocene Quantitative Calcareous Nannofossil Biostratigraphy in the Mediterranean Region*. *Micropaleontology* Vol. 42, No. 1 (Spring, 1996), pp. 1-36.
- RIO, D., RAFFI, I., VILLA, G., 1990. *Pliocene-Pleistocene calcareous nannofossil distribution patterns in the western Mediterranean*. In: Kastens, K.A., Mascle, J., et al. (Editors), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 107, Ocean Drilling Program*, 513-533.
- RIO, D., SPROVIERI, R., CASTRADORI, D., DI STEFANO, E., 1998. *The Gelasian Stage (Upper Pliocene): a new unit of the global standard chronostratigraphic scale*. *Episodes* 21 (2), 82-87.
- RIO, D., SPROVIERI, R., DI STEFANO, E., 1994. *The Gelasian Stage: a proposal of a new chronostratigraphic unit of the Pliocene Series*. *Riv. Ital. Paleontol. Stratigr.* 100, 103-124.
- RIO, D., SPROVIERI, R., RAFFI, I., 1984. *Calcareous plankton stratigraphy and biochronology of the pliocene-lower Pleistocene succession of the Capo Rossello area, sicily*. *Mar. Micropaleontol.* 9, 135-180.
- ROHLING, E.J., 1994. *Review and new aspects concerning the formation of eastern Mediterranean sapropels*. *Marine Geology*, 122, pp. 1-28.
- ROHLING, E.J., GIESKES, W.W.C., 1989. *Late Quaternary changes in Mediterranean Intermediate Water density and formation rate*. *Paleoceanography*, 4, 531-545.

- ROSMAN, J.R., TAYLOR, P.D., 1998. *Isotopic compositions of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances*. Pure and Applied Chemistry, 70:217-235.
- ROSSIGNOL-STRICK, M., 1985. *Mediterranean Quaternary sapropels: an immediate response of the African monsoon to variation of insolation*. Palaeoceanography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 49, pp. 237-265.
- RUDDIMAN, W.F. RAYMO, M.E., MARTINSON, D.G., CLEMENT, B.M., BACKMAN, J., 1989. *Pleistocene evolution of northern hemisphere climate*. Paleoceanography 4, 353-412.
- RUGGIERI, G., GRECO, A., 1966. *Distribuzione dei macrofossili nel Calabriano inferiore di Agrigento*. Atti Acc. Gioenia Sc. Nat. 18, 319-327.
- SHACKLETON, N.J., BACKMAN, J., ZIMMERMAN, H., KENT, D.V., HALL, M.A., ROBERTS, D.G., SCHITKER, D., BALDAUF, J., 1984. *Oxygen isotope calibration of the onset of ice-rafting and history of glaciation in the North Atlantic region*. Nature 307, 620-623.
- SHAW, H.F., EVANS, G., 1984. *The nature, distribution and origin of a sapropelic layer in sediments of the Cilician Basin, northeastern Mediterranean*. Marine Geology, 61,1-12.
- STRÖHLE, K., KRO., M.D., 1997. *Evidence for the evolution of an oxygen minimum layer at the beginning of S-1 sapropel deposition in the eastern Mediterranean*. Marine Geology, 140, 231-236.
- TWENHOFEL, W.H., 1926. *Treatise on Sedimentation, prepared under the auspices of the Committee on Sedimentation, Division of Geology and Geography*. National Research Council, 962 pp.
- UREY, H.C., 1947. *The thermodynamic properties of isotopic substances*. Journal of Chemical Society, 562-581.
- VAN OS, B.J.H., LOURENS, L.J., HILGEN, F.J., DE LANGE, G.J., BEAUFORT, L., 1994. *The formation of Pliocene sapropels and carbonate cycles in the Mediterranean: Diagenesis, dilution and productivity*. Paleoceanography, 9, 601-617.

- VAN SANTVOORT, P.J.M., DE LANGE, G.J., THOMSON, J., CUSSEN, H., WILSON, T.R.S., KROM, M.D., STRÖHLE, K., 1996. *Active post-depositional oxidation of the most recent sapropels (S1) in sediments of the eastern Mediterranean Sea*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4007-4024.
- VERHALLEN, P.J.J.M., 1987. *Early development of *Bulimina marginata* in relation to paleoenvironmental changes in the Mediterranean*. *Proc. Ned. Akad. Wet.* 90, 161-180.
- VITALE, F., 1996. *I Bacini plio-pleistocenici della Sicilia: Un laboratorio natural per lo studio delle interazioni tra tettonica e glacioeustatismo*. *Riun. Gr. Sediment, CNR-Guida alle escursioni*. In: Colella, A. (Ed.), pp. 61-116.
- WARNING, B.B., BRUMSACK, H.J., 2000. *Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels*. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 158, 293-309.
- ZIJDERVELD, J.D.A., HILGEN, F.J., LANGEREIS, C.G., VERHALLEN, P.J.J.M., ZACHARIASSE, W.J., 1991. *Integrated magnetostratigraphy and biostratigraphy of the upper pliocene-lower Pleistocene from the Monte Singa and Crotona areas in Calabria (Italy)*. *Earth Planet Sci. Lett.* 107, 697-714.

ALLEGATI

sample	quota (cm)	d18O vpdb
40	-585	1.952626
80	-545	1.797748
120	-505	2.099976
200	-425	2.06197
250	-375	1.606976
295	-330	1.623376
300	-325	2.39725
400	-225	2.16995
435	-190	1.988841
475	-150	1.771997
555	-70	1.95011
633	8	1.790859
666	41	1.575967
700	75	1.64295
733	108	1.956577
766	141	2.003841
800	175	2.13705
833	208	1.737497
866	241	1.876469
900	275	1.948437
933	308	2.129073
966	341	2.374457
1000	375	2.521957
1033	408	2.557127
1066	441	2.573117
1100	475	1.911724
1133	508	1.599951
1166	541	2.034772
1200	575	1.913754
1233	608	1.940469
1266	641	1.873549
1300	675	2.11762
1333	708	1.685222
1366	741	2.909795
1400	775	2.847962
1433	808	2.600002
1466	841	2.215546
1500	875	1.921656
1533	908	2.049679
1566	941	1.749644
1600	975	1.802612
1633	1008	2.050151
1666	1041	2.110372
1700	1075	2.055152
1733	1108	1.896202
1766	1141	1.872018
1800	1175	1.852955
1833	1208	2.306007
1866	1241	2.262203
1900	1275	2.300843
1933	1308	2.241246
1966	1341	2.147968
2000	1375	2.320228
2030	1405	1.691538
2066	1441	1.602778
2100	1475	1.572674
2133	1508	1.59362
2166	1541	1.760606

2200	1575	2.213043
2233	1608	1.950354
2266	1641	2.027754
2300	1675	2.095397
2333	1708	2.054347
2366	1741	2.138812
2433	1808	1.860116
2466	1841	1.765145
2500	1875	1.758821
2533	1908	2.281123
2566	1941	1.849531
2600	1975	1.78941
2633	2008	1.723182
2666	2041	1.895011
2700	2075	2.213611
2733	2108	2.560349
2766	2141	1.950205
2833	2208	2.249949
2866	2241	1.967342
2900	2275	1.767401
2933	2308	1.967356
2966	2341	2.266391
3033	2408	2.9597
3066	2441	2.52356
3100	2475	2.89901
3133	2508	2.812787
3166	2541	2.383986
3200	2575	2.095427
3233	2608	1.741112
3266	2641	1.847561
3300	2675	1.790351
3333	2708	2.321465
3366	2741	2.473545
3400	2775	2.042275
3433	2808	2.15889
3466	2841	2.274158
3500	2875	2.595715
3533	2908	2.433881
3566	2941	2.08532
3600	2975	2.179163
3633	3008	2.443922
3700	3075	2.793802
3733	3108	2.717408
3766	3141	2.588698
3800	3175	2.946135
3833	3208	2.930658
3866	3241	3.020462
3900	3275	2.573408
3933	3308	3.0194
3966	3341	2.705443
4033	3408	2.377402
4066	3441	2.201321
4100	3475	2.286716
4133	3508	2.101357
4166	3541	2.305881
4200	3575	2.35927
4233	3608	2.382947
4266	3641	2.085768
4300	3675	2.053509

4333	3708	1.89366
4366	3741	1.868788
4400	3775	1.686376
4433	3808	2.309052
4466	3841	1.762016
4533	3908	1.95578
4600	3975	2.343065
4633	4008	2.21265
4700	4075	2.262007
4733	4108	2.474478
4800	4175	2.582873
4966	4341	2.292619
4993	4368	2.61466
5000	4375	2.186252
5033	4408	1.996047
5066	4441	2.039744
5100	4475	2.209496
5133	4508	2.144213
5166	4541	2.707811
5200	4575	2.430779
5233	4608	2.833324
5266	4641	2.651986
5300	4675	1.892545
5333	4708	1.608786
5366	4741	1.867043
5400	4775	1.905423
5433	4808	1.913261
5466	4841	2.098891
5500	4875	2.270337
5533	4908	2.196329
5600	4975	2.526809
5633	5008	2.490198
5666	5041	2.663965
5700	5075	2.269816
5733	5108	2.169894
5766	5141	2.150106
5800	5175	2.471119
5833	5208	2.613112
5866	5241	2.849451
5900	5275	2.806138
5933	5308	2.612959
5966	5341	2.490866
6000	5375	2.709695
6100	5475	2.146799
6233	5608	2.107484
6266	5641	2.163816
6300	5675	2.148443
6333	5708	2.144
6400	5775	2.183786
6433	5808	2.292121
6466	5841	2.378625
6500	5875	2.294212
6566	5941	1.948295
6600	5975	2.053783
6666	6041	2.297175
6700	6075	2.181594
6733	6108	2.116407
6766	6141	2.090692
6800	6175	2.066776

6833	6208	2.172827
6866	6241	2.293609
6900	6275	2.126083
6933	6308	2.258361
6966	6341	2.256662
7000	6375	1.919116
7066	6441	2.714079
7233	6608	2.489547
7266	6641	2.156637
7300	6675	2.118203
7333	6708	2.110983
7366	6741	1.974717
7400	6775	2.212569
7433	6808	2.41068
7466	6841	2.418313
7500	6875	2.453854
7533	6908	2.172827
7566	6941	2.370902
7600	6975	2.409467
7633	7008	1.358013
7733	7108	2.037735
7766	7141	1.667197
7800	7175	1.823604
7833	7208	1.959955
7866	7241	2.07529
7900	7275	2.115412
7933	7308	2.306226
7966	7341	2.534617
8000	7375	2.082301
8033	7408	1.872794
8133	7508	1.302228
8233	7608	2.240436
8266	7641	2.519
8300	7675	2.477122
8333	7708	2.480356
8366	7741	2.609277
8400	7775	2.099502
8433	7808	2.046106
8466	7841	2.089537
8533	7908	2.876937
8566	7941	2.754212
8600	7975	3.227936
8633	8008	2.788584
8666	8041	2.935176
8700	8075	2.465724
8733	8108	2.385915
8766	8141	2.080222
8800	8175	2.645075
8833	8208	1.863716
8866	8241	2.254884
8900	8275	2.251362
8966	8341	2.639052
9033	8408	2.561274
9066	8441	2.301305
9100	8475	2.048851
9133	8508	2.476492
9200	8575	2.924901

sample	d18O vpdb
1100	1.91
1300	2.12
1700	2.06
1800	1.85
2000	2.32
2100	1.57
2266	2.03
2466	1.77
2566	1.85
2666	1.90
2866	1.97
2966	2.27
3100	2.90
3300	1.79
3400	2.04
3500	2.60
3700	2.79
3800	2.95
3966	2.71
400	2.17
4200	2.36
4300	2.05
4400	1.69
4700	2.26
MG 4900	low CO2
5000	2.19
5200	2.43
5300	1.89
5400	1.91
5600	2.53
5700	2.27
5833	2.61
6100	2.15
6300	2.15
6400	2.18
6600	2.05
6700	2.18
6833	2.17
700	1.64
7233	2.49
7466	2.42
7533	2.17
7766	1.67
7866	2.08
7966	2.53
80	1.80
8266	2.52
8366	2.61
8466	2.09
8566	2.75
8666	2.94
8766	2.08
8866	2.25

900	1.95
9100	2.05
9200	2.92

sample	d18O vpdb
1066	2.57
1166	2.03
1266	1.87
1366	2.91
1466	2.22
1500	1.92
1566	1.75
1666	2.11
1766	1.87
1866	2.26
1900	2.30
1966	2.15
200	2.06
2066	1.60
2166	1.76
2233	1.95
2333	2.05
2366	2.14
2433	1.86
2533	2.28
2633	1.72
2733	2.56
2766	1.95
2833	2.25
2933	1.97
300	2.40
3066	2.52
3166	2.38
3200	2.10
3600	2.18
40	1.95
4100	2.29
4533	1.96
475	1.77
5100	2.21
5500	2.27
5933	2.61
6500	2.29
666	1.58
6933	2.26
7066	2.71
7266	2.16
7333	2.11
7366	1.97
7433	2.41
7600	2.41
766	2.00
MG 7700	low CO2
8600	3.23
866	1.88
8700	2.47
8800	2.65
8900	2.25

9033	2.56
9133	2.48
966	2.37

sample
120
1633
1733
1833
1933
2030
2133
2200
2300
2500
2600
2700
MG 2800
2900
295
3033
3133
3233
3333
3433
3533
3633
3733
3833
3900
4033
4133
4233
4333
4433
4600
4733
4993
5033
5133
5233
5333
5433
5533
5633
5766
5866
5966
6233
6333
6433
6733
6766
6866
6966
7800
7900
8000

8300
8400
MG 8500

d18O vpdb
2.10
2.05
1.90
2.31
2.24
1.69
1.59
2.21
2.10
1.76
1.79
2.21
low CO2
1.77
1.62
2.96
2.81
1.74
2.32
2.16
2.43
2.44
2.72
2.93
2.57
2.38
2.10
2.38
1.89
2.31
2.34
2.47
2.61
2.00
2.14
2.83
1.61
1.91
2.20
2.49
2.15
2.85
2.49
2.11
2.14
2.29
2.12
2.09
2.29
2.26
1.82
2.12
2.08

2.48
2.10
obeso

sample	d18O vpdb
1000	2.52
1033	2.56
1133	1.60
1200	1.91
1233	1.94
1333	1.69
1400	2.85
1433	2.60
1533	2.05
3866	3.02
3933	3.02
4066	2.20
4166	2.31
4266	2.09
435	1.99
4366	1.87
4466	1.76
4633	2.21
4800	2.58
4966	2.29
5066	2.04
5166	2.71
5266	2.65
5366	1.87
5466	2.10
555	1.95
5666	2.66
5733	2.17
5800	2.47
5900	2.81
6000	2.71
6266	2.16
633	1.79
6366	low CO2
6466	2.38
6566	1.95
6666	2.30
6800	2.07
6900	2.13
7000	1.92
7300	2.12
733	1.96
7400	2.21
7500	2.45
7566	2.37
7633	1.36
7733	2.04
7833	1.96
7933	2.31
8033	1.87
8133	1.30
8233	2.24
833	1.74

8333	2.48
8433	2.05
933	2.13

sample	d18O vpdb
1600	1.80
250	1.61
3266	1.85
3366	2.47
3466	2.27
3566	2.09
3766	2.59
800	2.14
8533	2.88
8633	2.79
8733	2.39
8833	1.86
8966	2.64
9066	2.30