

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA

Dottorato di ricerca in Scienze della Terra
Ciclo: XXIX

***Ciclicità sub-milankoviana nelle Evaporiti Messiniane:
analisi sedimentologiche, petrografiche, geochimiche e
geochimico-isotopiche***

Coordinatore:

Prof. Fulvio CELICO

Tutor:

Prof. Vinicio MANZI

Co-tutors:

Prof Marco ROVERI

Prof. Stefano LUGLI

Prof. Paola IACUMIN

Dr. Emma SALVIOLI MARIANI

Dottorando: **Dr. Matteo REGHIZZI**

Indice

1. Introduzione.....	1
2. La crisi di salinità del Messiniano.....	5
2.1. Prime scoperte	5
2.2. Modelli di evoluzione della MSC.....	6
2.3. Inquadramento stratigrafico della MSC.....	8
2.3.1. Fase 1 (5.97 – 5.60 Ma): <i>onset</i> della crisi e prima fase evaporitica.....	9
2.3.2. Fase 2 (5.60 – 5.54 Ma): l’acme della crisi	10
2.3.3. Fase 3 (5.55 – 5.33 Ma): evaporiti superiori ed evento Lago Mare.....	11
3. Il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	14
3.1. Gli isotopi dello stronzio	14
3.2. Composizione isotopica dello Sr dell’acqua marina.....	15
3.3. Curva di evoluzione di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell’oceano globale	16
3.4. Datazioni assolute	17
3.5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come indicatore paleoidrologico e paleoceanografico.....	19
3.6. Curva di evoluzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel Mediterraneo durante il tardo Miocene	20
4. Stratigrafia isotopica del bacino di Sorbas: evoluzione paleoceanografica all’inizio della crisi di salinità del Messiniano	22
4.1. Introduzione.....	22
4.2. Il bacino di Sorbas	22
4.2.1. La sezione composita di Perales.....	23
4.3. Materiali e metodi.....	24
4.4. Risultati.....	26
4.4.1. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per l’intervallo pre-evaporitico e per il primo stadio MSC (~ 6.70 – 5.60 Ma).....	26
4.4.2. Valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per l’intervallo pre-evaporitico (~ 6.70 – 6.00 Ma).....	26
4.5. Affidabilità dei valori isotopici ottenuti.....	28
4.5.1. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ prima di 6.5 Ma.....	28
4.5.2. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi a diversi tipi di foraminiferi	29
4.5.3. Stato di preservazione dei foraminiferi	30
4.5.4. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi ai molluschi.....	30
4.6. Oscillazioni geochemiche a differente scala temporale.....	32
4.6.1. Oscillazioni alla scala precessionale.....	32
4.6.2. Oscillazioni a lungo termine (400 ka)	34
4.7. Conclusioni.....	37
5. I Gessi Primari Inferiori (<i>Primary Lower Gypsum</i> – PLG): ciclicità sedimentologica, geochemico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e indagine del contenuto biologico.....	38
5.1. Introduzione.....	38
5.2. Primary Lower Gypsum - PLG.....	39

5.2.1. Facies dei PLG	40
5.2.2. <i>Tuning</i> astronomico dei PLG.....	44
5.2.3. Contenuto microbiologico dei PLG.....	45
5.3. I PLG dell'Appennino settentrionale	47
5.3.1. Inquadramento geologico regionale	47
5.3.2. Evoluzione tettonica e sedimentaria.....	49
5.3.3. Bacino della Vena del Gesso	50
5.4. Altre successioni PLG indagate.....	52
5.4.1. Bacino di Bajo Segura	52
5.4.2. Bacino di Almeria-Nijar	53
5.5. Materiali e metodi.....	55
5.6. Risultati.....	58
5.6.1. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il bacino della Vena del Gesso	58
5.6.2. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per i bacini di Bajo Segura e Almeria-Nijar.....	62
5.7. Discussione	64
5.7.1. Evoluzione paleoidrologica del bacino della Vena del Gesso	64
5.7.2. Altre successioni PLG indagate.....	67
5.7.3. Ciclicità litologica e geochemica di tipo sub-milankoviano all'interno dei PLG.....	68
5.8. Caratterizzazione del contenuto microbiologico dei PLG	73
5.9. Conclusioni	78
6. Ciclicità litologica ad altissima frequenza nel deposito salino della miniera di Realmonte ..80	
6.1. Introduzione.....	80
6.2. Bacino di Caltanissetta	81
6.3. La miniera di sale di Realmonte	82
6.4. Stratigrafia della successione salina di Realmonte	83
6.4.1. Unità inferiore	83
6.4.2. Unità superiore	84
6.5. Evoluzione del deposito salino di Realmonte	86
6.6. Ciclostratigrafia ad alta frequenza	86
6.7. Materiali e metodi.....	88
6.8. Risultati.....	88
6.8.1. Sezione di dettaglio	89
6.8.2. Sedimentologia e petrografia.....	90
6.9. Discussione.....	92
6.9.1. Significato climatico delle diverse mineralizzazioni	92
6.9.2. Variazioni di facies e significato climatico dei cicli deposizionali.....	93
6.9.3. Ciclicità ad alta frequenza e periodicità climatiche	94
6.10. Conclusioni.....	96

7. Il corpo salino profondo del bacino levantino (<i>offshore</i> Israele): caratterizzazione geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).....	98
7.1. Introduzione.....	98
7.2. I depositi messiniani profondi.....	98
7.3. Bacino levantino	100
7.4. Materiali e metodi.....	101
7.5. Discussione dei dati	102
7.6. Conclusioni.....	105
8. Indagine geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) di associazioni faunistiche del Messiniano superiore: evoluzione paleoidrologica del Mediterraneo durante la fase Lago Mare	106
8.1. Introduzione.....	106
8.2. Periodo Lago Mare	107
8.2.1. Aspetti geologici e paleoecologici.....	107
8.2.2. Geochimica isotopica dello Sr durante il terzo stadio della crisi di salinità	109
8.3. Successioni indagate – inquadramento geologico	110
8.3.1. Appennino Romagnolo.....	110
8.3.1.1. Sondaggio Campea	112
8.3.1.2. Sondaggio Montepetra	113
8.3.1.3. Sezione Trave.....	113
8.3.2. Bacino di Crotona.....	114
8.3.2.1. Sezione Ogliastro	115
8.3.2.2. Sezione Timpa dei Cavalieri	115
8.3.3. Mar Balearico - Sito ODP 975B.....	116
8.4. Materiali e metodi.....	117
8.5. Discussione dei risultati isotopici	117
8.5.1. Sondaggio Campea.....	117
8.5.2. Sondaggio Montepetra	118
8.5.3. Sezione Trave.....	118
8.5.4. Sezione Ogliastro	119
8.5.5. Sezione Timpa dei Cavalieri	119
8.5.6. Sito ODP 975B.....	120
8.6. Conclusioni.....	120
9. Conclusioni.....	122
Appendice A – Metodologie analitiche e strumentazioni	127
Appendice B – Condizioni sperimentali delle sessioni di analisi geochimico-isotopiche	150
Appendice C – Tabelle	155
Bibliografia	162

A Franco, Claudia, Carlo, Adriana e Susy

Grazie di tutto.

1. Introduzione

La crisi di salinità del Messiniano (*Messinian salinity crisis* - MSC) è un evento geologico estremamente complesso che portò alla trasformazione del Mar Mediterraneo in un'enorme bacino evaporitico, nel quale, circa 6 milioni di anni fa, avvenne una drammatica crisi idrologica ed ecologica. Questo evento fu accompagnato dalla deposizione di enormi spessori di rocce evaporitiche in un periodo di tempo di circa 640 ka, sia in contesti di acque basse che profonde (Krigjsman et al., 1999a; Hilgen et al., 2007; Manzi et al. 2005, 2007, 2009, 2011, 2012, 2016a, b; Lugli et al., 1999, 2010, 2013; Roveri et al., 2008a, b, c, 2009, 2014a, 2016; Fig. 1). Secondo le recenti ricostruzioni stratigrafiche comunemente accettate a livello internazionale (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a), la crisi di salinità viene suddivisa in tre stadi evolutivi, caratterizzati dalla deposizione di peculiari unità stratigrafiche, differenti in termini di facies e contesto deposizionale:

1° stadio (5.97 – 5.60 Ma): deposizione dei gessi primari inferiori (*Primary Lower Gypsum* - PLG) in contesti bacini marginali;

2° stadio (5.60 – 5.55 Ma): erosione dei PLG e loro risedimentazione clastica, deposizione di facies primarie cumulitiche di salgemma e gesso (*Resedimented Lower Gypsum* – RLG; *Halite Unit* - HU);

3° stadio (5.55 – 5.33 Ma) deposizione dei gessi primari superiori (*Upper Gypsum* - UG) e depositi corrispondenti all'intervallo Lago Mare (LM).

Ciascuna di queste unità è contrassegnata da un distintivo segnale geochimico isotopico relativo al proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Fig. 2), fattore che testimonia le complesse dinamiche di evoluzione idrologica che caratterizzarono i differenti contesti bacinali del Mediterraneo durante il Messiniano superiore (Roveri et al., 2014b). Questo importante evento dell'era cenozoica è ormai da molti anni oggetto d'interesse della comunità scientifica internazionale e presenta ancora oggi molti aspetti irrisolti e numerose controversie. I principali problemi ancora parzialmente o del tutto insoluti, riguardano la correlazione stratigrafica dei depositi presenti nei differenti contesti *onshore* ed *offshore* del Mediterraneo e la loro accurata taratura cronostratigrafica, l'interpretazione delle facies sedimentarie dei depositi evaporitici e la relazione tra queste e i fattori geologici, idrologici, geochimici e biologici dell'originario ambiente deposizionale, l'evoluzione delle condizioni paleoambientali e paleoclimatiche durante l'evento Messiniano e le variazioni di queste in accordo con i principali cicli astronomici e le relative oscillazioni climatiche a medio-alta frequenza. Uno degli aspetti più innovativi ed interessanti messo in luce da studi condotti negli ultimi anni riguarda il riconoscimento di una marcata ciclicità litologica, riconducibile a variazioni climatiche a scala diversa che avrebbero modificato le condizioni paleoceanografiche e idrologiche dell'intero bacino del Mediterraneo (Krigjsman et al., 1999a; Hilgen et al., 2007; Roveri et al., 2008a, b, 2014a; Lugli et al., 2010; Manzi et al. 2012).

Lo scopo principale di questo progetto di dottorato di ricerca è quello di ricostruire le condizioni paleoclimatiche e paleoambientali che causarono e controllarono la genesi delle unità geologiche del Messiniano superiore, attraverso lo studio dei depositi caratteristici dei molteplici contesti bacinali a scala dell'intero Mediterraneo (Appennino centro-settentrionale, Sicilia, Spagna, Israele). Sono state prese in considerazione le numerose peculiarità dei depositi relativi ad ognuna delle tre differenti fasi evolutive di questo complesso evento geologico, ponendo l'attenzione su una serie di importanti tematiche che riguardano:

- I) la ricostruzione delle caratteristiche paleoceanografiche che portarono all'impostarsi delle condizioni evaporitiche e governarono la deposizione delle differenti unità geologiche messiniane;
- II) i meccanismi che influenzavano il budget idrologico dei vari sotto bacini del Mediterraneo e la loro relazione con forzanti climatici a differente scala temporale (milankoviana e sub-milankoviana);
- III) il riconoscimento di ciclicità deposizionali a differente scala (milankoviana e sub-milankoviana) all'interno delle evaporiti messiniane e la loro relazione con periodicità di tipo climatico;
- IV) la caratterizzazione morfologica e genetica del contenuto biologico delle evaporiti primarie inferiori.

Il raggiungimento di questi obiettivi è strettamente vincolato alla possibilità di effettuare numerose indagini multidisciplinari. Queste comprendono analisi di tipo sedimentologico e petrografico alla scala macro e microscopica, correlazioni ciclo e biostratigrafiche e, soprattutto, una corposa componente di geochimica isotopica. Per questi fini è necessario l'utilizzo di strumentazione avanzata, in particolare spettrometri di massa ad alta risoluzione, disponibile presso il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Parma ed il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. Di seguito vengono brevemente introdotte le principali tematiche di ricerca affrontate durante il triennio di svolgimento del dottorato di ricerca, i risultati delle quali verranno ampiamente trattati in capitoli dedicati, organizzati seguendo la cronistoria della crisi di salinità del Messiniano.

Messiniano pre-evaporitico

All'interno di questo intervallo, l'attenzione è stata focalizzata sui depositi immediatamente precedenti all'impostarsi delle condizioni evaporitiche (5.971 Ma - MSC *onset*; Manzi et al., 2013) affioranti nel bacino di Sorbas (Cordigliera Betica, Spagna meridionale). Data la sua vicinanza con l'Oceano Atlantico, questa zona è fondamentale per lo studio dei meccanismi che condussero al più drammatico evento ambientale della storia del Mediterraneo. Questo bacino rappresenta un'area chiave per la ricostruzione di quanto accadde durante il Messiniano superiore, poiché presenta in continuità stratigrafica la transizione tra le condizioni pre-evaporitiche e quelle che caratterizzavano il Mediterraneo durante la crisi di salinità. È stata effettuata la prima indagine di stratigrafia isotopica alla scala precessionale per il Mediterraneo occidentale, estesa all'intervallo pre-evaporitico, rappresentato dalla porzione superiore delle Marne di Abad (Sierro et al., 2001, 2003) ed al primo stadio della crisi (Membro di Yesares; Lugli et al., 2010). Sono stati indagati 50 campioni tra foraminiferi, molluschi ed evaporiti dal punto di vista degli isotopi di Sr, C ed O, allo scopo di comprendere le variazioni paleoidrologiche che caratterizzarono quest'area e la risposta isotopica a forzanti climatico-orbitali delle alternanze litologiche dell'intervallo preso in considerazione.

1° Stadio MSC

Una buona parte del dottorato di ricerca è stata dedicata allo studio dei gessi primari inferiori del bacino della Vena del Gesso (VDGB - Appennino settentrionale), nel quale affiora la successione PLG più completa dell'intera area mediterranea (Lugli et al., 2010). Sono state effettuate varie campagne geologiche, all'interno delle cave di gesso di Monte Tondo (Riolo Terme, RA) e Monticino (Brisighella, RA), focalizzate alla campionatura di peculiari porzioni di questa unità (cicli 1°, 4°, 6°, 9° ed 11° dell'unità PLG). I campioni raccolti hanno permesso di valutare le variazioni del proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per questi cicli, depositatisi durante intervalli cruciali dal punto di vista della ciclicità orbitale. Infatti, essi sono stati calibrati con i principali massimi e minimi di eccentricità orbitale (con

periodicità di 100 ka) della prima fase MSC e rappresentano i periodi caratterizzati dalla maggior estremizzazione delle condizioni climatiche in risposta ai cicli milankoviani (Lugli et al., 2010). L'elevato numero di campioni e la grande risoluzione spaziale hanno permesso inoltre di valutare le oscillazioni geochimiche del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in relazione alle principali variazioni di facies che caratterizzano i singoli cicli delle evaporiti primarie inferiori, a loro volta influenzate da eventi climatici e paleoidrologici. È stata eseguita una campionatura estremamente dettagliata di alcuni cristalli di selenite gigante presenti nei primi due cicli PLG, allo scopo di valutare e dimostrare, sia dal punto di vista sedimentologico che geochimico, la presenza di una ciclicità deposizionale ad altissima frequenza all'interno di un singolo cristallo, nonché al fine di utilizzare questo materiale per studi di tipo geo-biologico. Sono stati campionati numerosi esempi di seleniti primarie in differenti località spagnole (Almeria, Benejuzar, San Miguel de Salinas - bacini di Almeria-Nijar e Bajo Segura) e nord africane (bacino di Murdjadjo, Algeria), al fine di differenti studi che comprendono la caratterizzazione per quanto riguarda il proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, il riconoscimento di ciclicità litologiche e geochimiche ad altissima frequenza all'interno di un singolo cristallo di selenite e l'indagine morfologia e genetica delle comunità microbiologiche associate alle seleniti primarie inferiori.

2° Stadio MSC

Per quanto riguarda i depositi dello stadio 2 della crisi di salinità, l'area di studio principale è costituita dalla miniera di Realmonte (Agrigento), situata nel bacino siculo di Caltanissetta (Lugli, 1999; Lugli et al., 1999). Lo sfruttamento del sale nel sottosuolo ha messo in luce una successione caratterizzata da cicli litologici ben definiti, costituiti da triplette di argilla, anidrite e salgemma, spesso associati ad altri sali molto solubili come la kainite, la cui unità superiore è già stata interessata da studi di tipo ciclostratigrafico ad altissima frequenza (Manzi et al., 2012). Sono state indagate le caratteristiche sedimentologiche e petrografiche dell'unità inferiore di questa successione, al fine di interpretare le variazioni di facies in funzione del riconoscimento di forzanti climatici ad altissima frequenza che ne influenzarono la deposizione. Sono state svolte indagini al microscopio ottico ed elettronico, con analisi specifiche di tipo chimico-composizionale.

La disponibilità di numerosi campioni provenienti da tre diversi pozzi di sondaggio profondo nel bacino levantino, ha permesso di poter indagare in modo diretto i depositi profondi della seconda fase della MSC conservati *offshore*, al fine di studiarne le caratteristiche petrografiche e geochimiche ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Scopo di queste indagini è stato quello di definire con maggiore certezza il timing deposizionale dell'unità evaporitica dell'*offshore* levantino, necessario ai fini di correlazione di questi depositi profondi con quelli conservati *onshore* nel Mediterraneo orientale (Lugli et al., 2013; Manzi et al., 2016a) e con la suite evaporitica profonda dell'area occidentale.

3° Stadio MSC

È stato analizzato il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di campioni provenienti da depositi corrispondenti all'intervallo Lago Mare. Si tratta di associazioni a foraminiferi planctonici e bentonici rinvenute in differenti successioni del Messiniano superiore, campionate in anni precedenti, in varie località del bacino del Mediterraneo: Montepetra, Campea e Trave (Appennino Romagnolo), Ogliastro e Timpa dei Cavalieri (Bacino di Crotona, Calabria) e nel sito ODP 975B nel Mar Balearico. Questi microrganismi presentano dimensioni inferiori alla norma ("faune nane", Iaccarino et al., 1999) e possono essere interpretati come forme *in situ*, sviluppatasi in ambienti fortemente stressati dal punto di vista chimico-fisico, tali da favorire particolari strategie adattative. Lo scopo di questa indagine è quello di comprendere, grazie alla determinazione del segnale isotopico di queste associazioni, se il Mediterraneo presentasse connessioni con l'oceano Atlantico già durante l'ultima fase della MSC.

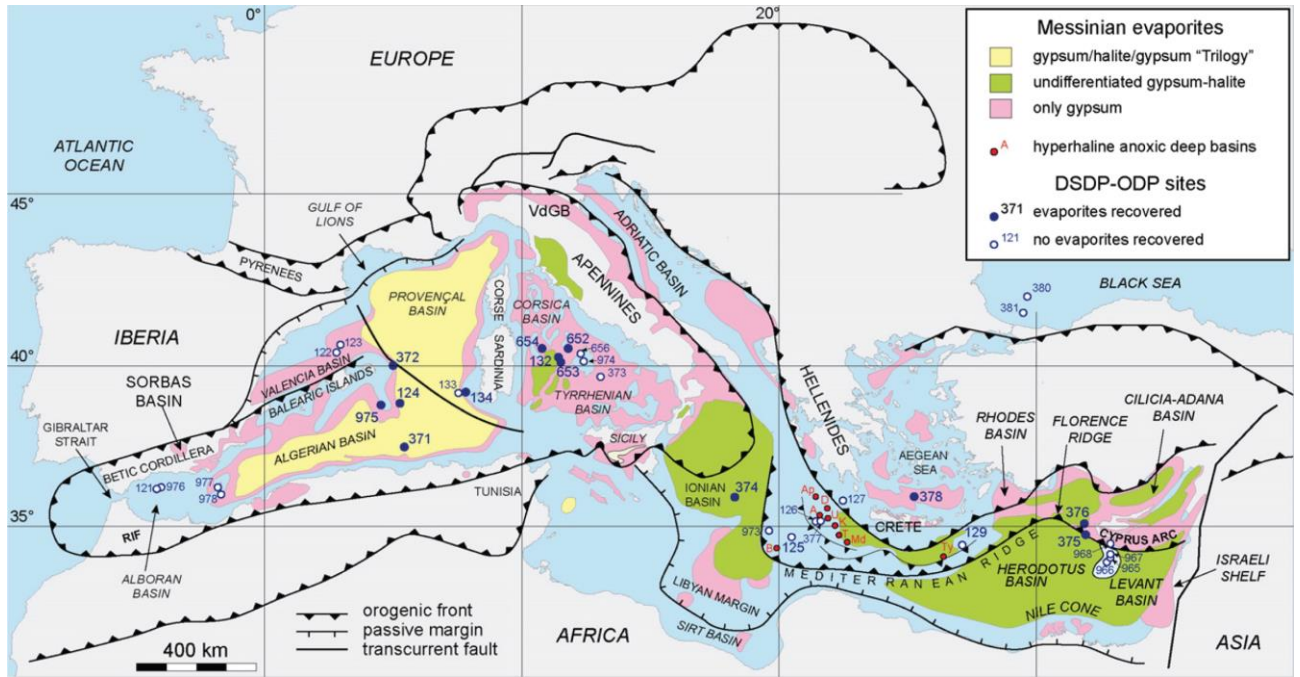


Figura 1 – Distribuzione delle evaporiti messiniane e collocazione dei sondaggi DSDP-ODP che attraversarono i depositi Messiniani (da Roveri et al., 2014a).

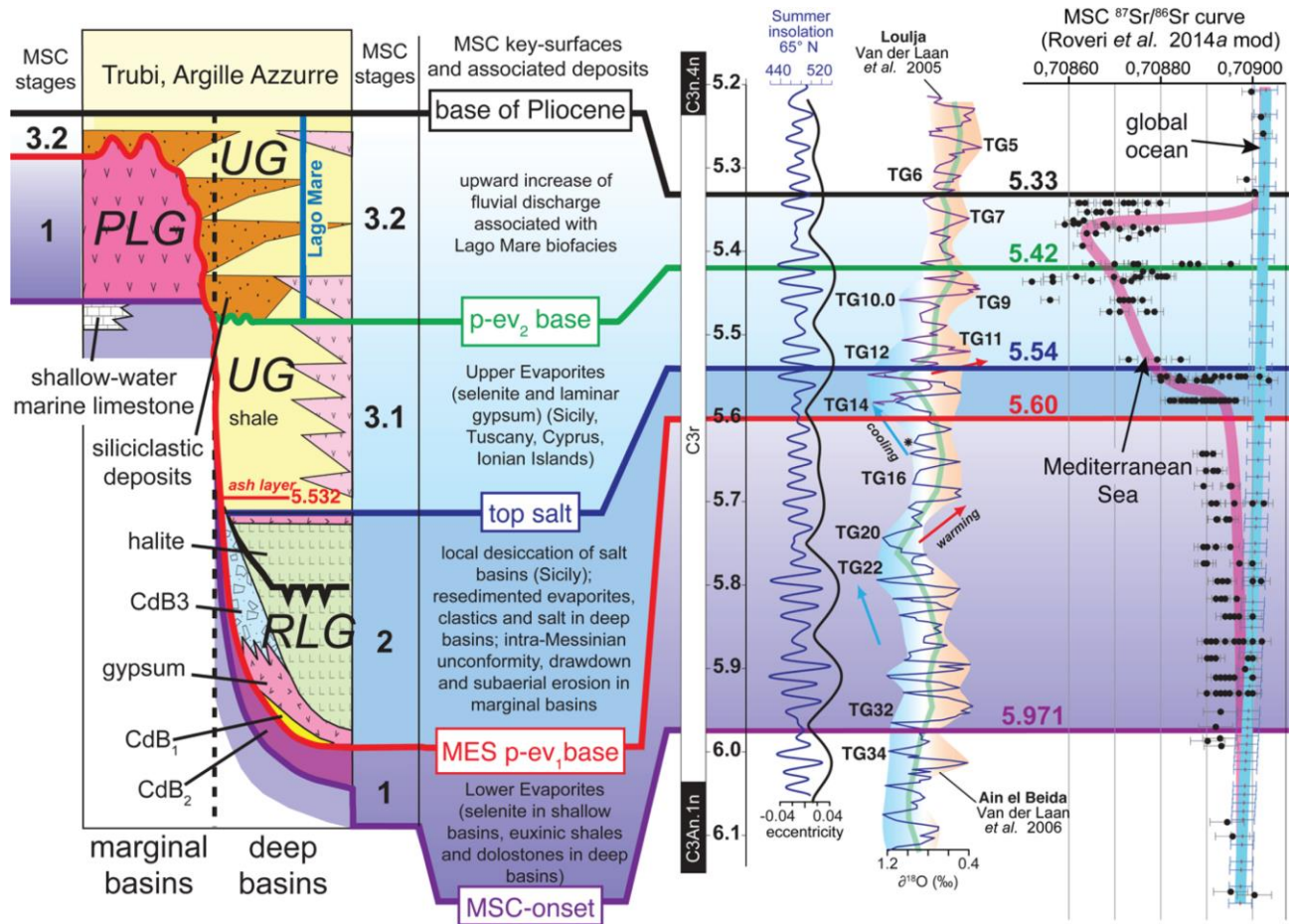


Figura 2 – Schema cronostratigrafico dell'intervallo Messiniano-superiore–Pliocene basale nel bacino del Mediterraneo. Le varie fasi della MSC sono correlate con le curve di insolazione e di evoluzione geochemica di $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (da Roveri et al., 2016).

2. La crisi di salinità del Messiniano

Il tardo Miocene rappresenta un periodo cruciale per l'evoluzione geologica del Mediterraneo e la comprensione degli eventi che governarono le modificazioni ambientali di quest'area costituisce una sfida che affascina la comunità scientifica internazionale da quasi cinquant'anni. L'enorme interesse per questo intervallo cruciale della storia geologica del nostro pianeta è dovuto al fatto che ad esso viene fatta risalire la formazione di peculiari depositi geologici ed una serie di sconvolgimenti ecologici avvenuti in seguito ad uno dei più drammatici e complessi eventi dell'era cenozoica.

Le successioni depositatesi in questo periodo nell'intero areale peri-Mediterraneo presentano infatti associazioni litologiche che testimoniano generalizzate condizioni iperaline (rocce evaporitiche come gesso, salgemma e sali altamente solubili). Come accade per gli altri depositi evaporitici (*saline giants*) che si formarono durante particolari momenti dell'evoluzione della Terra (Hsü, 1972; Schreiber et al., 2007; Warren, 2010), le cause che durante il Messiniano superiore, a partire da circa 6 milioni di anni fa, determinarono la deposizione di così estesi volumi di gesso e sale (oltre 1×10^6 km³) in meno di 700 ka sono ancora di difficile identificazione ed oggetto di numerose controversie scientifiche. Questo essenzialmente a causa dell'assenza di analoghi sistemi evaporitici moderni (Hsü et al., 1973a).

L'età relativamente recente e la possibilità di rinvenire i suoi effetti in molteplici contesti dell'area del Mediterraneo, rendono la crisi di salinità del Messiniano (*Messinian salinity crisis, MSC*), un evento unico nel suo genere ed estremamente importante in termini paleoambientali, paleoclimatici e paleoecologici.

2.1. Prime scoperte

Il concetto di crisi di salinità (Selli, 1954), inteso come una serie di modificazioni ambientali verificatesi a causa della riduzione e/o interruzione degli interscambi idrologici tra l'oceano Atlantico ed il Mare Mediterraneo, venne inizialmente proposto basandosi sullo studio di successioni situate sulla terra ferma, diffuse in tutto l'areale del Mediterraneo e risalenti al Messiniano superiore (Spagna meridionale, Marocco, Tunisia, Algeria, Italia settentrionale e meridionale, Creta, Cipro; Ogniben, 1957; Selli, 1960). L'instabilità della connessione tra i due corpi idrici avrebbe determinato condizioni di bilancio idrologico negativo, con conseguente evaporazione e formazione di depositi evaporitici di differente natura ai margini del Mediterraneo e nei contesti più profondi. Fu però in seguito alle prime pionieristiche campagne di geologia marina, effettuate durante il periodo tra la fine degli anni '50 e i primi anni '70, che l'importanza e la grandiosità dei cambiamenti ambientali subiti dal Mediterraneo vennero definitivamente alla luce. Grazie all'interpretazione dei profili sismici ottenuti nel Mediterraneo occidentale, fu possibile identificare corpi salini che raggiungono anche i 2 km di spessore, una discontinuità erosiva ai margini del bacino e una trilogia di unità sismiche nelle zone profonde.

Un'ulteriore prova della natura ed età dei depositi *offshore* fu costituita dalla campagna DSDP (*Deep Sea Drilling Project*), Leg 13 effettuata nel 1970, durante la quale vennero effettuati per la prima volta carotaggi continui dalla porzione superficiale delle evaporiti profonde (Hsü et al., 1973a, b) che, seppur limitati ad una porzione estremamente esigua della successione evaporitica, confermarono l'età messiniana e la natura evaporitica di questi depositi (Fig. 1).

2.2. Modelli di evoluzione della MSC

La raggiunta consapevolezza della scala regionale dell'evento e l'esplosione di interesse scientifico per questa nuova scoperta comportò la necessità di correlare i depositi *onshore* con il dominio *offshore* ed unificare con un chiaro modello evolutivo i processi e le cause della crisi di salinità. Vennero in seguito formulate tre possibili ipotesi sulle modalità di sviluppo dell'evento, le cui principali divergenze riguardavano la profondità del bacino, il livello delle sue acque e la genesi delle evaporiti.

1) Shallow water - deep basin model (SWDB)

La prima ipotesi in ordine cronologico (Hsü et al., 1973a, b) prevedeva il completo disseccamento del Mediterraneo, spiegando in questo modo l'estesa distribuzione delle evaporiti messiniane. La chiusura dello stretto di Gibilterra avrebbe causato l'interruzione degli scambi idrici tra Atlantico e Mediterraneo, provocando condizioni di circolazione ristretta. Il conseguente bilancio idrologico estremamente negativo avrebbe provocato un ingente abbassamento eustatico di oltre 1500 m. Questo avrebbe causato una fase di esposizione subaerea generalizzata, testimoniata da segni di erosione vigorosa, come lo sviluppo di una superficie erosiva tracciabile a scala regionale (*Messinian erosional surface* – MES) e l'incisione di canyon erosivi ad opera della riattivazione dell'intero sistema di drenaggio fluviale (Lofi et al., 2005; Ryan 2009; Bache et al., 2012). Il Mediterraneo venne così ridotto ad una serie di piccoli bacini estremamente poco profondi, situati nelle zone più depresse, caratterizzati da condizioni paleoambientali tipiche di laghi estremamente iperalini, playa e sabkha, all'interno dei quali sarebbe avvenuta la deposizione delle evaporiti. In seguito, avvenne la riattivazione del flusso idrico, proveniente inizialmente dalla Paratetide ad Est, che avrebbe determinato l'evoluzione di condizioni salmastre (periodo "Lago Mare"). Il Mediterraneo sarebbe dovuto apparire come una sorta di enorme bacino lacustre alimentato dal drenaggio fluviale dell'area circummediterranea e dalla Paratetide, caratterizzato dallo sviluppo e diffusione di associazioni faunistiche e floristiche (molluschi, ostracodi, dinocisti) di tipo ipo- e/o mesoalino. Con l'improvvisa riapertura della soglia di Gibilterra, all'inizio del Pliocene, si sarebbe verificato un improvviso e rapido riempimento del Mediterraneo, che sarebbe ritornato alle condizioni di mare aperto, analoghe al periodo pre-crisi di salinità. La formulazione di questo modello era basata su tre assunti principali. In particolare, la presenza di depositi di mare profondo al di sotto e al di sopra delle evaporiti suggerisce la presenza di un bacino profondo già prima dell'instaurarsi della crisi. Le evidenze erosive lungo i margini del Mediterraneo, interpretate come segni di esposizione subaerea, testimonierebbero il rapido processo di disseccamento. Infine, l'indagine diretta della porzione superficiale dei depositi profondi recuperati durante le campagne DSDP suggerirebbe una genesi delle evaporiti tipica di ambienti estremamente superficiali. Quasi trenta anni dopo, Roveri e Manzi (2006) sostennero la necessità di stilare un nuovo modello, ritenendo la tesi di un Mediterraneo totalmente disseccato superata da evidenze stratigrafiche, tettoniche e paleoambientali sollevate durante gli ultimi anni con il progredire delle conoscenze riguardo alla MSC. Questo modello risulta al giorno d'oggi un paradigma ancora largamente accettato, al quale però sono state proposte alcune alternative.

2) Shallow water – shallow basin model (SWSB)

Un altro modello proposto (Nesteroff, 1973; Sonnenfeld, 1984) prevedeva la medesima causa scatenante, ovvero l'interruzione delle comunicazioni idriche con l'oceano Atlantico, ma supposeva

una natura originariamente poco profonda (200-500 m) del Mediterraneo. La deposizione delle evaporiti sarebbe quindi avvenuta all'interno di bacini isolati, caratterizzati da acque poco profonde. In seguito, questi bacini avrebbero subito una forte e rapida subsidenza tettonica che avrebbe causato l'approfondimento degli stessi, un improvviso aumento dello spazio di accomodamento per i sedimenti ed il ritorno a condizioni francamente marine. Questo modello venne del tutto abbandonato in seguito alla documentazione della presenza di sedimenti di mare profondo sia al di sopra che al di sotto della successione evaporitica bacinale, che confermavano come la maggior parte del bacino del Mediterraneo durante il Miocene fosse già profonda almeno 2 km, rendendo improbabile l'ipotesi di approfondimento improvviso del bacino all'inizio del Pliocene.

3) Deep water – deep basin model (DWDB)

Secondo questa interpretazione, riferita al modello sulla genesi delle evaporiti profonde di Schmalz (1969), proposta da Selli (1973) e successivamente sostenuta da Debenedetti (1982), la causa scatenante della crisi di salinità era sempre da attribuire alla diminuzione e/o interruzione delle connessioni tra Atlantico e Mediterraneo, ma in questo caso il bacino era profondo, analogamente alla situazione attuale e completamente riempito da acqua, condizione nella quale si sarebbero formati i depositi salini, che costituirebbero l'espressione deposizionale evaporitica in contesti profondi. Anche questo modello venne in seguito minato da alcune prove che dimostravano la sua presunta inefficienza. In particolare, l'idea della precipitazione di minerali evaporitici da salamoie soprassature situate in profondità ed alimentate dall'evaporazione di acque superficiali che si muovevano per densità verso il fondo del bacino veniva considerata troppo ipotetica e non era supportata da analoghi moderni. Inoltre, l'indagine diretta dei, seppur pochi e sporadici, campioni DSDP provenienti dalla porzione superficiale della successione profonda rilevò la presenza di segni di disseccamento (desiccation cracks e sedimenti di tipo eolico) e attribuì alle facies evaporitiche una origine tipica di condizioni shallow-water e di sabkha (Hsü et al., 1973a, b), supportando così l'idea di un Mediterraneo totalmente disseccato. Questa visione non permetteva inoltre di spiegare gli evidenti segni di erosione che incisero regionalmente i margini del bacino, rappresentati da canyon erosivi e superfici tracciabili a scala regionale, interpretati come evidenze di un forte abbassamento del livello di base e conseguente esposizione subaerea con disseccamento pressoché totale dell'intero bacino.

Recentemente, alcuni autori hanno messo in discussione alcune di queste prove a sfavore del modello SWDB, soprattutto per quanto riguarda l'originaria interpretazione del significato sedimentologico delle evaporiti profonde (Hardie and Lowenstein 2004). In particolare, è stata effettuata e proposta una innovativa revisione delle facies evaporitiche dei campioni recuperati durante le campagne oceanografiche, che portò all'esclusione della presenza di segni di disseccamento e di caratteristiche tipiche di condizioni estremamente superficiali (Roveri et al., 2014c; Lugli et al., 2015). Il rinvenimento di enormi quantità di depositi solfatici di tipo clastico (gessoareniti, gessosiltiti) all'interno dei canyon sottomarini del bacino levantino, (Lugli et al., 2013), ha permesso inoltre di ritenere non solo possibile, ma anche più probabile che il Mediterraneo fosse caratterizzato dalla presenza di acque profonde anche durante l'acme della MSC, con conseguente deposizione delle evaporiti anche in contesti marini profondi. Questo ad ulteriore supporto di quanto era già stato descritto riguardo alla natura clastica di vari ed estesi depositi evaporitici ad oggi situati sulla terraferma (Manzi et al., 2005; Roveri and Manzi 2006; Manzi et al., 2011). Questi si sarebbero depositati in seguito a flussi gravitativi sottomarini a diversa energia (da enormi frane sottomarine a

5.971 Ma (Manzi et al., 2013), tre cicli precessionali al di sopra della base della crona inversa C3r o Gilbert. Inoltre, l'accurata revisione dei depositi Messiniani dell'Italia centro-settentrionale (bacino della Vena del Gesso, Appennino romagnolo; Roveri et al., 2001, 2003, 2008a, c; Manzi et al., 2005) e della Sicilia (Roveri et al., 2008b, c) ha permesso di definire che le prime evaporiti si sarebbero deposte solamente in contesti marginali e poco profondi (Vai e Ricci Lucchi, 1977; Roveri et al., 2008a, b; Lugli et al., 2010) mentre i sedimenti coevi depositati in bacino sono costituiti da peliti eusiniche e calcari dolomitici (Manzi et al., 2007). Al tetto di questi depositi viene poi collocata la superficie erosiva intra-messiniana (MES), la cui correlativa superficie di conformità (*correlative conformity*) può essere tracciata nelle zone profonde del bacino alla base delle evaporiti clastiche (Manzi et al., 2005). Queste nuove scoperte portarono alla stesura di uno scenario, oramai comunemente accettato e condiviso dalla comunità scientifica (Fig. 2). Questo quadro stratigrafico, ispirato al modello a due step di Clauzon et al. (1996), include tre stadi di evoluzione della MSC, ognuno dei quali caratterizzato da peculiari associazioni evaporitiche che registrarono significativi cambiamenti nell'idrologia del bacino del Mediterraneo (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a, 2016).

2.3.1. Fase 1 (5.97 – 5.60 Ma): onset della crisi e prima fase evaporitica

L'inizio della crisi di salinità avvenne in modo sincrono a 5.971 Ma (Manzi et al., 2013) in seguito ad una prolungata fase di riduzione progressiva delle connessioni con l'oceano Atlantico ed il conseguente sviluppo di condizioni di circolazione ristretta e stratificazione della colonna d'acqua. Queste condizioni furono registrate dalla precedente deposizione ciclica di sedimenti come marne, diatomiti e sapropel in contesti di mare profondo nel Mediterraneo occidentale (Membro di Abad, bacino di Sorbas; Sierro et al., 1999, 2001, Krijgsman et al., 2001) centrale (Formazione del Tripoli, bacino di Caltanissetta; Hilgen e Krijgsman 1999; Bellanca et al., 2001; Blanc-Valleron et al., 2002) e orientale (Formazione Pakhna, Cipro; Formazione Metochia, Gavdos, Grecia; Krijgsman et al., 1999a, 2002; Manzi et al., 2016a). L'*onset* della crisi non coincide necessariamente con la base del primo strato di evaporiti, ma corrisponde alla drammatica riduzione e successiva scomparsa delle biocenosi tipiche di ambiente marine. Fattori climatici e tettonici determinarono una riduzione delle comunicazioni Atlantico-Mediterraneo, portando all'instaurazione di condizioni evaporitiche. In seguito, in contesti marginali, semi isolati e poco profondi, si verificò la deposizione di livelli massivi di selenite primaria. Questa unità geologica, nota con il nome di gessi primari inferiori (*Primary Lower Gypsum – PLG*; Lugli et al., 2010), è caratterizzata dalla deposizione di banconi di gesso, in un numero massimo di 16, che in alcuni casi raggiungono i 35 metri di spessore, intervallati da sottili livelli di pelite. I PLG *in situ* sono ben preservati in varie aree del Mediterraneo (Spagna Sud-orientale, Appennini, Sicilia). L'espressione sedimentologica di una coppia gesso-pelite rappresenta un ciclo evaporitico completo, caratterizzato da un progressivo incremento del grado di saturazione ed una successiva transizione a condizioni meno salate. Il modello di facies dei PLG (Lugli et al., 2010) testimonia una deposizione subacquea, in contesti moderatamente ossigenati e poco profondi (< 200 m), come testimoniato anche dalla comune presenza di comunità di microorganismi fotosintetici intrappolati come inclusioni solide all'interno dei cristalli di selenite primaria, fattore che restringe il *range* di profondità alla zona fotica (Panieri et al., 2010). All'interno dei PLG non sono mai stati rinvenuti chiari segni che possano testimoniare fasi di esposizione subaerea durante la deposizione dell'unità. Le sezioni PLG affioranti nel Mediterraneo sono correlabili ciclo a ciclo alla scala dell'intero bacino, grazie alle comuni caratteristiche in termini di numero di cicli deposizionali, stacking pattern ed associazione di facies (Lugli et al., 2010). La comparsa della facies *branching*

selenite (EF6, Lugli et al., 2010) a partire dal sesto ciclo deposizionale costituisce un saldo vincolo per le correlazioni stratigrafiche. Queste caratteristiche hanno permesso l'accurata calibrazione cronostratigrafica attraverso un *tuning* di tipo astrocronologico dei cicli PLG, regolato dal forzante climatico-orbitale della ciclicità precessionale (Krijgsman et al., 1999a; Van der Laan et al., 2006; CIESM, 2008; Lugli et al., 2010). Le caratteristiche sedimentologiche, combinate con il segnale geochemico dello Sr suggeriscono che i PLG precipitarono da un corpo d'acqua relativamente omogeneo, alimentato dall'Atlantico, con ciclici contributi di acque continentali (Lugli et al., 2007, 2010; Roveri et al. 2014b). I gessi primari inferiori depositi in contesti marginali mostrano un passaggio litologico transizionale verso le zone profonde del bacino, dove le condizioni di scarsità di ossigeno impediscono la deposizione del solfato di calcio, qui sostituito da peliti euxiniche ricche di materia organica e calcari dolomitizzati, privi di contenuto fossilifero (Manzi et al., 2007, 2011; Dela Pierre et al., 2011, 2012; Gennari et al., 2013). Il tetto dell'unità PLG risulta solitamente inciso da una importante superficie erosiva (*Messinian erosional surface* – MES) che si sviluppò durante la successiva fase della crisi di salinità. L'attribuzione di una durata precessionale al ciclo deposizionale (21 ka) permette di datare la fine dello stadio 1 a 5.60 Ma (Fig. 5).

2.3.2. Fase 2 (5.60 – 5.54 Ma): l'acme della crisi

Questo stadio, considerato come l'acme della crisi di salinità, si sviluppa in un periodo estremamente breve. I vincoli cronostratigrafici degli stadi 1 e 3 confinano questa fase tra 5.60 e 5.54 Ma. Questa fase è caratterizzata da forte erosione dei margini continentali del Mediterraneo (sviluppo della MES) e da una intensa attività tettonica, testimoniata dalla discordanza angolare spesso associata alla MES (Roveri et al., 2003). All'interno di questo periodo ricadono i due picchi glaciali TG14 e TG12, che verosimilmente contribuirono alla restrizione delle condizioni idrologiche e ad una ulteriore riduzione delle interconnessioni tra Oceano Atlantico e Mare Mediterraneo (Roveri e Manzi, 2006; Hilgen et al., 2007). La concomitante deposizione di enormi spessori di salgemma e di evaporiti clastiche nelle parti più depresse del bacino (Sicilia, Calabria, Appennino, Toscana, Cipro) è testimoniata dalla presenza su terra ferma di queste tipologie di depositi, che prendono il nome di gessi inferiori risedimentati (*Resedimented Lower Gypsum* – RLG). Inizialmente, questa unità veniva ritenuta coeva ai gessi primari inferiori da alcuni autori (Rouchy e Caruso, 2006). La componente clastica degli RLG è costituita essenzialmente da depositi torbiditici gessosi ed olistoliti di PLG (Roveri et al., 2001, 2008a; Manzi et al., 2005). Una serie di cause, tra cui il carico crostale dovuto alle enormi quantità di sale depositate, determinarono l'instabilità delle scarpate continentali e movimenti gravitativi verso bacino. L'unità PLG viene intensamente erosa e risedimentata in contesti profondi sotto forma di evaporiti clastiche, che spaziano da spettacolari depositi di trasporto di massa ad accumulo da flussi gravitativi sottomarini. La MES, che incide l'unità dei gessi inferiori, può essere correlata in bacino con la sua correlativa conformity, posta alla base degli RLG (Manzi et al., 2007; Roveri et al., 2008b, c). Il carattere subaereo dell'erosione che interessa i PLG dei contesti marginali è comunemente osservabile in molte successioni *onshore*, suggerendo un abbassamento del livello di base la cui intensità però non è ancora stata pienamente definita (Roveri et al., 2014c; Lugli et al., 2015). La controparte profonda dell'unità PLG non mostra alcuna evidenza di erosione subaerea ed in alcuni casi presenterebbe caratteristiche tipiche di processi erosivi in ambiente subacqueo. Le evaporiti primarie che si formarono durante questo stadio sono costituite da cumuliti di gesso depositate in contesti marginali non soggetti ad erosione (Manzi et al., 2012) e da enormi volumi di salgemma e sali di K e Mg molto solubili che riempirono molto velocemente alcuni dei sottobacini con un trend

di tipo shallowing-upward e da evidenze di disseccamento (Lugli et al., 1999). Entrambi i depositi primari di questa fase della crisi sono caratterizzati da una marcata ciclicità litologica alla piccola scala. Indagini di tipo statistico basate su caratteri petrografico-sedimentologici hanno permesso di attribuire a questi depositi una ciclicità di tipo annuale, influenzata a sua volta da periodicità pluriennali di tipo climatico (Manzi et al., 2012). Associata ai depositi dello stadio 2 è presente una ulteriore unità, nota con il nome di Calcarea di Base (CdB). Questo appellativo è dovuto al fatto che inizialmente si riteneva che questa unità carbonatica si fosse formata durante la fase iniziale della crisi di salinità (Decima e Wezel 1971; Rouchy e Caruso, 2006). Secondo una recente rivisitazione stratigrafica e sedimentologica, (Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2011; Fig. 5) all'interno di questa unità si possono distinguere tre tipologie di depositi carbonatici, differenti per origine, caratteri sedimentologici e collocazione stratigrafica. Tra queste, la più comunemente diffusa a scala regionale è il CdB 3, costituito da calcari brecciati che poggiano in discordanza angolare sui depositi sottostanti costituiti da marne, sapropel e diatomiti. Il CdB3 si sviluppa prevalentemente attorno ai principali alti strutturali in via di formazione (Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2011, 2016b; Fig. 5).

2.3.3. Fase 3 (5.55 – 5.33 Ma): evaporiti superiori ed evento Lago Mare

L'ultima fase della MSC è probabilmente la più enigmatica, in quanto è caratterizzata da condizioni paleoambientali estremamente eterogenee che interessano i differenti contesti bacinali di un Mediterraneo oramai completamente mutato dal punto di vista idrologico ed ecologico. Le successioni *onshore* appartenenti a questo intervallo sono caratterizzate sia da depositi tipici di contesti superficiali che di acque relativamente profonde. Lo stadio 3 può essere suddiviso in due sotto-stadi: 3.1 (5.54 – 5.42 Ma) e 3.2 (5.42 – 5.33 Ma), distinzione basata sull'improvviso incremento di input sedimentario terrigeno attorno a 5.42 Ma, particolarmente evidente nei settori settentrionali ed occidentali del Mediterraneo. I dati di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, molto impoveriti rispetto al segnale oceanico di questo periodo (Roveri et al., 2014b) e la presenza di faune e flore fossili particolari (molluschi ed ostracodi di acqua salmastra, pollini, in affinità con le associazioni riscontrate nella Paratetide; Orszag-Sperber, 2006; Roveri et al., 2008a) suggeriscono una diluizione significativa ad opera di input dulcicoli di origine continentale, con lo sviluppo di un paleoambiente salmastro in tutto il Mediterraneo. Questo importante evento idrologico ed ecologico prende il nome di "Lago Mare". Durante questa fase avviene anche la deposizione di evaporiti solfatiche primarie, la cui distribuzione è ristretta ai settori più meridionali ed orientali del Mediterraneo (Sicilia, Calabria, Cipro). Questa unità, nota con il nome di gessi superiori (*Upper Gypsum* – UG; Manzi et al., 2009), presenta una organizzazione ciclica dei banconi di gesso caratterizzata da una chiara influenza precessionale, molto simile a quella che si riscontra all'interno dell'unità PLG, con la quale condividono anche alcune caratteristiche litologiche. Le due unità di gessi primari depositatesi durante la crisi di salinità possono essere chiaramente distinte per collocazione stratigrafica, facies sedimentologiche e segnale geochemico dello Sr (Manzi et al., 2009), ma si sono depositate in contesti bacinali simili, seppur precipitando da acque con diversa influenza atlantica. La fine dello stadio 3 coincide con il ritorno improvviso a condizioni marine stabili, testimoniate dalla ricomparsa di associazioni fossili tipiche di questo ambiente, che avviene in modo sincrono in tutto il Mediterraneo a 5.33 Ma (Iaccarino e Bossio, 1999; Iaccarino et al., 1999; Gennari et al., 2008; Roveri et al., 2008a), ovvero alla base dello Zancleano, con la quale si fa coincidere il termine della crisi di salinità del Messiniano (Fig. 5).

Ad oggi, uno dei problemi più importanti che riguardano l'interpretazione di ciò che realmente accadde circa 6 milioni di anni fa è costituito dagli enormi volumi di depositi evaporitici che rimangono ancora inesplorati sul fondo del Mediterraneo, sepolti al di sotto dei sedimenti pelagici Plio-Quaternari. La successione è stata perforata solo in poche occasioni tra gli anni '70 e '90 e per spessori ridotti (qualche metro) a causa del rischio di possibili e catastrofiche fuoriuscite di idrocarburi in sovrappressione che non sarebbe stato possibile arginare con le tecnologie allora disponibili. La risposta a gran parte dei quesiti ancora irrisolti e la formulazione di un modello in grado di spiegare in modo univoco i meccanismi dell'evento MSC può essere ottenuta solamente attraverso una nuova campagna di perforazione della successione evaporitica profonda, utilizzando le più sicure ed efficaci tecnologie moderne al fine di indagare in modo diretto i depositi messiniani offshore (Roveri et al., 2014a).

Per questo, vi sono ancora oggi numerosi quesiti non completamente risolti ed aspetti non totalmente chiari, che riguardano in particolare:

- I) l'evoluzione dei fattori paleoceanografici, paleoidrologici e paleoambientali che guidarono il Mediterraneo verso l'inizio della crisi di salinità durante il periodo pre-evaporitico;
- II) lo studio delle differenti facies evaporitiche e dei relativi processi deposizionali;
- III) il ruolo delle varie ciclicità milankoviane sull'evoluzione della geochimica delle acque e conseguenze sulle unità geologiche deposte;
- IV) la correlazione dei depositi *onshore* ed *offshore* nei vari contesti del Mediterraneo;
- V) la documentazione di ciclicità climatiche alla scala sub-milankoviana e l'influenza che queste possono aver avuto sulla deposizione delle evaporiti.

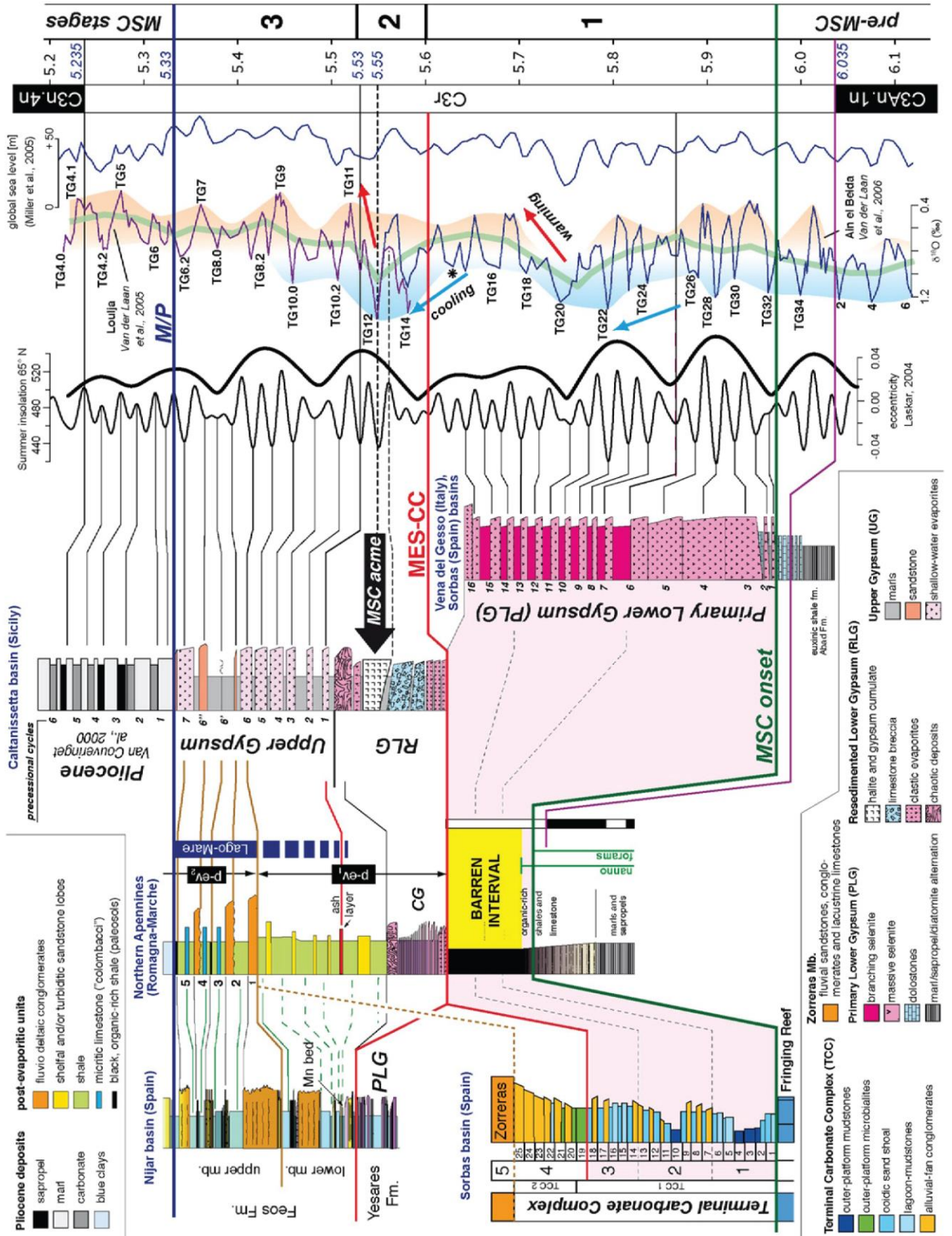


Figura 5 – Cronostratigrafia della crisi di salinità del Messiniano e tuning astronomico delle sezioni chiave del Mediterraneo riferite ai vari stage evolutivi dell'evento (da Roveri et al., 2014a).

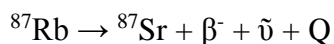
3. Il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua marina ha subito una evoluzione nel corso della storia del nostro pianeta, caratterizzata da un trend ben definito sviluppatosi in risposta ai differenti input di stronzio derivante da vari contesti geologici. Numerosi studi condotti a partire dalla seconda metà del XX secolo hanno permesso di conoscere e descrivere il trend di evoluzione di questo indicatore geochimico che, a causa del suo comportamento caratteristico nel tempo, può essere usato per differenti scopi in ambito geologico. In particolare, il record di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ assume una grande utilità nella datazione e correlazione di sedimenti marini, nella stima di lacune e nella risoluzione di problemi stratigrafici, come supporto a studi di tipo biostratigrafico, nonché come indicatore paleoambientale.

Durante questo dottorato di ricerca, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è stata utilizzato principalmente come indicatore paleoceanografico e paleoidrologico, grazie alla sua eccezionale sensibilità nel registrare variazioni fisico-chimiche dei corpi d'acqua, che possono risultare essenziali per la comprensione delle condizioni paleogeografiche degli antichi bacini geologici a differente scala. Questo capitolo sarà dedicato alla descrizione degli aspetti principali relativi a questo potente strumento geochimico.

3.1. Gli isotopi dello stronzio

Lo stronzio è un elemento chimico con numero atomico 38 e possiede quattro isotopi naturali, ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr , le cui abbondanze relative risultano rispettivamente di 0.56%, 9.87%, 7.04%, 82.53% (Veizer et al., 1989). Queste quantità sono variabili a causa della natura radiogenica di uno di questi isotopi, ^{87}Sr , che si genera dall'emissione di una particella β^- dall'isotopo 87 del rubidio, secondo questa reazione:



dove $\bar{\nu}$ è un antineutrino e Q è l'energia di decadimento (0.275 meV). La costante di decadimento (λ) di ^{87}Rb è pari a $1.419 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$, quindi il tempo di dimezzamento (calcolabile attraverso la formula $T = \ln 2/\lambda$) è pari a 48.8 miliardi di anni (Veizer et al., 1989). Facendo riferimento all'intera storia geologica del nostro pianeta, gli isotopi 84, 86 e 88 dello Sr risultano stabili, al contrario di ^{87}Sr , la cui abbondanza varia nel tempo in funzione del decadimento di ^{87}Rb . Per convenzione la concentrazione di ^{87}Sr viene sempre espressa come rapporto isotopico rispetto a ^{86}Sr , non radiogenico ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). A parità di composizione isotopica iniziale ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ e di tempo trascorso, è la concentrazione iniziale di rubidio nel sistema che determina la quantità di ^{87}Sr presente. Una elevata concentrazione di rubidio (e quindi anche del suo isotopo ^{87}Rb) determinerà una maggior produzione di ^{87}Sr per via del decadimento e quindi un più alto rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Fig. 6A).

I differenti "materiali geologici" sono caratterizzati da diverso rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, in funzione della loro genesi. Il rapporto isotopico dello Sr primordiale, registrato durante la formazione del nostro pianeta circa 4.5 miliardi di anni fa, è molto simile a quello misurabile nelle meteoriti. La successiva evoluzione di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, relativo ai differenti reservoir geologici, è funzione del rapporto iniziale Rb/Sr. La differenziazione magmatica iniziale della Terra è avvenuta per cristallizzazione frazionata, culminata nella generazione di fusi granitoidi silicatici, principali costituenti dei continenti. Da un punto di vista geochimico, il Rb risulta essere un elemento incompatibile; per questo, così come gli

altri elementi incompatibili, venne escluso dalla struttura dei minerali che per primi si formarono per cristallizzazione frazionata dei magmi primordiali. Per questo motivo, i prodotti terminali di questa differenziazione, ovvero quei fusi granitoidi che avrebbero dato origine ai primi segmenti di crosta continentale, risultarono caratterizzati da alto rapporto Rb/Sr, a differenza di quanto accadde per il mantello, che risultò invece impoverito rispetto al Rb (Elderfield, 1986;). Come risultato di questa differenziazione primordiale, le attuali rocce di mantello sono caratterizzate da un impoverimento in ^{87}Sr (basso rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) mentre le rocce costituenti la crosta continentale risultano arricchite in ^{87}Sr (alto rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Questo arricchimento è tanto maggiore quanto più la crosta continentale è antica (Fig. 6B). La divergenza tra il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di crosta continentale e mantello risulta di fondamentale importanza per l'evoluzione isotopica dello Sr dell'acqua marina nel tempo, che viene influenzata in modo diretto dai differenti meccanismi che coinvolgono le dinamiche litosferiche (Elderfield, 1986; Veizer et al., 1989).

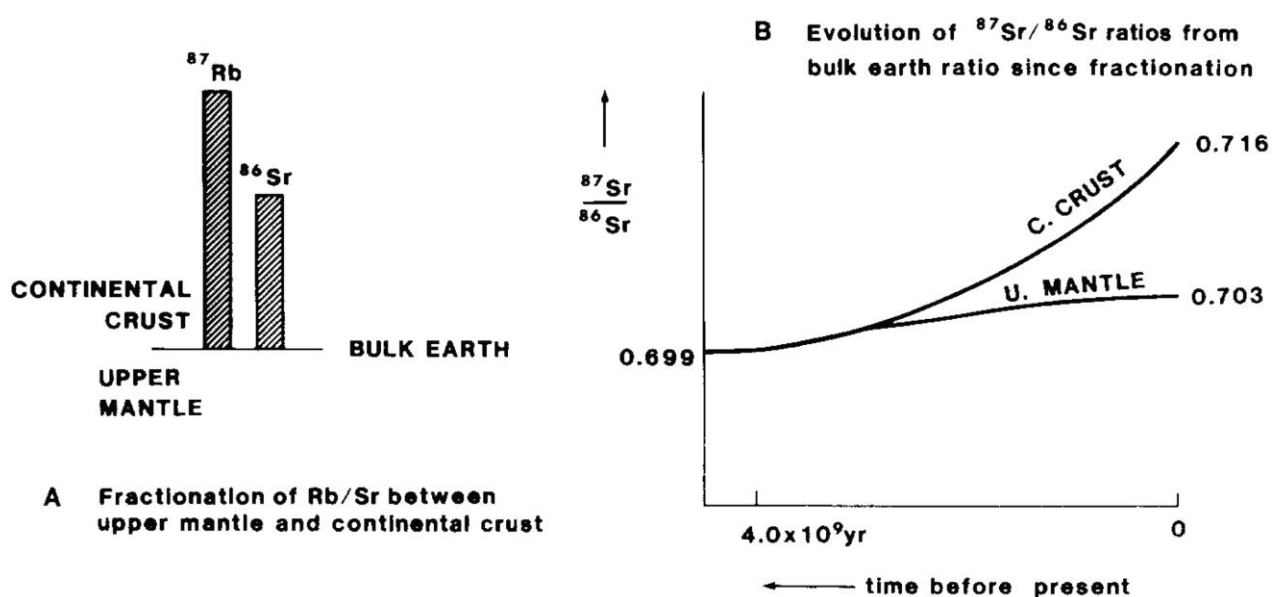


Figura 6 – Rappresentazione schematica del frazionamento Rb/Sr e dell'evoluzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (da Elderfield, 1986).

3.2. Composizione isotopica dello Sr dell'acqua marina

In termini generali, è possibile considerare due sorgenti principali come responsabili della composizione isotopica dello Sr degli oceani: la litosfera continentale ed i prodotti collegati alla fusione parziale del mantello superiore. La crosta continentale fornisce Sr in soluzione agli oceani attraverso processi di alterazione chimica delle rocce che la compongono, mentre l'attività idrotermale, l'alterazione sottomarina dei basalti di dorsale e di quelli continentali sono i principali responsabili degli apporti di Sr provenienti direttamente dalla parte alta del mantello terrestre.

A causa del lungo tempo di dimezzamento del suo isotopo progenitore (^{87}Rb) e del basso rapporto Rb/Sr, si può considerare non significativa la produzione di ^{87}Sr negli oceani durante il tempo di residenza dello Sr (Elderfield, 1986). Per questo motivo, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua marina è determinato esclusivamente dai vari input di Sr dei vari reservoir. La firma isotopica dell'acqua marina è cambiata significativamente durante la storia geologica della Terra. Lo Sr ha una concentrazione media nell'acqua marina relativamente elevata (~ 8 ppm), ed un tempo di residenza che è molto più lungo (alcuni milioni di anni, Hodell et al., 1990; Topper et al., 2011) rispetto al

tempo di miscelazione degli oceani ($\sim 10^3$ anni, Broecker, 1963; Elderfield, 1986). Questo permette di considerare omogeneo e costante il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in tutti gli oceani in un determinato momento (Elderfield, 1986; McArthur, 1994; McArthur et al., 2001; Flecker e Ellam, 2006). Inoltre, la concentrazione media di Sr nelle acque continentali (~ 0.06 ppm, Veizer, 1989) che sfociano negli oceani risulta trascurabile rispetto alla concentrazione dello Sr in quest'ultimi. Questo fa sì che, considerando l'insieme degli oceani come un unico grande bacino idrico omogeneo, il contributo fluviale non possa alterare la composizione isotopica dell'acqua marina in tempi minori di quelli di omogeneizzazione degli oceani. Questo non è altrettanto vero per contesti locali ed isolati, di cui un esempio eclatante è costituito dal Mar Mediterraneo durante il tardo Miocene (Flecker et al., 2002; Flecker e Ellam, 2006; Roveri et al., 2014b).

La composizione degli oceani attuali in termini di rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è la medesima in tutte le acque marine del mondo ed ammonta mediamente a 0.709175 (DePaolo e Ingram, 1985; McArthur, 1994; McArthur et al., 2001; 2012; Fig. 7). Sebbene si consideri la composizione isotopica degli oceani omogenea in un preciso momento, questo non implica che tale composizione sia rimasta anche invariata nel corso dell'evoluzione geologica della Terra. Le principali cause di questa variazione sono imputabili ai differenti apporti di Sr nelle acque oceaniche ad opera delle due sorgenti principali già citate. In particolare, un marcato aumento del tasso di espansione oceanica, e quindi di vulcanesimo di dorsale, sarebbe accompagnato da una maggior circolazione di fluidi idrotermali, i quali abbasserebbero il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua marina (Elderfield, 1986). Al contrario, un maggior apporto fluviale con drenaggio di crosta continentale, imputabile ad una maggiore azione di weathering a sua volta collegata a cause climatiche e/o tettoniche, come importanti eventi orogenetici (Raymo et al., 1988) garantirebbe l'immissione in mare di una maggior quantità di isotopo radiogenico, alzando così il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Oltre all'attività idrotermale profonda ed al weathering di crosta continentale silicatica, tra le altre dinamiche responsabili della dinamica del ciclo geochemico dello Sr si può citare il riciclo delle rocce carbonatiche. In particolare, la degradazione dei calcari affioranti costituenti bacino di drenaggio fluviale in aree estese sui continenti contribuisce all'abbassamento del valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ degli input continentali. Questo processo, unito al ciclo di ricristallizzazione dei carbonati marini, influenza in modo talvolta sostanziale il $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua di mare, aggiungendosi ai flussi primari di Sr dai due maggiori reservoir.

3.3. Curva di evoluzione di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'oceano globale

I meccanismi appena descritti hanno svolto un ruolo differente nel corso della storia della Terra, alla luce della complessità della curva di evoluzione isotopica dello Sr dell'acqua marina rispetto al tempo, ottenuta grazie alla raccolta di numerosissimi dati relativi al rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proveniente da vari minerali di origine marina provenienti da tutte le aree del globo. Questa curva, inizialmente proposta da Burke et al. (1982), mostra come il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sia significativamente variato durante le ere geologiche. La versione più aggiornata riferita all'evoluzione di questo proxy geochemico è stata proposta da Howarth e McArthur (1997) e progressivamente aggiornata in funzione di nuove direttive cronostratigrafiche e nuova disponibilità di dati geochemici (McArthur, 2001; Mc Arthur et al., 2004, 2012; Fig. 7, 8). Il database utilizzato per costruire questa curva è riportato in McArthur et al. (2012) ed è costituito, per quanto riguarda il Neogene, principalmente da valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi a foraminiferi provenienti in gran parte da siti DSDP/ODP (Miller et al., 1988, 1991; Hodell et al., 1991; Hodell e Woodruff, 1994; Farrel et al., 1995). Per quanto riguarda il

Mesozoico, i campioni più utilizzati sono costituiti da belemniti, gusci di brachiopodi e cefalopodi aragonitici. Per i periodi più antichi il segnale isotopico proviene in gran parte da bulk carbonatici.

La curva di evoluzione dell'acqua marina mostra le variazioni della composizione isotopica dello Sr nell'oceano globale nel corso degli ultimi 509 Ma (Fig. 7). In generale, periodi caratterizzati da elevati valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono spesso correlabili con importanti eventi orogenetici, mentre periodi che presentano valori più bassi corrispondono a ingenti tassi di espansione oceanica. L'effetto combinato, talvolta contemporaneo, di queste due dinamiche a scala globale, ha contribuito alle oscillazioni nel tempo di questo proxy geochimico. I valori più bassi (~ 0.7068) sono stati raggiunti durante il Giurassico ed il Permiano superiore, mentre i picchi più radiogenici (~ 0.7092) si riscontrarono durante il tardo Cambriano ed ai giorni nostri (Elderfield, 1986; McArthur et al., 2001, 2012). È significativo notare come la media tra questi due *endmember* sia del tutto simile a quella calcolabile tra il valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medio della crosta continentale e quello dei basalti oceanici.

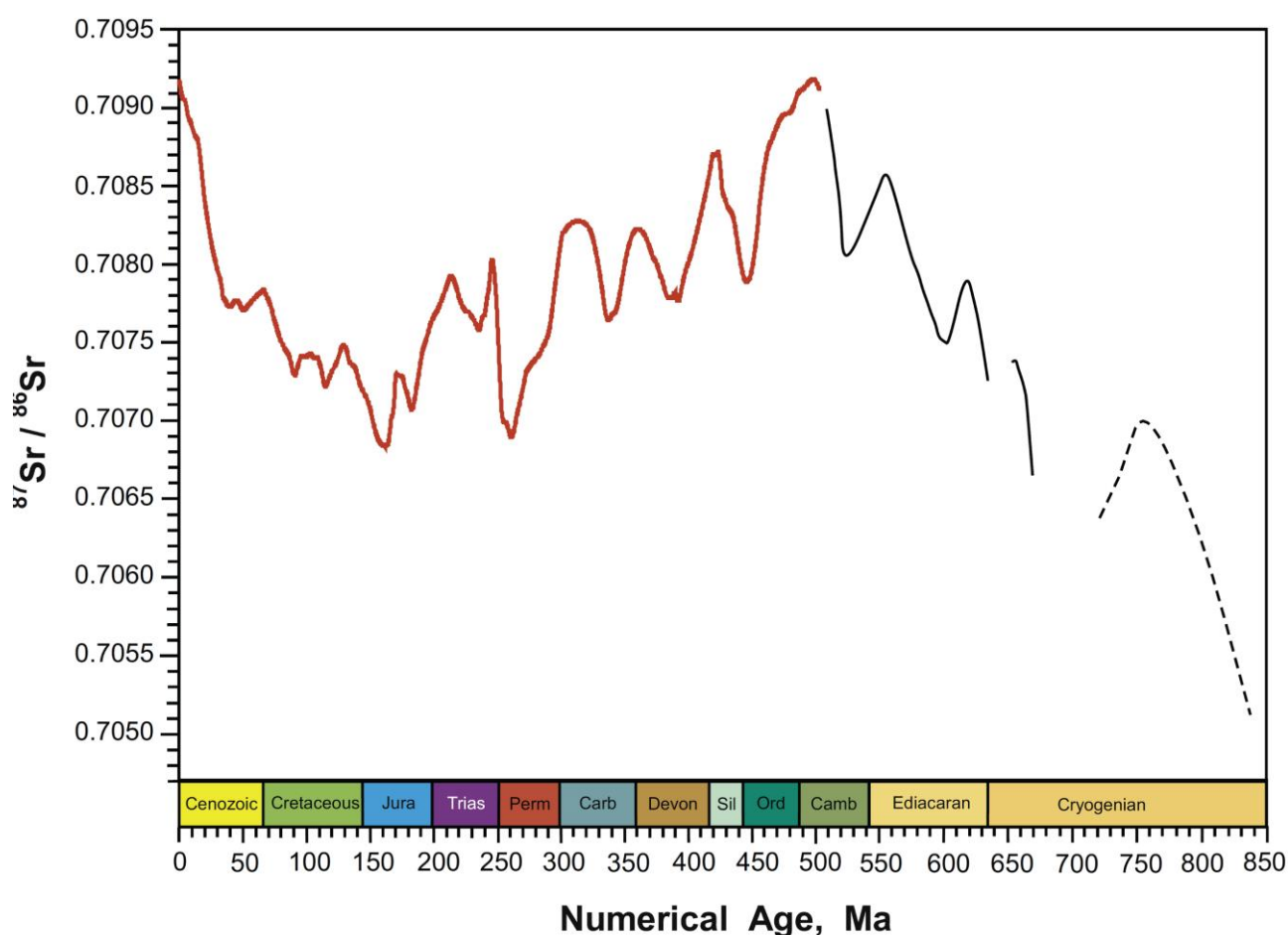


Figura 7 – Evoluzione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua marina attraverso le ere geologiche (da McArthur et al., 2012).

3.4. Datazioni assolute

Se la composizione isotopica degli oceani viene preservata nel record stratigrafico, grazie all'omogeneità di questi ultimi rispetto allo Sr, essa può fornire un utilissimo ed affidabile mezzo di correlazione stratigrafica a scala globale, particolarmente utile se associato ad altre tecniche stratigrafiche (biostratigrafia, ciclostratigrafia). In generale, qualsiasi tipo di "materiale geologico" in grado di registrare un segnale isotopico in equilibrio con quello dell'acqua dalla quale sta precipitando

è utile per scopi di stratigrafia isotopica dello stronzio. Il principio sul quale si basa questa tecnica riguarda la possibilità di ottenere un dato geochimico da un campione che si suppone abbia registrato la firma isotopica marina caratteristica del determinato istante geologico in cui il minerale si è formato. Conoscendo l'andamento nel tempo del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è possibile associare questo specifico valore alla sua relativa età (McArthur, 1994).

I campioni più utilizzati per questi studi sono sicuramente i foraminiferi, ma anche macrofossili costituiti da calcite basso magnesiacca possono risultare molto utili (ostreidi, bivalvi e brachiopodi), così come apatiti, cementi carbonatici abiotici e minerali come la barite. Il carbonato di calcio biogenico è particolarmente adatto ad essere usato per scopi di stratigrafia isotopica dello stronzio. Gli ioni Sr^{2+} vanno a sostituire il Ca^{2+} nel reticolo cristallino del carbonato di calcio, il quale non è in grado di accettare grandi quantità di Rb^{+} (Faure, 1998). Per questo motivo, il rapporto Rb/Sr dei carbonati biogenici risulta molto basso e, conseguentemente, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non risulterà alterato in modo significativo dal decadimento di ^{87}Rb nel tempo. Inoltre, la quantità degli ioni che entrano nella struttura del carbonato di calcio non subisce un frazionamento isotopico, per via della piccola differenza tra la massa atomica di ^{86}Sr e ^{87}Sr . Per questo motivo, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non subisce modificazioni durante il processo di precipitazione del carbonato di calcio. A prescindere da qualsivoglia materiale venga utilizzato per ottenere un rapporto di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, è necessario che lo stato di preservazione sia assolutamente ottimale, per escludere modificazioni isotopiche ad opera di processi avvenuti in seguito alla sua formazione primaria e quindi non rappresentativi di quella che dovrebbe essere la composizione isotopica in quel momento.

La curva di evoluzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è stata costruita applicando metodi statistici di regressione non parametrica *LOcally WEighted regression Scatterplot Smoother* (LOWESS) al vasto dataset isotopico disponibile.

Il complesso ed irregolare andamento nel tempo del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ lo rende difficile da descrivere secondo una funzione matematica di tipo lineare o polinomiale. Per questo motivo, un approccio statistico non parametrico LOWESS ha permesso di ottenere una curva il più possibile fedele a quello che è il vero significato dei dati isotopici, limitando al minimo le approssimazioni matematiche (Fig. 8). Partendo da un database di rapporti isotopici con le relative età numeriche assegnate, calibrazione solitamente ottenuta grazie ad age-model basati su biostratigrafia e magnetostratigrafia, il metodo consiste nell'associare progressivamente e in ordine crescente il dato di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ statisticamente più probabile ad ogni valore d'età. Questo, mediante una regressione lineare locale sui valori effettuata in un intorno, di ampiezza opportunamente definita, di ogni valore d'età numerica, al quale viene associato un intervallo di confidenza superiore ed uno inferiore del 95% (Howarth e McArthur, 1997; McArthur et al. 2001). Come già specificato, la curva così ottenuta non è descrivibile matematicamente da un'equazione, per cui esistono appositi database riferiti ai vari periodi geologici, che associano ad ogni valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ la relativa età numerica così calcolata. Partendo da un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato analiticamente, attraverso l'utilizzo di queste tabelle è possibile cercare il valore di età corrispondente, a cui viene poi associato un limite inferiore e superiore che dipende sia dall'incertezza analitica del dato ottenuto, che soprattutto dalla pendenza della curva di riferimento in quel determinato istante. Infatti, una maggiore pendenza della curva corrisponde ad una più veloce variazione nel tempo del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e consente una risoluzione maggiore per quanto riguarda la correlazione del rapporto isotopico e quindi una maggiore precisione nella

datazione. Per questo motivo, questa tecnica risulta poco utilizzabile per intervalli stratigrafici caratterizzati da una lenta variazione del rapporto isotopico dello stronzio (McArthur, 1994; McArthur et al., 2004, 2012).

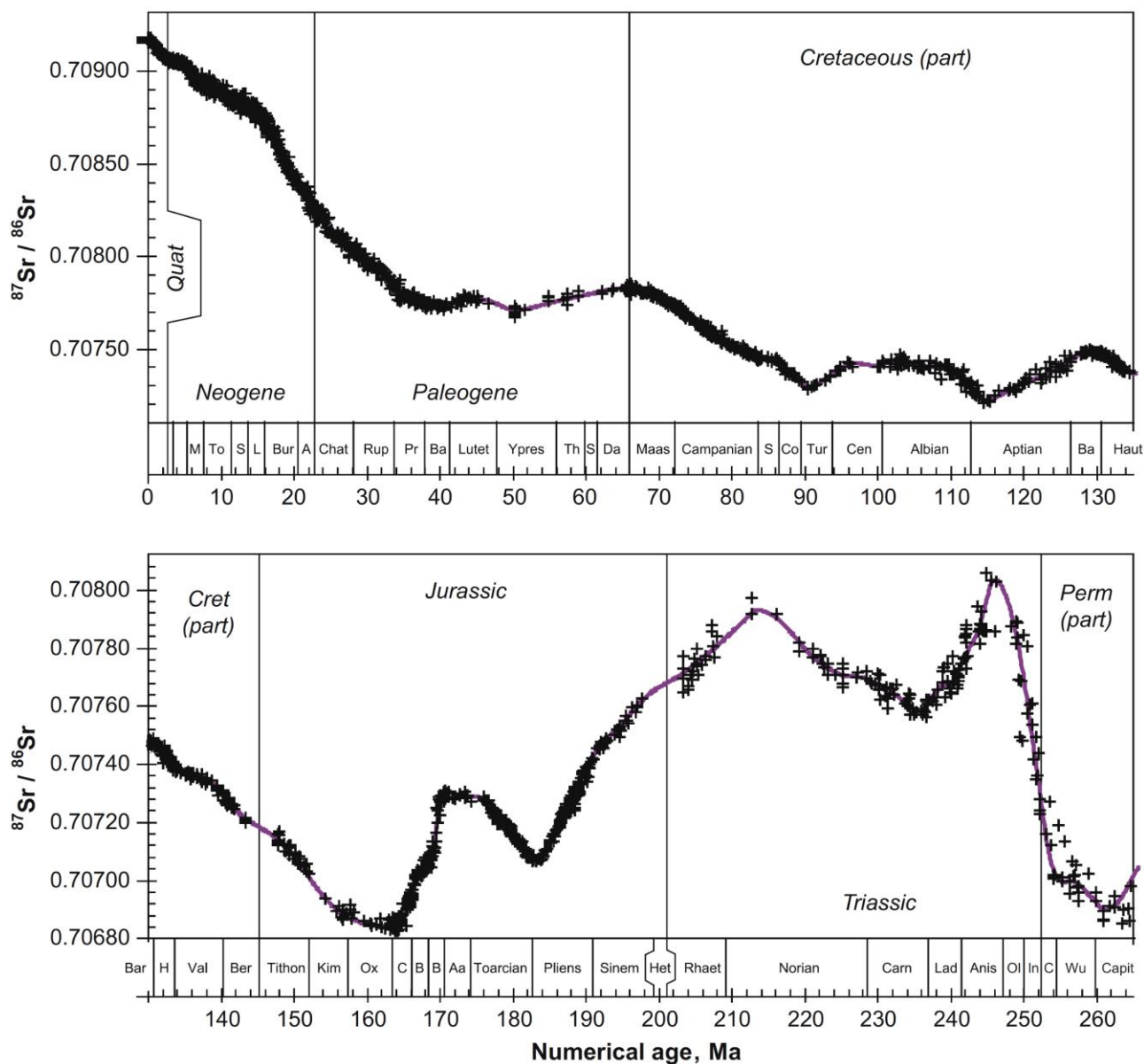


Figura 8 – Profilo di evoluzione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo agli ultimi 260 Ma, con indicata (in viola) la curva di best fit statistico LOWESS (da McArthur et al., 2012).

3.5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ come indicatore paleoidrologico e paleoceanografico

Come accennato in precedenza, la composizione isotopica dell'acqua marina può essere ritenuta costante in un determinato intervallo di tempo per tutte le acque marine della Terra, considerate parte di un unico oceano globale. Questo principio dimostrato è alla base della datazione dei minerali marini con la tecnica della stratigrafia isotopica dello stronzio. Il proxy geochimico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ assume però un ruolo altrettanto importante nel caso di situazioni del tutto opposte, ovvero quando un corpo idrico sviluppa caratteristiche idrologiche che non possono più essere comparate a quelle considerate omogenee dell'oceano globale. È per questo motivo infatti che la tecnica di datazione per mezzo del

rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non può essere applicata in caso di campioni di origine continentale, o provenienti da contesti marini caratterizzati da singolari condizioni idrologiche.

Nel caso di contesti locali ed isolati, come bacini marginali semi chiusi caratterizzati da ridotti scambi con la massa d'acqua oceanica, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è uno strumento molto sensibile al fine di descrivere la struttura idrologica di questi corpi idrici. Il *runoff* continentale, inteso principalmente come apporti fluviali, gioca un ruolo fondamentale nell'evoluzione della firma isotopica dello stronzio in piccoli corpi idrici, diversamente da quanto accade considerando tutti gli oceani della Terra come porzioni intercomunicanti di un unico grande oceano. La possibilità di identificare e quantificare questo tipo di variazioni idrologiche permette di ottenere importantissime informazioni relative ad aspetti paleoclimatici e paleogeografici. Un esempio significativo è costituito dal Mar Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano.

3.6. Curva di evoluzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel Mediterraneo durante il tardo Miocene

Il bacino idrico del Mediterraneo, a causa di condizioni generali di circolazione ristretta e ad un budget idrologico fortemente negativo, in seguito al restringimento delle soglie di collegamento con l'oceano Atlantico, registrò una evoluzione progressiva del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indipendente da quella che caratterizzava l'oceano globale durante il Messiniano, fino al completo distacco del segnale geochemico durante la fase terminale della crisi di salinità (Flecker e Ellam, 2006; Schildgen et al., 2014; Roveri et al., 2014b). Questa variazione iniziò ad essere percepita in contesti di bacini marginali a circolazione ristretta, particolarmente sensibili alle ingressioni continentali caratterizzate da rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ differenti da quelli dell'oceano globale. La scarsa comunicazione tra i due corpi idrici (Mediterraneo ed Atlantico) non permetteva una omogeneizzazione geochemica efficace. Per questo motivo, la firma isotopica del Mediterraneo riuscì ad assumere un carattere distintivo, testimoniando le conseguenze paleoceanografiche e paleoidrologiche che la crisi di salinità ebbe sul bacino.

La curva di evoluzione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativa al bacino del Mediterraneo durante il tardo Miocene è stata costruita grazie a numerose determinazioni isotopiche provenienti da campioni relativi alle differenti fasi della crisi di salinità ed ai periodi immediatamente precedenti e successivi (McCulloch e De Dekker; 1989, Müller et al., 1990; Müller e Mueller, 1991; Keogh e Butler, 1999; Flecker e Ellam, 2006; Lugli et al., 2007; Roveri et al., 2014b; Fig. 9). Essa mostra un distacco progressivo dalla firma geochemica dell'oceano globale, che inizia indicativamente in corrispondenza dell'*onset* della crisi e diventa particolarmente evidente a cavallo dello stadio 2 e 3, con valori che raggiungono 0.708500 (Gessi superiori, depositi Lago Mare). Questo comportamento geochemico è stato relazionato ad una graduale diminuzione degli input oceanici ed all'incremento di input di acque dolci di origine continentale, ad opera dei principali tributari del Mediterraneo (Nilo e Rodano, Flecker e Ellam, 2006) e dalla Paratetide (Flecker et al., 2002; Flecker e Ellam, 2006; Gladstone et al., 2007; Topper et al., 2011; Roveri et al., 2014). Le acque di questi fiumi, a causa delle rocce presenti all'interno del loro bacino di drenaggio, presentano valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ molto inferiori a quelli dell'oceano globale durante il tardo Miocene (rispettivamente 0.7060 per quanto riguarda il Nilo e 0.7087 per il Rodano, Brass, 1976; Albarède and Michard, 1987) e contribuiscono per questo ad abbassare il segnale Mediterraneo. Un brusco ritorno a valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ coincidenti con il *range* oceanico testimonia il ritorno a condizioni francamente marine, corrispondente con il limite Messiniano/Zancleano e la fine della crisi di salinità (McKenzie et al., 1988).

Grazie a studi di modellizzazione numerica (Topper e Mejer, 2013; Topper et al., 2011, 2014) è possibile valutare l'entità dell'influenza di queste differenti sorgenti di Sr che, nel caso di contesti così particolari, giocano un ruolo fondamentale nell'evoluzione del segnale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Relazionando queste variazioni di tipo paleoidrologico con ciclicità orbitali a differente scala, capaci di influenzare il paleoclima e quindi le condizioni di aridità/umidità, può essere possibile rilevare un controllo di tipo orbitale sulla deposizione delle evaporiti e delle altre litologie depositatesi durante il tardo Miocene, supportando correlazioni di tipo ciclostratigrafico e le variazioni sedimentologiche, oltre a fornire un ulteriore indicatore paleoclimatico e paleoambientale.

Uno dei principali obiettivi di questo dottorato di ricerca è quello di sfruttare questo proxy geochemico per determinare l'influenza climatica sulla deposizione delle unità geologiche durante la crisi di salinità del Messiniano, cercando di evidenziare una correlazione tra oscillazioni geochemiche a differente scala e forzanti climatico-orbitali che avrebbero contribuito alle variazioni idrologiche in contesti bacinali a circolazione ristretta, responsabili delle caratteristiche sedimentologico-petrografiche dei depositi evaporitici.

Un'ulteriore obiettivo è quello di infittire il database del proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo al periodo Messiniano, al fine di migliorare l'affidabilità della curva di evoluzione dello Sr dell'acqua marina del Mediterraneo durante questo periodo con dati geochemici affidabili e calibrati ciclostratigraficamente alla scala precessionale.

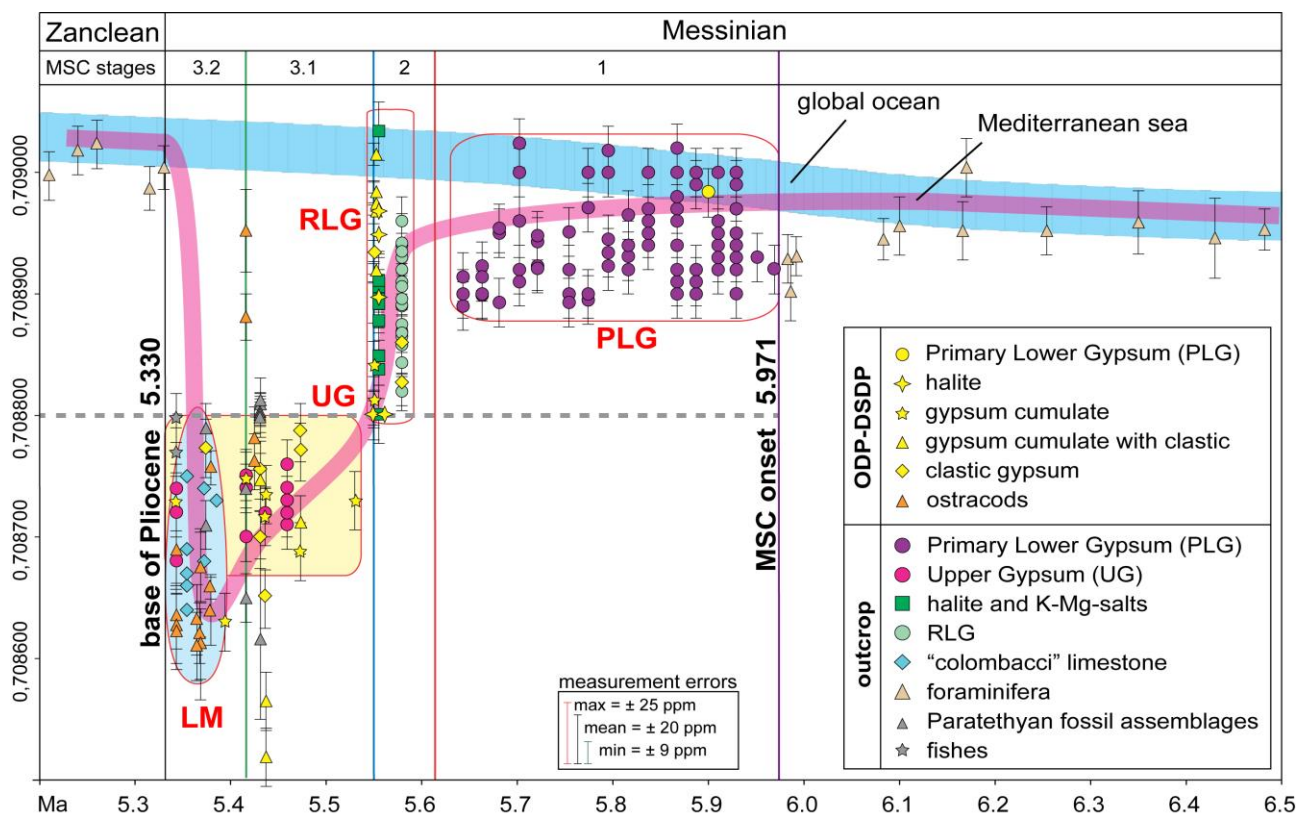


Figura 9 – Curva del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il Mediterraneo durante il tardo Miocene, costituita da valori calibrati cronostatigraficamente secondo lo schema stratigrafico della MSC (modificato da Roveri et al., 2014b).

4. Stratigrafia isotopica del bacino di Sorbas: evoluzione paleoceanografica all'inizio della crisi di salinità del Messiniano

4.1. Introduzione

Il Messiniano rappresenta un periodo cruciale per il bacino del Mediterraneo, in quanto durante questo intervallo di tempo, quest'area subì importanti sconvolgimenti dal punto di vista geologico, idrologico ed oceanografico, con conseguenze catastrofiche sugli ecosistemi acquatici. Lo studio di questi processi non ha ancora condotto ad una piena consapevolezza della successione di eventi che si sviluppò circa sei milioni di anni fa. Uno dei quesiti ancora irrisolti relativi alla crisi di salinità del Messiniano (MSC) riguarda la tempistica e le modalità con cui si verificarono i cambiamenti paleoceanografici durante la fase pre-evaporitica fino all'instaurarsi delle condizioni evaporitiche (Roveri et al., 2014a). Secondo il modello a tre fasi proposto da Roveri et al. (2014a), durante la MSC il Mediterraneo fu soggetto ad una serie di cambiamenti ambientali indotti da variazioni climatiche, caratterizzati dalla deposizione di peculiari unità geologiche, differenti in termini di significato paleoambientale, caratteristiche sedimentologiche e segnale isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Questi depositi registrarono notevoli cambiamenti idrologici che interessarono il Mediterraneo durante il tardo Miocene. (Müller e Mueller, 1991; Flecker et al., 2002; Flecker e Ellam; 2006; Roveri et al., 2014a, b). L'incipit della crisi di salinità del Messiniano avvenne in modo sincrono in tutto il bacino 5.971 milioni di anni fa (Manzi et al., 2013), in seguito ad una fase di progressiva restrizione della circolazione del Mediterraneo e intensa stratificazione della colonna d'acqua, iniziata 7.12 milioni di anni fa (Kouwenhoven e Van der Zwaan, 2006; Sierro et al., 2001). Queste peculiari caratteristiche idrologiche vennero registrate in tutto il bacino dalla deposizione ciclica di marne, diatomiti e sedimenti ricchi di materia organica in contesti di mare aperto. Tra questi depositi, il Membro di Abad (bacino di Sorbas, Sierro et al., 1999, 2001; Krijgsman et al., 2001) rappresenta uno degli esempi più rappresentativi di questa ciclicità deposizionale, governata da variazioni climatico-orbitali. Nel bacino di Sorbas risulta eccezionalmente conservato, in continuità stratigrafica, il passaggio tra le condizioni pre-evaporitiche di mare profondo (marne di Abad, Sierro et al., 2001; 2003) e i depositi del primo stadio della MSC (Membro di Yesares, Lugli et al., 2010; Manzi et al., 2013). Per questo motivo, esso rappresenta una zona chiave per la comprensione dell'evoluzione paleoceanografica del Mediterraneo occidentale durante questo intervallo cruciale della storia del Miocene. Lo scopo di questo studio è quello di ottenere il primo record isotopico (Sr, C, O) alla scala precessionale per il Mediterraneo occidentale, relativo ai depositi del periodo pre-evaporitico, a cavallo dell'inizio della crisi di salinità e del primo stadio, cercando individuare e comprendere i meccanismi che caratterizzarono le variazioni idrologiche ed oceanografiche di quest'area attraverso i differenti proxy isotopici indagati.

4.2. Il bacino di Sorbas

Il bacino di Sorbas è una piccola e stretta depressione, allungata in direzione E-W, che si sviluppò durante il tardo Neogene nella zona Betica orientale (Fig. 10). Esso può essere classificato come bacino post-orogenetico (intramontano di *pull-apart*) controllato da faglie orientate in direzione E-W (Montenant e Ott d'Estevou, 1996; Stapel et al., 1996; Roep et al., 1998; Jonk e Bierman, 2002). Quest'area costituiva una porzione del Corridoio Betico, che connetteva l'Atlantico ed il Mediterraneo durante il tardo Miocene (Sierro et al., 1999, 2001). Questo bacino risulta oggi

delimitato dalla Sierra de los Filabres a Nord e dalle Sierre Alhamilla e Cabrera a Sud. Questi rilievi sono costituiti per la maggior parte da rocce metamorfiche della Internal Betic Zone (Mather et al., 2001). La successione pre-evaporitica del bacino di Sorbas è rappresentata dalla Formazione di Turre. Questa formazione presenta alla base depositi calcarenitici di mare poco profondo (Membro di Azagador, Tortoniano superiore), i quali si depositarono in discordanza angolare al di sopra di torbiditi della Formazione di Chozas (Tortoniano medio-inferiore) o del basamento metamorfico (Völk e Rondeel, 1964; Sierro et al., 2001). Questi depositi sono seguiti dal Membro di Abad, costituito da sedimenti di mare profondo di età Messiniana inferiore. Questa variazione litologica riflette un rapido approfondimento del bacino (Stapel et al., 1996; Krijgsman et al., 2001). Le marne di Abad si depositarono in contesti profondi in un intervallo di tempo, conservato con una straordinaria continuità stratigrafica, compreso tra il passaggio Tortoniano-Messiniano (7.246 Ma, Hilgen et al., 2012) e la base delle evaporiti (Membro di Yesares, Lugli et al., 2010), corrispondente all'onset della crisi di salinità (5.971 Ma, Manzi et al. 2013).

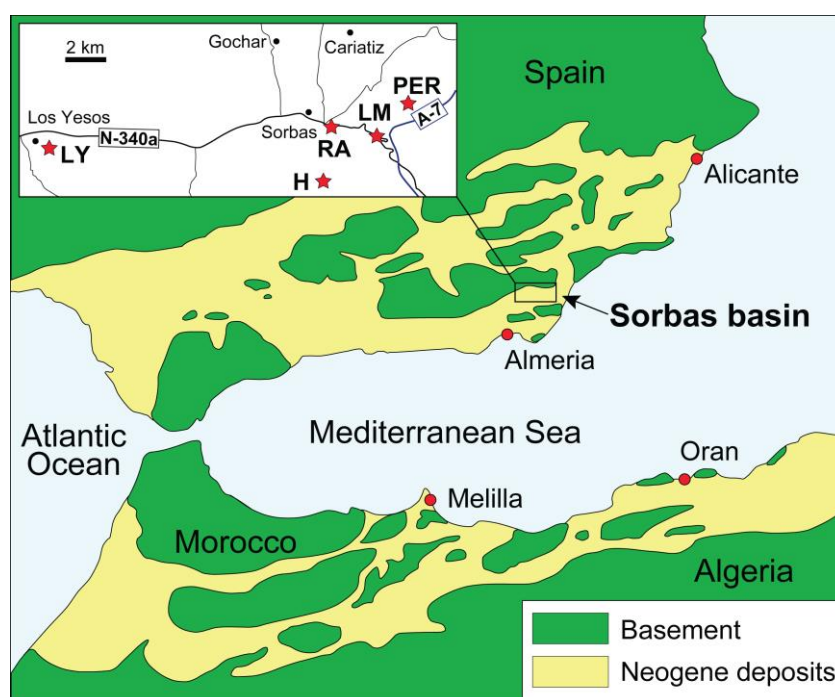


Figura 10 – Carta geologica semplificata dell'area del Mediterraneo occidentale, con la collocazione delle sezioni studiate. LY, Los Yesos; RA, Rio de Aguas, PER, composta di Perales, H, Hueli, LM, Los Molinos.

4.2.1. La sezione composta di Perales

Il Membro di Abad (Sierro et al., 2001) costituisce l'unica successione messiniana calibrata astronomicamente che presenta un'affidabile magnetostratigrafia (Krijgsman et al., 1999a, 2001) ed un'eccellente biostratigrafia delle comunità planctoniche (Sierro et al., 2001); per questi motivi, essa è una sezione di riferimento per la Astronomical Polarity Time Scale (APTS). Il Membro di Abad viene suddiviso in due unità: Abad inferiore (*Lower Abad* – LA) ed Abad superiore (*Upper Abad* - UA), che insieme contengono 55 cicli deposizionali controllati dal forzante climatico della precessione. Il limite tra le due unità è fissato a 6.7 Ma. L'unità inferiore è costituita da 21 cicli deposizionali, dati dall'alternanza tra marne bacinali (caratterizzate da faune indicative di contesti ben ossigenati di mare aperto; Krijgsman et al., 2001) e strati induriti ricchi in silice. L'unità superiore è costituita da 34 cicli quadripartiti, composti da un livello sapropelítico alla base e due distinti livelli

marnosi, separati dalla presenza di una diatomite leggermente laminata. Sottili livelli torbiditici di arenarie fini e silt risultano localmente intercalati all'interno dei sapropel, mostrando l'evidenza di input continentali all'interno del bacino (Sierro et al., 1999; 2001; 2003). La marna nell'unità LA e il sapropel nell'unità UA si depositarono durante i massimi di insolazione, corrispondente al picco delle condizioni umide durante il ciclo di precessione (Sierro et al., 2001). Il passaggio tra LA ed UA corrisponde ad una riduzione generale della circolazione idrologica intermedia e profonda del Mediterraneo, con conseguente anossia sui fondali. Questo importante evento paleoceanografico è testimoniato dalla comparsa di livelli sapropelitici intercalati tra le marne bacinali (Blanc-Valleron et al., 2002; Kouwenhoven et al., 2006). Inoltre, come descritto da Sierro et al. (2003) a partire da 6.7 Ma fino all'onset della MSC, i cambiamenti nell'abbondanza e nella diversità delle comunità planctoniche di foraminiferi suggeriscono un controllo climatico sulle condizioni idrologiche del bacino. L'ultimo ciclo deposizionale del Membro di Abad può essere direttamente correlato con la sezione di Perales (Manzi et al., 2013), che contiene l'onset della crisi di salinità ed è stata correlata con tutte le altre sezioni del Mediterraneo che includono la transizione alle condizioni evaporitiche. L'unità PLG nel bacino di Sorbas è rappresentata nel Membro di Yesares e mostra un numero massimo di 15 cicli argilla/marna-gesso che includono una associazione di facies correlabile con tutte le altre sezioni PLG del Mediterraneo (Lugli et al., 2010). La sezione composita di Perales è stata costruita dalla fusione della porzione superiore della composita di Abad (Sierro et al., 2001) e la sezione di Perales (Manzi et al., 2013).

4.3. Materiali e metodi

Per questo studio sono stati analizzati in totale 50 campioni. In particolare, 37 campioni costituiti da foraminiferi, 5 da molluschi e 8 da evaporiti sono stati analizzati per quanto riguarda il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Inoltre, per 25 dei 37 campioni di foraminiferi sono state effettuate anche analisi degli isotopi di carbonio e ossigeno (Appendice B, paragrafo 1). I foraminiferi provengono dalla sezione Perales C, che rappresenta la parte superiore della sezione composita di Abad (Sierro et al., 1999, 2001). I molluschi e le evaporiti sono stati raccolti da altre sezioni situate nelle vicinanze (Perales 37°5'56.53"N - 2°3'14.36"O, Rio Aguas 37°5'6.50"N - 2°6'51.45"O, Los Yesos 37°4'57.74"N - 2°18'21.57"O e Hueli 37°4'45.25"N - 2°6'56.15"O; Fig. 10). L'accurata posizione stratigrafica dei campioni dell'intervallo pre-evaporitico è riportata sulla sezione composita di Perales, mentre le posizioni stratigrafiche dei campioni corrispondenti allo stadio 1 della MSC sono convenzionalmente indicate rispetto alla sezione di Los Molinos, la quale rappresenta l'intera sequenza PLG per quanto riguarda il bacino di Sorbas (Lugli et al., 2010; Fig. 11). Per quanto riguarda i foraminiferi dell'intervallo pre-evaporitico, sono stati scelti 37 campioni dalla collezione proveniente dall'unità UA, precedentemente utilizzata per analisi di tipo biostratigrafico (Sierro et al., 2001, 2003), selezionati basandosi sulla distribuzione del genere *Neogloboquadrina* lungo la successione. Quando possibile, sono stati raccolti esclusivamente esemplari di neogloboquadrinidi (*Neogloboquadrina acostaensis* ed, in rari casi, *Neogloboquadrina humerosa*), per il loro peculiare habitat di vita. Infatti, questi foraminiferi planctonici abitano profondità intermedie, zone poco influenzate dalle acque superficiali durante le fasi climatiche umide (Sierro et al., 2003). Per questo motivo, essi rappresentano un eccellente archivio geochimico al fine di monitorare le modificazioni che interessavano la colonna d'acqua durante l'intero ciclo precessionale. Per 7 dei 37 campioni selezionati non è stato possibile isolare sufficienti neogloboquadrinidi per le analisi isotopiche dello Sr. In questi casi, sono stati raccolti anche altri generi di foraminiferi planctonici (principalmente

Globigerina bulloides, *Globigerinoides sacculifer*, *Turborotalita quinqueloba* e *Turborotalita multiloba*). Sono state effettuate una serie di analisi per testare la presenza di eventuali differenze riguardo al rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tra diversi generi di foraminiferi, al fine di testare l'affidabilità dei dati geochimici. Per quanto riguarda invece le analisi degli isotopi stabili, il materiale analizzato è costituito esclusivamente da neogloboquadrinidi. Inoltre, sono state indagate le caratteristiche ed il grado di preservazione dei gusci attraverso un microscopio elettronico a scansione.

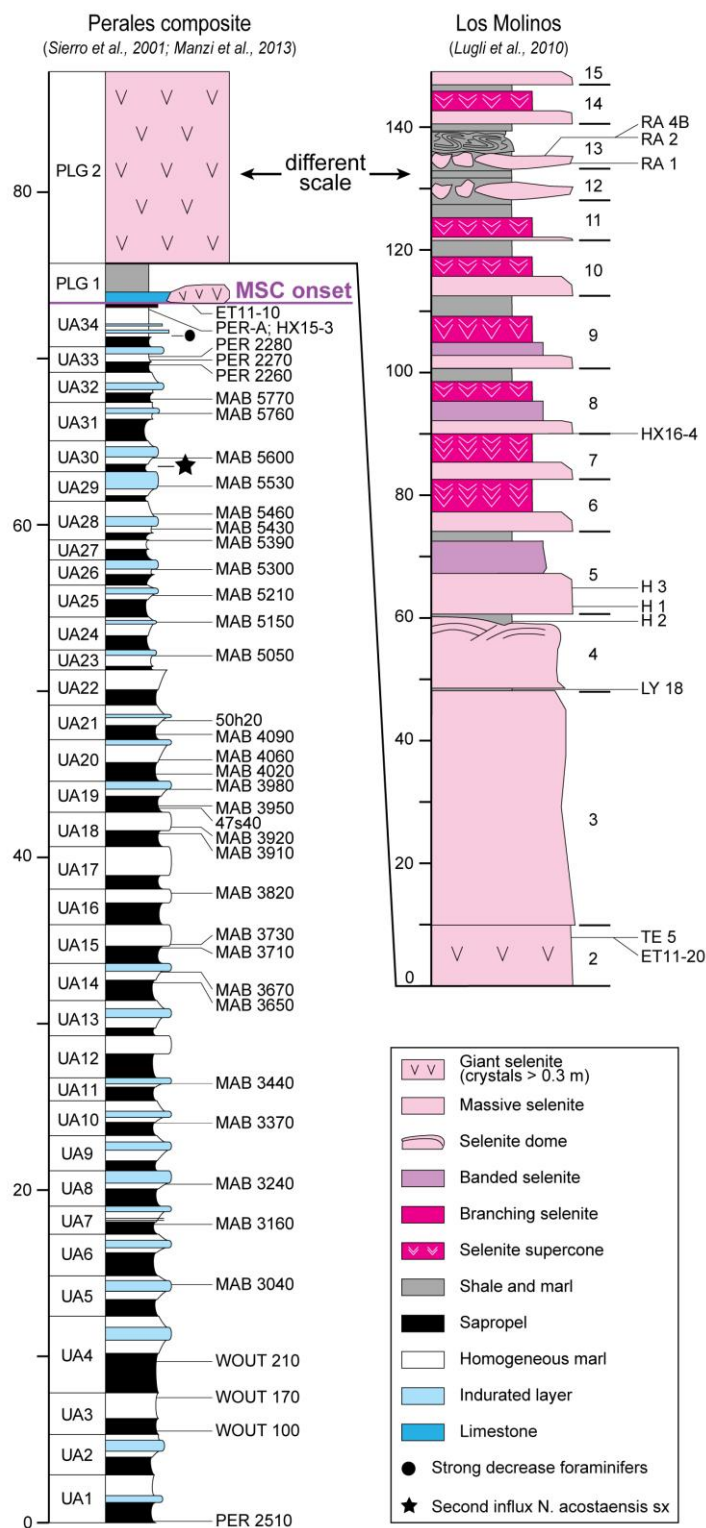


Figura 11 –Correlazione della sezione composta di Peralles e di Los Molinos, con indicate le posizioni stratigrafiche dei campioni.

4.4. Risultati

I risultati delle analisi geochimico-isotopiche sono riportati in Tabella 1 (Appendice C), insieme alle informazioni relative ai campioni indagati. I campioni costituiti da diversi taxa di foraminiferi e non solo da Neogloboquadrinidi sono indicati con un asterisco. Le età dei singoli campioni sono basate sul *tuning* astronomico proposto da Sierro et al. (2001) per la sezione composta di Abad e da Lugli et al. (2010) per la sezione di Los Molinos. L'incertezza interna per quanto riguarda i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è indicata come doppio errore standard assoluto (2 S.E.), mentre per quanto riguarda gli isotopi stabili, è quella indicata al termine del paragrafo precedente.

4.4.1. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per l'intervallo pre-evaporitico e per il primo stadio MSC (~ 6.70 – 5.60 Ma)

La maggior parte dei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dall'intervallo pre-evaporitico (foraminiferi) ed al primo stadio della crisi (evaporiti) ricadono all'interno del *range* isotopico dello Sr relativo all'oceano globale e mostrano un trend in leggero aumento comparabile ai valori oceanici del tardo Miocene (compresi tra 0.708940 e 0.709020 ± 0.000025 per il Messiniano, $7.246 - 5.333$ Ma). Non è visibile un chiaro distacco dai valori coevi di Sr oceanico (Fig. 12).

Per quanto riguarda i molluschi, un campione mostra un valore decisamente al di sopra della curva oceanica (0.709071), mentre gli altri ricadono pienamente all'interno del *range* geochimico dell'unità PLG (Roveri et al., 2014b).

Quattro campioni della porzione inferiore della sezione UA (> 6.5 Ma, al di sotto del ciclo UA10) mostrano un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ampiamente fuori scala rispetto al *range* oceanico, con valori fino a 0.709250 (Fig. 14A). Per quanto riguarda l'intervallo pre-evaporitico, i livelli marnosi e sapropelitici relativi ad uno stesso ciclo precessionale mostrano una chiara diversificazione del segnale isotopico dello Sr, con valori all'interno del campo oceanico per la marna e valori interessati da escursioni negative per i sapropel. Questo comportamento risulta particolarmente evidente per l'intervallo litologico compreso tra i cicli UA18 ed UA21, caratterizzato dalla più elevata risoluzione di campionamento.

4.4.2. Valori di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ per l'intervallo pre-evaporitico (~ 6.70 – 6.00 Ma)

I dati di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ relativi ai neogloboquadrinidi dell'intervallo UA mostrano un trend quasi lineare per la maggior parte dell'intervallo indagato, con valori compresi tra -4.6‰ e $+2.3\text{‰}$ per quanto riguarda l'ossigeno e tra -4.6‰ e -1.0‰ per il carbonio. Il record isotopico dell'ossigeno mostra valori molto impoveriti ed un aumento della variabilità al di sopra del ciclo UA27, con valori compresi tra -4.6‰ e $+1.0\text{‰}$. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ mostrano un trend poco evidente verso valori più negativi nello stesso intervallo (Fig. 13).

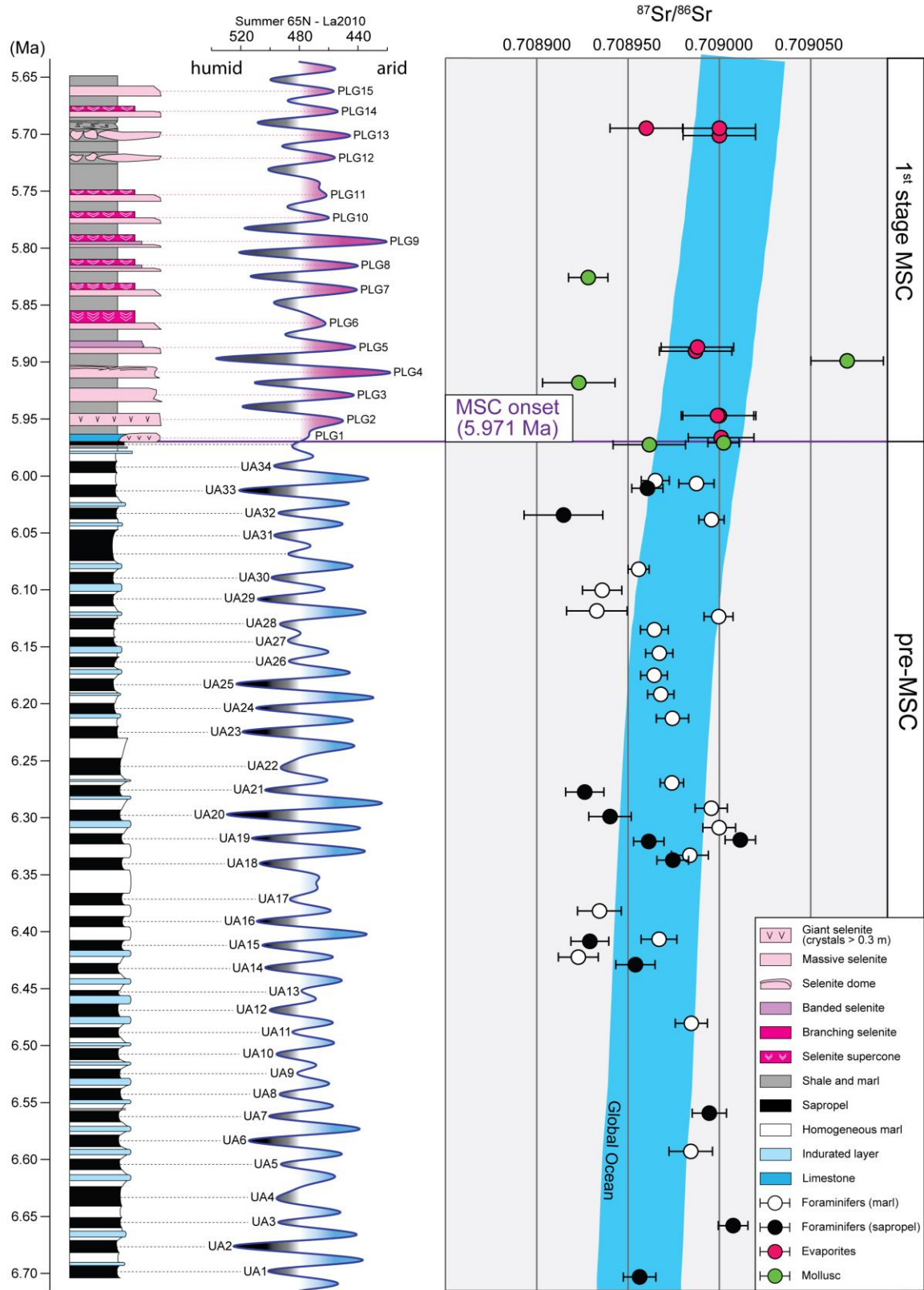


Figura 12 – Profilo di stratigrafia isotopica dello Sr per il bacino di Sorbas. Il log litologico della sezione composta Perales/Los Molinos è stato adattato graficamente alla curva di insolazione 65°N in accordo con il tuning proposto da Sierro et al. (2001) per l'unità Abad superiore e da Lugli et al. (2010) per l'unità PLG.

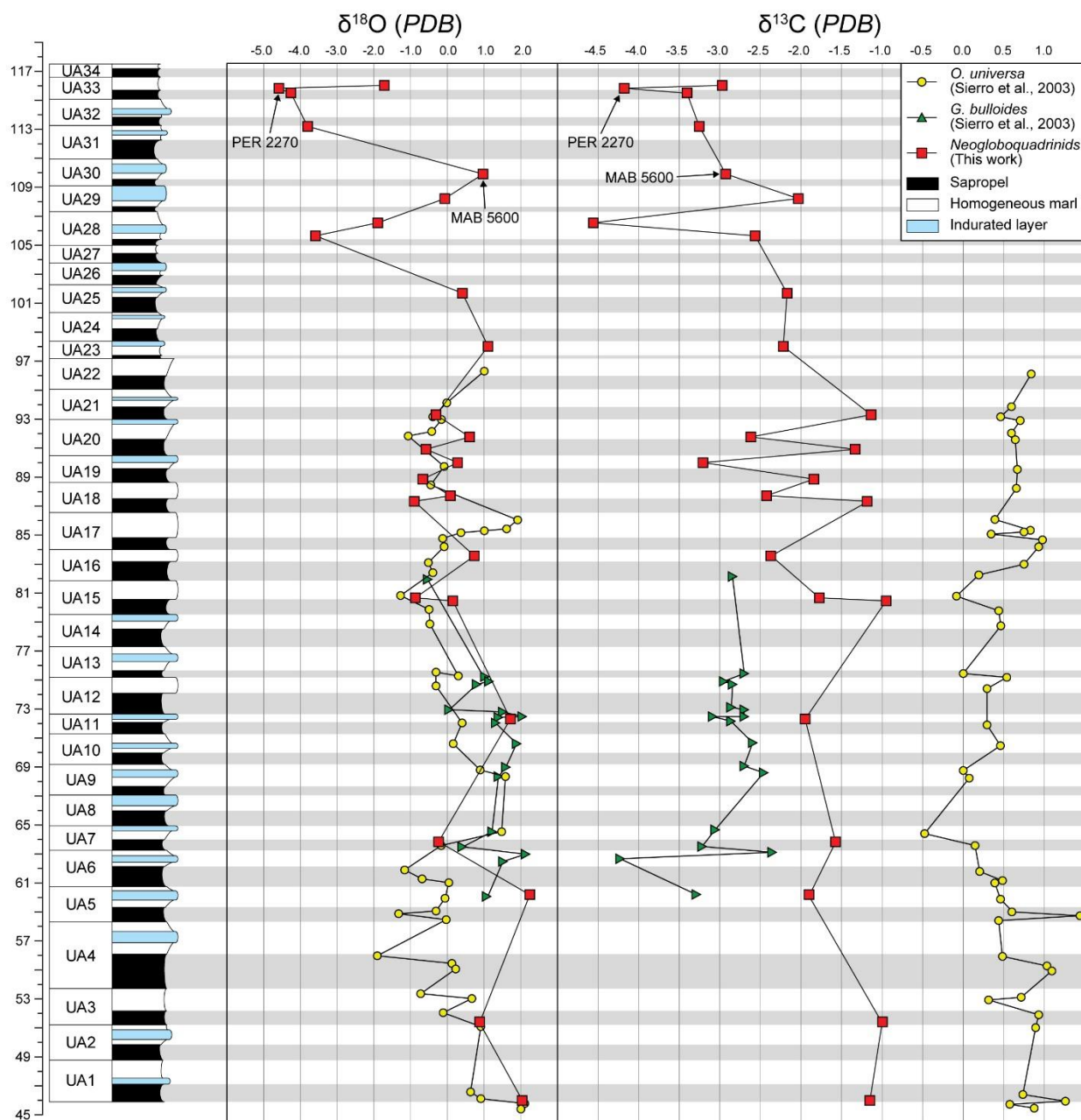


Figura 13 - Valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ per i campioni dell'intervallo pre-evaporitico dell'unità Abad superiore, plottati rispetto alle relative posizioni stratigrafiche.

4.5. Affidabilità dei valori isotopici ottenuti

4.5.1. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ prima di 6.5 Ma

Quattro campioni provenienti dalla porzione più bassa della sezione UA mostrano rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ molto più elevati rispetto ai coevi valori oceanici (Fig. 14A), suggerendo la presenza di input di Sr radiogenico all'interno del bacino in corrispondenza della transizione tra le unità Abad inferiore e superiore (circa 6.7 Ma).

Un possibile indicatore in grado di rilevare questo effetto potrebbe essere costituito dalla valutazione dell'abbondanza del contenuto terrigeno nelle marne di Abad utilizzando il peso percentuale del residuo $> 150 \mu\text{m}$ in seguito alle operazioni di lavaggio dei campioni per le analisi biostratigrafiche.

In questo intervallo, la quantità di residuo sabbioso raggiunge anche il 25% del totale. L'ammontare di questa frazione detritica diminuisce lentamente e si stabilizza circa a 6.5 Ma, con quantità quattro volte inferiori, costanti fino all'*onset* della crisi (Fig. 14A). Questo non necessariamente significa che gli input di Sr radiogenico siano direttamente proporzionali all'ammontare del detrito sabbioso, ma più semplicemente che l'abbondante ricorrenza di sedimento terrigeno può essere messa in relazione con la presenza di una sorgente esterna che contribuisce a portare Sr radiogenico all'interno del bacino. Diversi corpi sedimentari caotici (*slump*) sono stati documentati per quanto riguarda il top dell'unità LA e la parte inferiore dell'unità UA. La presenza di questi, insieme a vari *ash layers* documentati fino ai primi cicli UA (Sierro et al., 2001) può testimoniare l'*uplift* tettonico dei margini del bacino durante la fase pre-evaporitica (Mather et al., 2001), una dinamica che può aver favorito il trasporto di Sr da fonti esterne al bacino, possibilmente derivante dal riciclo dei circostanti complessi vulcanici e/o del basamento betico. Queste rocce sono una potenziale sorgente di Sr radiogenico, come testimoniato dagli elevati rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (che raggiungono 0.714390) del coevo complesso vulcanico di Cabo de Gata (Duggen et al., 2004). La composizione geochimica delle acque di un bacino piccolo e marginale come Sorbas può facilmente riflettere questi effetti di riciclo di elementi chimici. Per queste ragioni, questi quattro campioni anomali, verosimilmente affetti dall'azione di un agente esterno che distorce il valore primario di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei foraminiferi calcarei analizzati, non verranno considerati nella discussione.

4.5.2. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi a diversi tipi di foraminiferi

La composizione isotopica dello Sr di 7 dei 37 campioni di foraminiferi analizzati non è rappresentativa solo di neogloboquadrinidi, ma si riferisce a più taxa di foraminiferi planctonici.

Sono stati eseguiti cinque replicati di analisi riferiti ad un singolo campione (MAB 5600, marna omogenea inferiore del ciclo UA30), scelto per via dell'abbondanza di foraminiferi e per l'eterogeneità delle associazioni. Il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è stato testato su un sotto-campione costituito esclusivamente da neogloboquadrinidi, su due sotto-campioni costituiti da differenti associazioni a foraminiferi planctonici e su due altri sotto-campioni costituiti da foraminiferi bentonici indifferenziati (Fig. 14B, C).

Questo test ha fornito due informazioni principali: i) la presenza di una chiara diversificazione del segnale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tra specie planctoniche e bentoniche, con valori coerenti con il *range* oceanico per le forme planctoniche e valori più bassi per quanto riguarda quelle bentoniche; ii) l'assenza di differenze sostanziali tra un campione costituito da forme planctoniche miste e uno di soli neogloboquadrinidi. Questi risultati permettono di validare la decisione di escludere i foraminiferi bentonici dal materiale target per le analisi isotopiche, in modo da escludere qualsiasi tipo di modificazione del segnale isotopico dello Sr influenzato da condizioni della colonna d'acqua non omogenee. La differenza nel segnale di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di foraminiferi planctonici e bentonici può indicare che la ripresa della ventilazione profonda della colonna d'acqua, coincidente con l'inizio della deposizione delle marne omogenee inferiori (Sierro et al., 2003) non era sufficiente al fine di omogeneizzare l'intera colonna d'acqua dal punto di vista geochimico dello Sr. Per questo, il segnale delle associazioni bentoniche non è probabilmente il più rappresentativo di condizioni della colonna d'acqua omogenee ed indisturbate. Inoltre, è possibile considerare affidabile il dato isotopico dello Sr per quei campioni non costituiti esclusivamente da neogloboquadrinidi.

4.5.3. Stato di preservazione dei foraminiferi

Sebbene la maggior parte degli esemplari di foraminiferi degli intervalli più antichi del ciclo UA27 mostrasse un ottimo grado di preservazione, i gusci raccolti nella parte sommitale della successione (ultimi 7 cicli) hanno dimostrato essere frequentemente interessati da accrescimenti superficiali di calcite secondaria e anche, seppur molto più raramente, riempiti da calcite sparitica. L'incremento della variabilità degli isotopi stabili e la deriva verso valori più negativi riscontrate in questo intervallo hanno suggerito la necessità di verificare la possibile contaminazione del segnale isotopico originario ad opera di cementi secondari e/o di altro materiale alloctono (Fig. 13).

Le caratteristiche esterne ed interne dei gusci dei foraminiferi sono state investigate, grazie ad analisi al microscopio elettronico a scansione, prima e dopo il processo di *leaching* (vedi paragrafo 3.1.2, Appendice A) ai quali sono stati sottoposti in previsione delle analisi isotopiche (Fig. 15). Alcuni gusci, rappresentativi di vari gradi di preservazione (dal peggiore al migliore) sono stati ispezionati per valutare l'effetto del *leaching*. Come prima tutela, tutti gli esemplari interessati da accrescimenti carbonatici secondari molto evidenti ed abbondanti, come nel caso del campione PER 2270 non trattato (Fig. 15A), sono stati scartati dal materiale oggetto di indagine geochimica. È stato testato l'effetto della procedura di *leaching*, applicata a tutti i campioni analizzati e la presenza di caratteri non primari dei gusci per quanto riguarda i campioni PER 2270 e MAB 5600, entrambi provenienti dalla parte sommitale della successione UA. Al SEM, il campione PER 2270 mostra un cattivo grado di preservazione ed una composizione isotopica stabile più negativa rispetto al campione all'altro campione indagato. Il campione PER 2270 non trattato (Fig. 15A, E, I) mostra abbondanti incrostazioni carbonatiche ed accrescimenti calcitici sulla superficie esterna del guscio ed un riempimento carbonatico. Non sono però presenti evidenti segni di ricristallizzazione della composizione interna del guscio. Al contrario, i foraminiferi non trattati del campione MAB 5600 (Fig. 15C, G, M) sono ben preservati e queste condizioni sono rappresentative della maggior parte degli esemplari analizzati in tutta la successione pre-evaporitica. Il processo di *leaching* assicura una significativa pulitura della superficie esterna e dell'interno dei gusci, anche in caso di condizioni iniziali compromesse (Fig. 15B, F, L – campione PER 2270 trattato; Fig. 15D, H, N – campione MAB 5600 trattato) e la completa rimozione del nannoplankton calcareo, osservato in alcuni campioni. È stato inoltre possibile osservare come il processo di *leaching* rimuova in modo efficiente il materiale intrappolato all'interno delle porosità primarie del guscio dei foraminiferi. Il lavaggio ad ultrasuoni garantisce la frammentazione dei gusci ed un efficiente distacco delle incrostazioni secondarie e dei riempimenti calcitici, i quali sono dissolti dal successivo debole attacco in acido cloridrico o meccanicamente rimossi per centrifugazione. Queste osservazioni permettono di considerare non solo utile, ma necessaria la procedura di *leaching* in modo da garantire un'elevata affidabilità dei valori geochimici. Inoltre, la ben preservata micro-struttura interna dei gusci permette di considerare affidabili i risultati degli isotopi stabili per quanto riguarda i foraminiferi provenienti dalla parte apicale dell'intervallo UA.

4.5.4. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi ai molluschi

In assenza di foraminiferi dopo l'inizio della crisi di salinità, le evaporiti primarie deposte durante i minimi di insolazione costituiscono l'unica fonte per ottenere un segnale affidabile relativo al proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per quanto riguarda il primo stadio della crisi di salinità (Roveri et al., 2014b). Tuttavia, i

livelli pelitici intercalati ai banconi PLG del bacino di Sorbas possono contenere molluschi, i quali offrono una opportunità unica per definire le condizioni geochimiche durante i massimi di insolazione della prima fase della MSC, in modo da poterli confrontare con i valori relativi ai sapropel pre-evaporitici. Con una sola eccezione, i molluschi presentano valori che si distaccano dalla curva oceanica globale, ma rimangono sempre compresi all'interno del *range* isotopico dello Sr dell'intervallo PLG (Roveri et al., 2014b).

I valori bassi registrati dai molluschi rispetto a quelli misurati nelle evaporiti richiamano il comportamento relativo alle alternanze sapropel marna dell'intervallo pre-evaporitico (discusso nel paragrafo successivo). Sebbene utili al fine di valutare le variazioni tra l'emiciclo arido e quello umido, i campioni costituiti da molluschi ed evaporiti analizzati in questo studio sono troppo pochi per fornire informazioni riguardo la possibile presenza di oscillazioni alla scala precessionale. Tuttavia, questi valori rappresentano i primi dati disponibili per quanto riguarda i periodi di massima insolazione durante la deposizione dei gessi primari inferiori.

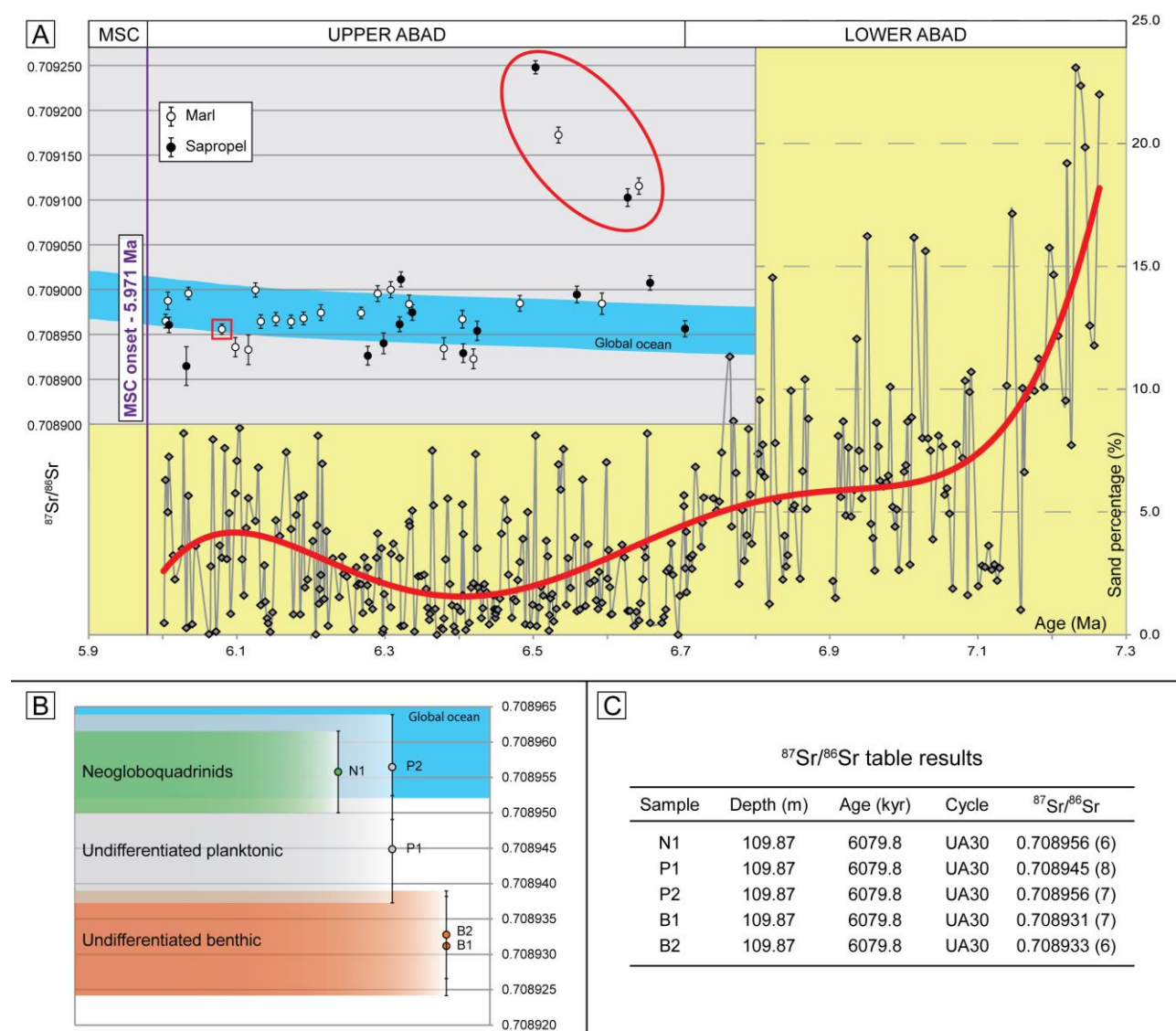


Figura 14 – A) Valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per l'intervallo pre-evaporitico confrontati con le percentuali di detrito sabbioso. B) Variabilità dei rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rispetto a differenti associazioni di foraminiferi. C) Valori isotopici relativi al test di affidabilità del segnale riferito ai foraminiferi. I dati tra parentesi rappresentano l'incertezza analitica, indicata come doppio errore standard assoluto.

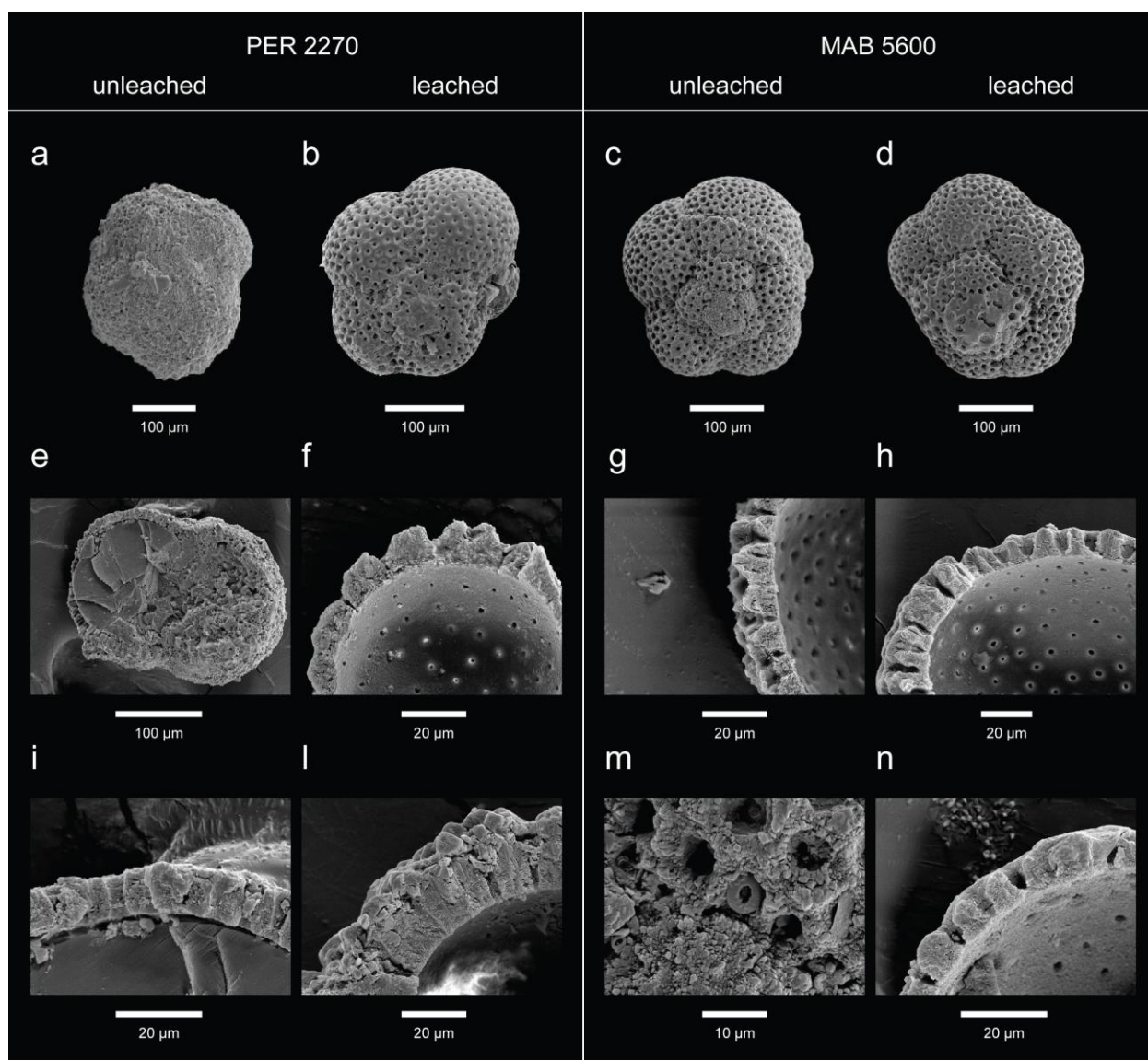


Figura 15 – Immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) di esemplari di *Neogloboquadrina acostaensis* relative ai campioni indagati di cui è stato testato lo stato di preservazione (le cui posizioni stratigrafiche sono riportate in Fig. 19). (A, E, I) e (B, F, L) riguardano il campione PER 2270, rispettivamente non trattato e trattato, mentre (C, G, M) e (D, H, N) si riferiscono al campione MAB 5600, rispettivamente non trattato e trattato.

4.6. Oscillazioni geochemiche a differente scala temporale

Il trend generale dei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non suggerisce una forte modificazione del comportamento geochemico dello Sr per il bacino di Sorbas rispetto al segnale oceanico (Fig. 12). I valori rimangono generalmente all'interno o molto vicino alla curva oceanica globale per l'intero intervallo di tempo considerato. Questo suggerisce che il bacino di Sorbas non subì un netto e significativo distacco dall'oceano globale e doveva essere ancora efficientemente influenzato dalle acque oceaniche prima dell'inizio della crisi e durante la transizione alle condizioni evaporitiche della prima fase. I valori isotopici rivelano due trend oscillatori principali, che verranno in seguito discussi.

4.6.1. Oscillazioni alla scala precessionale

La risoluzione di campionamento (in alcuni casi più di due campioni per un solo ciclo di UA, Fig. 11) ha permesso di ricostruire i cambiamenti idrologici governati dalle variazioni climatiche

all'interno di un singolo ciclo precessionale. Durante i minimi di insolazione, ovvero le fasi aride del ciclo precessionale, la colonna d'acqua era caratterizzata da un efficiente mixing verticale e dalla ventilazione delle zone profonde. Ciò veniva favorito dalle basse temperature invernali e dalla maggiore salinità in superficie, conseguenza delle scarse precipitazioni e dei deboli input fluviali di origine continentale (Sierro et al., 2003). Uno scarso apporto di acqua dolce si riflette sui caratteri geochimici del carbonato di calcio dei foraminiferi, che mantiene un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tipico dell'acqua oceanica. La geochimica dell'acqua marina durante i massimi di insolazione era invece influenzata da un maggiore apporto fluviale e da tassi annuali di precipitazione più elevati. Ciò contribuiva ad aumentare il contrasto di densità verticale del bacino, favorendo la formazione di un pycnoclino persistente in profondità e, di conseguenza, una forte stratificazione della colonna d'acqua (Sierro et al., 2003). Ne consegue che, durante la fase umida del ciclo precessionale, l'abbassamento del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ad opera delle acque continentali è stato registrato dai foraminiferi planctonici. Un'ingressione significativamente più abbondante di acqua di origine continentale, derivante molto probabilmente da Nilo e Rodano (Keogh e Butler, 1999; Flecker e Ellam, 2006), si verificò durante la fase umida del ciclo, contribuendo ad una generale diminuzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, registrato dalle associazioni di foraminiferi degli intervalli sapropelitici. La natura semi-isolata e la limitata estensione geografica del bacino hanno probabilmente amplificato queste oscillazioni a breve termine, a causa del maggior apporto di acqua dolce e del più veloce processo di miscelazione delle acque che favorisce una rapida omogeneizzazione geochimica.

La variabilità climatica a breve termine dedotta dalle oscillazioni del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ha fortemente influenzato la deposizione dei diversi tipi di sedimenti dell'unità UA, ma non ha causato una modificazione irreversibile della geochimica del bacino. Infatti, dopo la diminuzione osservata negli intervalli sapropelitici, i valori isotopici tornano molto simili a quelli dell'oceano globale durante la deposizione marne, confermando un forte e persistente contributo di acqua marina, che a sua volta suggerisce la presenza di connessioni stabili tra il bacino e l'oceano globale.

I valori degli isotopi stabili riflettono chiaramente le diverse condizioni fisiche della colonna d'acqua durante le due distinte fasi climatiche di un singolo ciclo precessionale, confermando un controllo orbitale sulle caratteristiche idrologiche del bacino di Sorbas. I dati relativi all'intervallo UA18-21 mostrano un andamento oscillante degli isotopi di carbonio ed ossigeno, con evidenti variazioni tra sapropel e marna, che possono essere facilmente collegati alle variazioni degli isotopi dello Sr (Fig. 16A).

I valori più bassi di $\delta^{18}\text{O}$ si sono verificati durante i massimi di insolazione e sono indicativi di maggiori apporti di acqua dolce all'interno del bacino rispetto al tasso di evaporazione annuale e della conseguente diminuzione della salinità delle acque marine superficiali. L'insieme di questi fattori ha favorito la stratificazione della colonna d'acqua ed ha impedito l'apporti di ossigeno nel fondale, con la conseguente deposizione dei sapropel. La mancanza di un mescolamento verticale, che di solito si verifica durante l'inverno, ha contribuito a mantenere le acque calde in superficie, responsabili della diminuzione del $\delta^{18}\text{O}$ registrato dai foraminiferi. All'opposto, gli intervalli marnosi sono sistematicamente caratterizzati da valori di $\delta^{18}\text{O}$ più elevati, indicativi di un bilancio idrologico maggiormente negativo (condizioni quasi debolmente evaporitiche). Questo suggerisce una maggiore salinità delle acque superficiali, provocata anche dal deficit di input di acqua dolce in risposta alle condizioni generalmente più aride, che ha favorito il mixing della colonna d'acqua portando alla

deposizione delle marne durante i minimi di insolazione. Anche il raffreddamento delle acque più superficiali a causa della risalita di acque profonde più fredde, come indicato anche dalle associazioni di foraminiferi planctonici (Sierro et al., 2003), contribuisce all'appesantimento dei valori di $\delta^{18}\text{O}$ durante i minimi di insolazione. I valori di $\delta^{13}\text{C}$ nei sapropel sono sistematicamente superiori rispetto a quelli riscontrati negli intervalli marnosi. Il $\delta^{13}\text{C}$ del carbonio inorganico disciolto (*Dissolved Inorganic Carbon* – DIC) nelle acque di superficie è il risultato del frazionamento isotopico durante gli scambi di CO_2 all'interfaccia aria-acqua e dell'equilibrio tra il tasso di produzione di carbonio organico per mezzo della fotosintesi ed il tasso di remineralizzazione del carbonio organico (Lynch-Stieglitz et al., 1995; Zeebe e Wolf-Gladrow, 2001). Il processo di fotosintesi rimuove preferenzialmente l'isotopo ^{12}C , con conseguente arricchimento di ^{13}C del DIC delle acque (Lynch-Stieglitz et al., 1995; Pierre et al., 1994; Pierre, 1999; Zeebe e Wolf-Gladrow, 2001). Al contrario, il rilascio di ^{12}C durante la remineralizzazione della materia organica causa la diminuzione del $\delta^{13}\text{C}$ del DIC in profondità. I valori più pesanti di $\delta^{13}\text{C}$ riscontrati durante gli intervalli sapropelitici sono inequivocabilmente legati a periodi prolungati di forte stratificazione della colonna d'acqua. L'assorbimento dei nutrienti ad opera del fitoplancton in superficie, con la rimozione preferenziale del ^{12}C , il quale viene poi trasferito sul fondale, ha determinato un aumento pronunciato del $\delta^{13}\text{C}$ delle acque di superficie. Elevati valori di $\delta^{13}\text{C}$ si osservano oggi nelle zone subtropicali caratterizzate da forte stratificazione della colonna d'acqua e da acque superficiali completamente prive di sostanze nutritive, anche se lo scambio aria-acqua tenderebbe ad abbassare il $\delta^{13}\text{C}$ del DIC dell'acqua di mare (Lynch-Stieglitz et al., 1995). L'assenza di mixing verticale durante i massimi di insolazione impediva il ritorno in superficie dell'isotopo leggero ^{12}C e dei nutrienti, generando anossia sul fondo del bacino. Solo quando il mescolamento verticale ritornava ad essere efficiente, durante i minimi di insolazione, queste due fonti di carbonio organico ed inorganico tornavano nuovamente ad essere disponibili in superficie, con conseguente diminuzione del valore di $\delta^{13}\text{C}$ registrato dai foraminiferi planctonici durante la deposizione delle marne.

Le cicliche oscillazioni isotopiche alla scala precessionale sono inoltre in pieno accordo con le modalità di risposta ecologica delle comunità planctoniche alle variazioni climatiche indotte astronomicamente (Sierro et al., 2003), confermando ulteriormente la presenza di un controllo climatico sulle condizioni fisiche ed idrologiche, nonché delle proprietà geochimiche, delle acque del bacino di Sorbas.

4.6.2. Oscillazioni a lungo termine (400 ka)

Un altro interessante risultato di questo studio riguarda il riconoscimento di un trend a lungo termine di variabilità del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sovrainposto alle oscillazioni alla scala precessionale (Fig. 16B). Considerando tutti i valori relativi agli intervalli dei minimi di insolazione (ovvero i dati relativi alle marne del periodo pre-evaporitico ed alle evaporiti del primo stadio della MSC) è possibile notare un andamento correlabile con la curva dell'eccentricità orbitale con periodicità di 400 ka. Sfortunatamente, il limitato numero di dati disponibili per la prima fase MSC non permette una chiara identificazione di questo trend, sebbene questo sembri persistere anche dopo l'inizio della crisi, almeno per i primi cinque cicli deposizionali. Sprovieri et al. (2004) riportano la presenza di un trend equivalente nella sequenza tortoniana affiorante a Gibliscemi (Sicilia, Hilgen et al., 1995). Questi autori dimostrarono che oscillazioni di questo tipo relative alla curva di evoluzione dello Sr dell'acqua marina possono essere indotte dalla variazione dell'intensità degli input fluviali all'interno

del bacino del Mediterraneo. Quindi, l'effetto combinato delle fluttuazioni periodiche del *runoff* continentale, indotte da forzanti orbitali, e la ristretta conformazione del bacino, possono aver giocato un ruolo fondamentale nelle variazioni geochimiche anche per quanto riguarda le acque del bacino di Sorbas, confermando un controllo climatico sulle oscillazioni isotopiche del Mediterraneo durante il tardo Miocene.

Il trend degli isotopi stabili lungo l'unità UA non mostra oscillazioni che possano essere correlate con l'andamento a lungo termine del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Il record di $\delta^{18}\text{O}$ relativo ai neogloboquadrinidi si adatta bene a quelli proposti da Sierro et al. (2003) per quanto riguarda *Globigerina bulloides* e *Orbulina universa*. Viceversa, i valori di $\delta^{13}\text{C}$ mostrano un trend generale distintivo, caratterizzato da valori intermedi rispetto agli altri due taxa (Fig. 13), il quale riflette probabilmente i diversi valori di disequilibrio delle tre specie. Mentre *O. universa* mostra un leggero effetto negativo di disequilibrio, *Neogloboquadrina* e *G. bulloides* presentano derive molto negative dal $\delta^{13}\text{C}$ di equilibrio (Bemis et al, 2000; Birch et al, 2013). I valori di $\delta^{13}\text{C}$ dei neogloboquadrinidi concordano anche con quelli ottenuti dall'analisi di *Globigerinoides obliquus* dalla sezione di Metochia (Kouwenhoven e Van der Zwaan, 2006). Sebbene sia possibile considerare improbabile una influenza diagenetica (Fig. 15), non è facile interpretare la crescente variabilità di carbonio ed ossigeno degli ultimi sette cicli dell'intervallo UA (UA27-UA34; circa 6,12 – 6.00 Ma), in quanto non esistono dati di isotopi stabili affidabili per altre sezioni del Mediterraneo comprendenti lo stesso intervallo di tempo. In particolare, il record degli isotopi stabili riportato da Sierro et al. (2003) non comprende la parte più alta della successione UA, (sopra al ciclo UA22), dove sono stati ottenuti i valori più differenziati. Kouwenhoven e Van der Zwaan, (2006) allo stesso modo non riportano valori relativi all'intervallo più in alto della sezione di Metochia. Blanc Valleron (2002) hanno studiato la Formazione del Tripoli nella sezione di Falconara (Sicilia) fino al primo letto di Calcarea di base, ma in questo caso i dati isotopici erano riferiti a bulk carbonatici massa e non possono essere confrontati con i dati di questo studio. La variabilità di $\delta^{18}\text{O}$ nella parte superiore della successione potrebbe essere correlata ad una maggiore ampiezza delle modificazioni chimico-fisiche della colonna d'acqua man mano che ci si avvicina all'*onset* della crisi. Le associazioni a foraminiferi planctonici riflettono un ambiente più stressato, testimoniato dalla crescente proliferazione di specie opportunistiche adattate ad una vasta gamma di condizioni ambientali (ad esempio variazioni di salinità; Kroon et al, 1988), come *T. quinqueloba* e *T. multiloba*, nell'intervallo compreso tra 6.40 e 6.06 Ma (dal ciclo UA15 ad UA31; Sierro et al, 2003). Condizioni ambientali stressate sono indicate anche dagli incostanti indici di diversità ed abbondanza delle specie planctoniche a partire da circa 6.10 Ma fino all'inizio della MSC.

Lo screening dello stato di conservazione dei foraminiferi indica che un'influenza diagenetica sui risultati isotopici è improbabile (Fig. 15). Pertanto, a differenza delle oscillazioni alla scala precessionale, registrate dai proxy geochimici indagati, non è possibile interpretare in modo univoco l'andamento a lungo termine degli isotopi stabili per la parte superiore della sezione. Queste oscillazioni sono molto simili alle ciclicità climatico-orbitali osservate nell'Oceano Atlantico durante il tardo Neogene. Oscillazioni a lungo termine degli isotopi stabili ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) di foraminiferi bentonici sono state riconosciute per due intervalli geocronologici, parzialmente sovrapposti: da 5.0 a 14.0 Ma per il sito ODP 926 (Shackelton e Hall, 1997) e da 4.5 a 7.0 Ma nei siti ODP 999 e 1006 (Bickert et al., 2004).

Al fine di valutare in modo più accurato gli effetti climatici a breve e lungo termine legati alla variabilità dei parametri orbitali terrestri sarebbe opportuno riferirsi a trend isotopici caratterizzati da un elevato grado di dettaglio, piuttosto che a curve smussate o mediate, come quella classica di Mc Arthur (2001), costruita attraverso l'unione di dati provenienti da differenti aree del pianeta. Ad oggi, uno dei migliori esempi è la curva di andamento isotopico dello Sr fornita da Farrel et al. (1995), la quale però è costituita interamente da dati di campioni provenienti dall'Oceano Indiano. Per valutare le variazioni climatiche che interessavano il Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano sarebbe ovviamente preferibile fare riferimento ad una curva ad alta risoluzione temporale relativa all'Atlantico settentrionale, che però attualmente non è ancora disponibile.

Infine, i risultati di questo studio suggeriscono di replicare questo approccio isotopico ad altre aree idonee del Mediterraneo. Questo potrebbe portare ad una migliore comprensione dei cambiamenti paleoidrologici e paleoceanografici che guidarono il Mar Mediterraneo alla crisi di salinità.

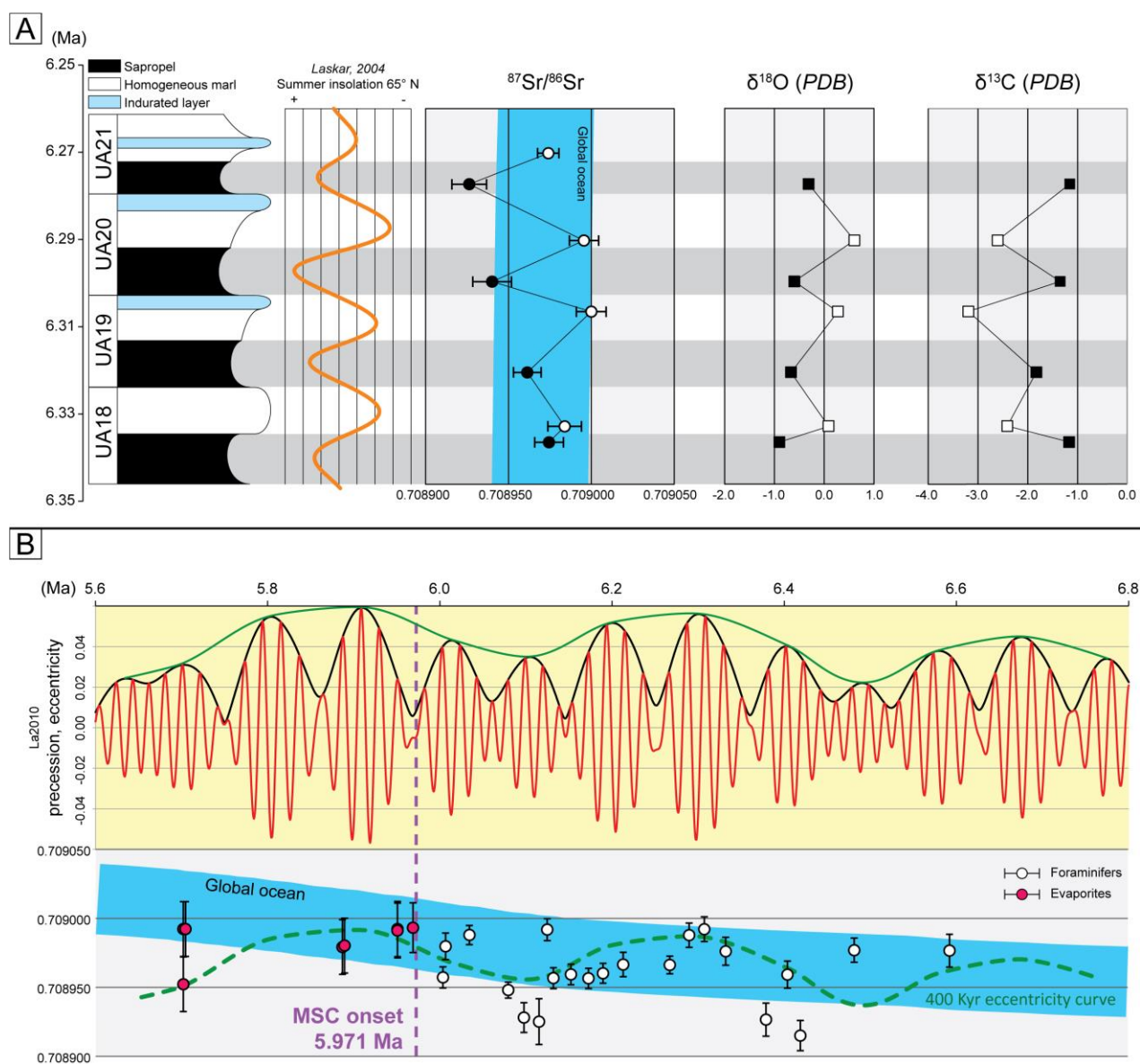


Figura 16 – Fluttuazioni isotopiche a differente scala temporale nel bacino di Sorbas. A) Oscillazioni a ciclicità precessionale di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, particolarmente evidenti per quanto riguarda l'intervallo UA18-21. B) Trend a lungo termine dei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ caratterizzato da una periodicità di 400 ka.

4.7. Conclusioni

Il nuovo dataset ottenuto per quanto riguarda il bacino di Sorbas rappresenta il primo profilo completo di stratigrafia isotopica dello Sr per il Mediterraneo occidentale a cavallo dell'*onset* della crisi di salinità del Messiniano e contribuisce alla ricostruzione di una affidabile curva di questo proxy geochimico per il Mediterraneo durante il tardo Miocene.

Nell'intervallo compreso tra 6.5 e 6.0 Ma le fluttuazioni dei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e degli isotopi stabili suggeriscono un'influenza importante dei forzanti milankoviani sul controllo dell'evoluzione geochimica del bacino, con due tipologie di fluttuazioni distinguibili: i) un'oscillazione alla scala precessionale e ii) un trend a lungo termine con periodicità di 400 ka influenzato dalla variazione dell'eccentricità terrestre.

Questo studio ha permesso di evidenziare l'elevato potenziale del bacino di Sorbas per quanto riguarda la registrazione delle oscillazioni geochimiche riferite a differenti scale durante la crisi di salinità, suggerendo un importante controllo dei forzanti milankoviani sulle condizioni paleoclimatiche e paleoidrologiche che influenzarono la geochimica delle acque di bacini marginali. Dal periodo pre-evaporitico fino a buona parte del primo stadio, il Mediterraneo occidentale fu soggetto a cicliche fasi di diluizione durante gli emicicli precessionali umidi, ma non subì mai un completo isolamento idrologico ed oceanografico rispetto all'oceano globale.

5. I Gessi Primari Inferiori (*Primary Lower Gypsum* – PLG): ciclicità sedimentologica, geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e indagine del contenuto biologico

5.1. Introduzione

I depositi evaporitici risalenti alla prima fase della crisi di salinità del Messiniano (5.97 – 5.60 Ma; Roveri et al., 2014a, 2016) sono noti con il nome di gessi primari inferiori (PLG – *Primary Lower Gypsum*; Lugli et al., 2010) corrispondenti ai cosiddetti Gessi di Cattolica della serie solfifera siciliana) costituiscono l'espressione litologica delle variazioni paleoclimatiche e paleoidrologiche del bacino del Mediterraneo, che durante questo periodo subì una netta virata verso condizioni evaporitiche. I PLG racchiudono una grande quantità di informazioni necessarie per la comprensione di numerosi aspetti riguardanti la crisi di salinità del Messiniano, di conseguenza, questa peculiare unità geologica è stata oggetto di studio durante l'intero corso del dottorato, in modo tale da poter approfondire diverse problematiche, tra cui:

I) la ricostruzione dell'evoluzione paleoceanografica dei vari bacini che ospitarono la deposizione dei PLG e delle dinamiche idrologiche che caratterizzarono il corpo idrico del Mediterraneo durante la prima fase della crisi, attraverso l'indagine a differente scala del proxy isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;

II) l'identificazione di fasi di crescita discrete all'interno dei cristalli di selenite primaria e la loro interpretazione in termini di ciclicità deposizionali alla scala sub-milankoviana e del loro significato paleoclimatico;

III) la definizione dell'intervallo di tempo rappresentato dalla deposizione del gesso all'interno di un singolo ciclo precessionale;

IV) l'acquisizione di nuovi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il miglioramento della curva isotopica del Mediterraneo durante il tardo Miocene;

V) l'indagine morfologica e genetica delle comunità microbiologiche associate alle seleniti primarie, al fine di valutare il potenziale dei gessi messiniani come archivio geobiologico per quanto riguarda forme di vita adattate a condizioni estreme.

La principale area di studio è il bacino della Vena del Gesso (VDGB - Appennino settentrionale), nel quale affiora la successione PLG più completa dell'intera area mediterranea. In particolare, sono state effettuate varie campagne geologiche, all'interno delle cave di Monte Tondo (Riolo Terme, RA) e Monticino (Cava Li Monti, Brisighella, RA), focalizzate alla campionatura di peculiari porzioni di questa unità, al fine di valutare le variazioni del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante intervalli cruciali della successione dal punto di vista della ciclicità orbitale. Altre sezioni in cui sono stati eseguiti studi di minor dettaglio si trovano nei bacini neogenici della Spagna sud-orientale (Almeria-Nijar, Bajo Segura). In tutte le sezioni indagate è stata eseguita una campionatura estremamente dettagliata di cristalli di selenite massiva e gigante, particolarmente adatti a dimostrare, sia dal punto di vista sedimentologico che geochimico, la presenza di una ciclicità deposizionale ad altissima frequenza all'interno di un singolo cristallo di gesso, fattore essenziale per poter definire dei precisi vincoli temporali alla deposizione dei singoli banconi di gesso.

5.2. Primary Lower Gypsum - PLG

La deposizione dell'unità dei Gessi Primari Inferiori (*Primary Lower Gypsum – PLG*) avvenne in differenti contesti geologici diffusi nell'intero bacino del Mediterraneo. In particolare, i PLG si possono trovare in corrispondenza di bacini poco profondi in contesti orogenetici di *wedge-top* e di rampa di avampaese o di *forebulge* della catena Appenninico-Maghrhebeide (Piemonte, Emilia Romagna, Toscana, Abruzzo, Calabria, Sicilia), in bacini di pull-apart nella zona della Cordigliera Betica (Sorbas, Nijar, Vera, Bajo Segura) ed in affioramenti minori distribuiti nell'Arco Ellenico (Creta, Zacinto) e nell'Arco di Cipro. A causa del diverso comportamento meccanico (rigido) rispetto a quello delle successioni sottostanti (duttile), l'unità PLG è stata oggetto di diffusi processi di trasporto di massa a grande scala che in molti casi ne hanno determinato la completa frammentazione in enormi blocchi, comprendenti porzioni più o meno continue della successione PLG, dislocati rispetto alla loro originale posizione stratigrafica. Questo fenomeno è avvenuto sia in contesti di *wedge-top* (bacino della Vena del Gesso, Appennino settentrionale; bacino del Belice, Sicilia) che in zona di avampaese (bacino di Caltanissetta, Sicilia) (Manzi et al., 2005; Roveri et al., 2003, 2008b). L'unità PLG è stata depositata durante il primo stadio della crisi di salinità del Messiniano, in un intervallo di tempo di circa 370 ka, compreso tra 5.971 e 5.60 Ma (Krijgsman et al., 1999a, b; Lugli et al., 2010; Roveri et al., 2014a; Fig. 2). In questo breve periodo si depositarono fino ad un massimo di 16 cicli di evaporiti solfatiche primarie, intervallati da livelli di argilla e/o marna carbonatica. La deposizione di quest'unità avvenne in bacini marginali semi isolati, caratterizzati da profonde modeste (fino a 200 metri; Fig. 3, 4), come testimoniato da indagini di bacino (Roveri et al., 2008b, c), dalle caratteristiche sedimentologiche (Lugli et al., 2010) e dalla comune presenza di comunità di microorganismi fotosintetici intrappolati all'interno dei cristalli di selenite primaria (Panieri et al., 2010).

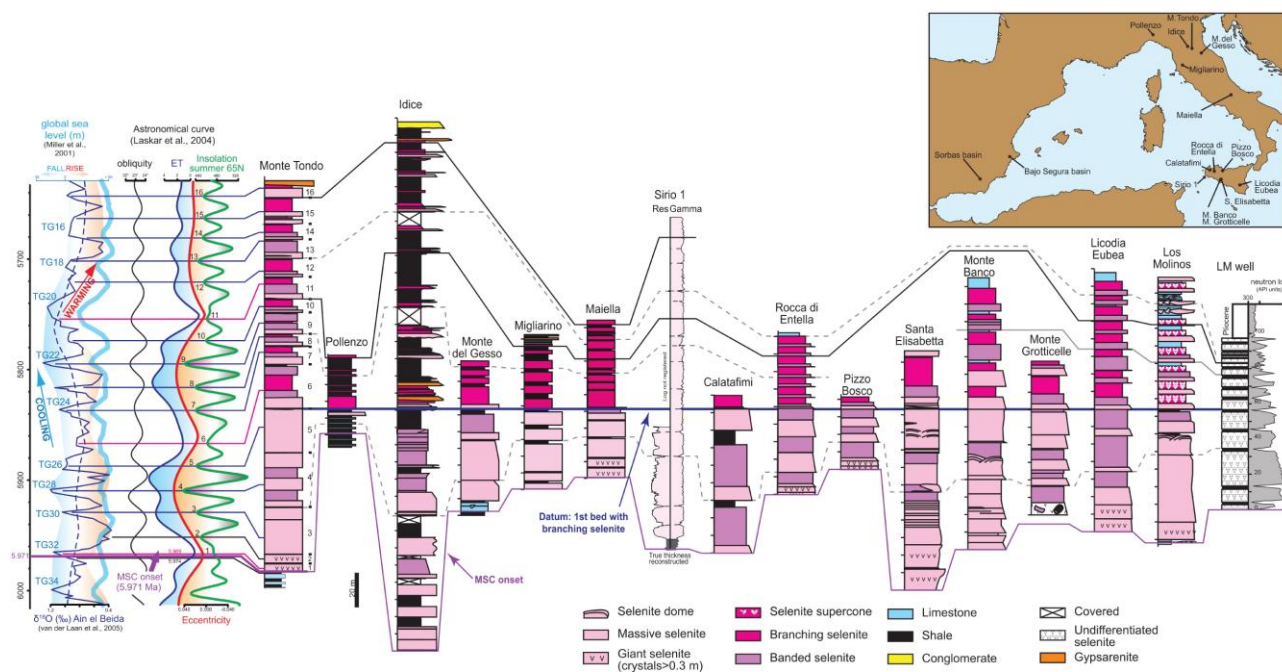


Figura 17 - Correlazione alla scala dell'intero bacino delle successioni PLG affioranti nel Mediterraneo calibrate con la curva di insolazione e di $\delta^{18}O$ (modificato da Roveri et al., 2014a).

Grazie alle caratteristiche comuni, in termini di numero di cicli deposizionali, stacking pattern ed associazione di facies, le varie sezioni PLG affioranti sono state correlate alla scala dell'intero bacino (Lugli et al., 2010). La deposizione di questi cicli è legata a variazioni climatiche controllate dalla variazione dei parametri orbitali terrestri (Krijgsman et al., 1999a; Van der Laan et al., 2006; CIESM, 2008; Lugli et al., 2010; Fig. 17). Queste caratteristiche hanno permesso il *tuning* astronomico e l'accurata calibrazione cronostratigrafica dei singoli cicli evaporitici (Lugli et al., 2010; Manzi et al., 2013). Gli aspetti sedimentologici ed i proxy isotopici ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) suggeriscono che i PLG precipitarono chimicamente da un corpo d'acqua relativamente omogeneo, alimentato dall'Atlantico, con contributi periodici di acque di origine continentale (Lugli et al., 2007, 2010; Roveri et al. 2014b; Fig. 9). L'unità dei PLG è frequentemente incisa al tetto da una superficie erosiva tracciabile alla scala regionale (*Messinian erosional surface – MES*) che testimonia la particolare evoluzione tettonica che caratterizzò la successiva fase della crisi di salinità. Localmente questa superficie erosiva è caratterizzata da fenomeni di esposizione subaerea e dallo sviluppo di strutture paleocarsiche (Monticino, Brisighella, RA; Vai, 1988).

5.2.1. Facies dei PLG

Una prima descrizione delle caratteristiche sedimentologiche dei gessi primari inferiori venne originariamente riportata da Vai e Ricci Lucchi (1977). In tempi recenti è stata eseguita una revisione del modello originale da Lugli et al. (2010), al quale si farà riferimento in questo testo. Le facies deposizionali dei PLG definite in questo modello sono di seguito brevemente descritte (Fig. 18).

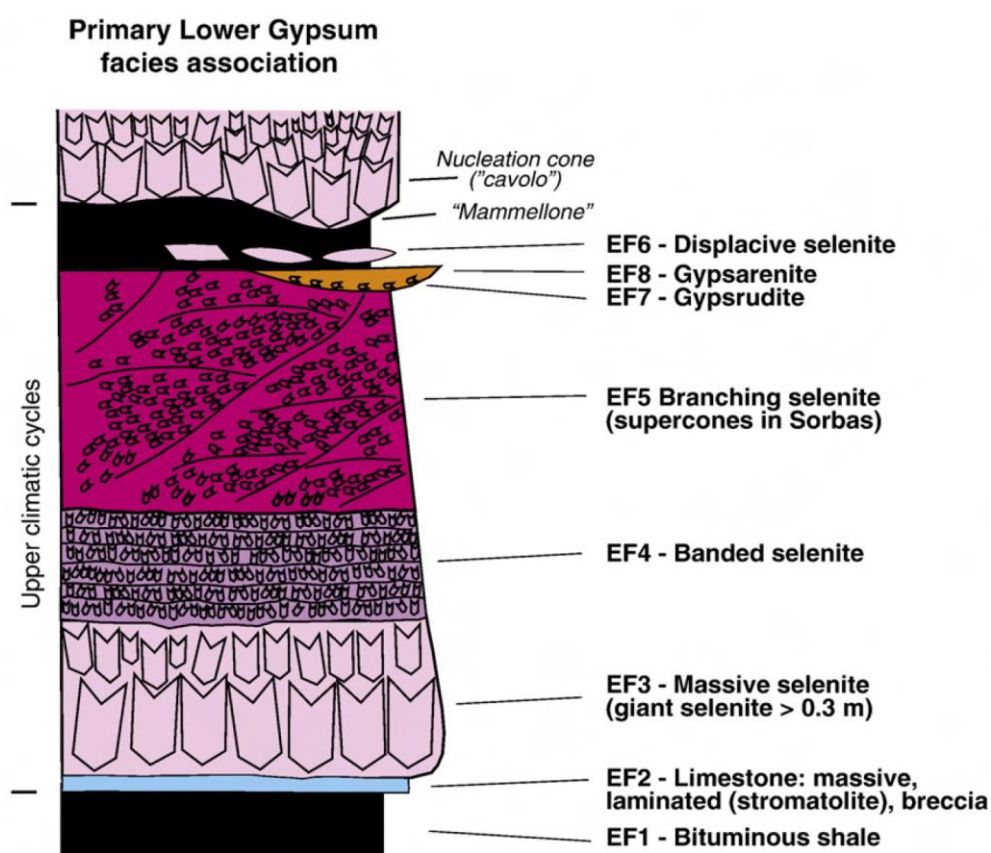


Figura 18 – Modello di facies deposizionali dei Gessi Primari Inferiori secondo Lugli et al. (2010).

Argilla bituminosa (bituminous shale - EF1)

Si tratta livelli dal tipico colore scuro, solitamente di spessore inferiore al metro, costituiti da argille laminate ricche di materia organica, che separano i banconi di gesso primario nella maggior parte delle successioni affioranti nell'areale Appenninico. Nella maggior parte dei PLG affioranti in Sicilia e Spagna, questa facies non è generalmente presente, risultando sostituita da sottili orizzonti carbonatici (EF2), mentre raggiunge la sua massima espressione (fino a 20 metri di spessore) nelle sezioni del torrente Idice (Appennino settentrionale; Manzi, 2001), di Calatafimi (Sicilia; Lugli et al., 2010) e di Los Yesos (Spagna; Lugli et al., 2010). Questi livelli argillosi nelle successioni della Vena del Gesso e del Piemonte possono contenere resti di pesci, insetti, fogli ed altri vegetali (Sturani, 1976; Vai e Ricci Lucchi, 1977; Carnevale, 2008), ma sono comunemente sterili per quanto riguarda il contenuto in microfossili. La presenza di argilla tra i banconi di selenite testimonia ciclici eventi di ingressione di acque sottosature di provenienza continentale all'interno del bacino, che trasportano in sospensione e depositano quantità variabili di sedimenti terrigeni, quasi esclusivamente fini.

Carbonato e dolomia (limestone and dolostone - EF2)

Un sottile (solitamente meno di 1 metro) livello di carbonato prevalentemente calcitico, con variabile contenuto di dolomite, massivo e/o laminato, può costituire la separazione dei banconi di gesso, oppure essere presente al tetto del livello argilloso. Spesso accumuli carbonatici si rinvencono anche tra i cristalli di selenite. La presenza di carbonato indica un periodico raddolcimento della salamoia che sviluppa condizioni sottosature rispetto alla precipitazione del solfato di calcio. Questa facies, che può contenere strutture filamentose associate a cianobatteri (Panieri et al., 2008, 2010), è particolarmente sviluppata nei contesti deposizionali lontani dai principali *entry point* terrigeni e/o caratterizzati da maggior disponibilità di carbonato nel sistema, come la Sicilia e la Spagna meridionale dove sono stati misurati spessori fino a 7 metri. In contesti più prossimali, come il bacino della Vena del Gesso, questa facies carbonatica risulta solitamente poco sviluppata, mentre risulta più abbondante la facies EF1.

Selenite gigante e massiva (giant and massive selenite - EF3)

Questa facies è costituita da cristalli selenitici (di dimensione superiore al centimetro) primari di gesso che possono presentare le seguenti varianti:

- geminati a coda di rondine (*swallow-tail crystals*), i quali rappresentano la facies maggiormente diffusa. La caratteristica principale di questi cristalli di selenite è la loro modalità di crescita, inizialmente descritta da Mottura (1871). Queste seleniti crescono sul fondo del bacino, si sviluppano in verticale con la punta orientata verso il fondale e l'angolo rientrante in alto, fattore che permette di ricavare informazioni riguardo la polarità di uno strato di selenite massiva primaria. Il meccanismo di crescita è di tipo competitivo e solo i cristalli orientati verticalmente riescono ad accrescersi fino a raggiungere dimensioni notevoli, mentre lo sviluppo di quelli orientati in altre direzioni risulta abortito dalla mancanza di spazio.

- seleniti colonnari o a palizzata, lunghi cristalli geminati simmetrici o asimmetrici (selenite palmata), caratterizzati dalla presenza di lamine di sedimento tra i vari sub-cristalli e da una giunzione relativa al piano di geminazione non sempre lineare. Questa particolare tipologia di cristalli, che come la precedente segue la regola di Mottura, risulta particolarmente diffusa nei pressi di San Miguel de

Salinas (bacino di Bajo Segura, Spagna sud-orientale; Sherman e Orti Cabo, 1976; Schreiber, 1986; Ortì, 2011).

- singoli cristalli monoclini dritti o ricurvi a simulare delle sciabole (Sherman e Orti Cabo, 1976; Schreiber, 1986; Ortì, 2011). Questi rappresentano la facies principale dei due banconi inferiori della successione del bacino della Vena del Gesso. Possono raggiungere grandi dimensioni, con cristalli di selenite gigante eccezionalmente sviluppati (fino a 2.5 metri di lunghezza) rinvenuti nella sezione di Monticino. I cristalli a sciabola sono molto diffusi nel bacino di Bajo Segura (Rosell et al., 1998; Soria et al., 2008).

La facies a selenite gigante costituisce un importante marker stratigrafico alla scala dell'intero bacino del Mediterraneo. La presenza di questi cristalli giganti suggerisce condizioni di precipitazione in un paleoambiente dove il picnoclino (interfaccia di saturazione del gesso) copriva costantemente i gessi, che potevano in questo modo accrescersi lentamente in una soluzione a bassa sovrasaturazione in solfato di calcio (Babel, 2004).

La crescita competitiva spesso origina delle strutture note con il nome di coni di nucleazione (*nucleation cones*, Dronkert, 1977; Vai e Ricci Lucchi, 1977), che consistono in gruppi di cristalli che rappresentano i primi nuclei di precipitazione evaporitica. Questi cristalli, solitamente in forma di geminati a coda di rondine, tendono ad affondare progressivamente nel sedimento fangoso (sia carbonatico che argilloso) sottostante, formando delle strutture sin-sedimentarie coniche (veri e propri *load-cast*), che possono raggiungere anche notevoli dimensioni, note con il nome di "mammelloni". Un'altra forma raramente diffusa, osservabile solitamente al tetto di un ciclo deposizionale, è quella a duomo, altresì detta "a cavoli" (Richter-Bernburg, 1973), la quale è caratterizzata da cristalli di selenite adagiati a formare una struttura convessa verso l'alto.

La morfologia dei cristalli geminati di selenite è particolarmente adatta ad ospitare qualsiasi tipo di materiale presente nella colonna d'acqua, che viene intrappolato come inclusione solida grazie al rapido tasso di crescita del gesso. All'interno dei cristalli di selenite massiva sono comunemente osservabili diverse strutture biogeniche filamentose, come cianobatteri, e materiale terrigeno, concentrato nell'angolo rientrante di geminazione. Maggiori concentrazioni sono solitamente presenti nei geminati a coda di rondine, nei quali l'angolo rientrante rappresenta un'ottima "trappola per i cianobatteri".

Selenite bandata (banded selenite - EF4)

Questa facies è costituita da livelli, caratterizzati da spessore solitamente inferiore ai 10 centimetri, costituiti da cristalli geminati di selenite primaria, di dimensioni relativamente ridotte, separati da sottili lamine carbonatiche, con spessore millimetrico.

Le caratteristiche di questa particolare facies deposizionale riflettono periodiche fluttuazioni del picnoclino, le quali causavano ciclicamente l'interruzione della crescita e in alcuni casi la dissoluzione parziale dei cristalli di selenite (Babel, 2007). I cristalli in questo modo non potevano accrescersi in modo eccezionale, e si presentano drappeggiati da un sottile velo di carbonato, che indica condizioni di sotto saturazione. La crescita di molti cristalli di piccole dimensioni testimonia condizioni di saturazione più spinte rispetto alla facies precedente. Queste condizioni di crescita corrispondono al minor livello della salamoia e marcano il culmine delle condizioni di aridità all'interno del ciclo evaporitico.

Selenite ramificata (branching selenite - EF5)

Questa particolarissima facies consiste in cristalli di selenite inclinati ed orientati secondo una direzione preferenziale, organizzati in noduli irregolari di dimensioni pluri-decimetriche separati da sedimento carbonatico fine o da una matrice gessosa. Questi noduli sono raggruppati lungo superfici ricurve verso l'alto, più raramente verso il basso, che possono presentare dimensioni anche di alcuni metri. Queste associazioni di cristalli di selenite, che sembrano non seguire la regola di Mottura, compaiono esclusivamente a partire dal sesto ciclo PLG, caratteristica comune in tutte le sezioni dell'intero bacino del Mediterraneo. L'origine ed il significato di questa facies sono state a lungo dibattute. Inizialmente si riteneva che questi cristalli, che in sezione sembrano avere una struttura nodulare, derivassero dalla reidratatazione e ricristallizzazione di noduli di sabkha formati in ambiente supratidale e successivamente erosi e risedimentati nel bacino (Vai e Ricci Lucchi, 1977). L'assenza di chiare evidenze clastiche e di caratteristiche che possano far pensare ad un'influenza tidale o ad esposizione subaerea, hanno permesso di proporre un nuovo significato deposizionale per questa facies (Lugli et al., 2010). La tipica disposizione nello spazio dei cristalli rivela che la selenite cresceva lateralmente in ambiente subacqueo, accrescendo secondo rami (da qui il nome di selenite ramificata) che si sviluppavano radialmente partendo da una zona di nucleazione iniziale, forme asimmetriche, con crescita lungo direzioni preferenziali, sono considerate il risultato di correnti; lo sviluppo dei rami selenitici risulta maggiore dal lato sopracorrente, per la maggiore concentrazione di ioni. Questa facies presenta le stesse caratteristiche di organizzazione dei cristalli e rappresenta un'evoluzione delle strutture cono (*supercones*) descritte per il bacino di Sorbas (Dronkert, 1977). La diffusione di questa facies a partire dal sesto ciclo della sequenza PLG testimonia una chiara modificazione nell'idrologia del bacino del Mediterraneo a partire da un particolare momento della prima fase della MSC.

Selenite displacive (displacive selenite - EF6)

Questa facies è caratterizzata da cristalli per lo più di forma lenticolare, ma sono documentati anche alcuni esempi di cristalli geminati, che si rinvencono comunemente all'interno degli interstrati argillosi che, a differenza della selenite massiva, mostrano una disposizione sub-orizzontale parallela alla stratificazione. Questi cristalli, di origine secondaria, possono raggiungere anche dimensioni notevoli e sono estremamente comuni nel bacino della Vena del Gesso, ma non sono presenti quando la facies EF1 non risulta sviluppata. Inizialmente questi cristalli erano considerati come clasti rimaneggiati dal ciclo sottostante. Il termine "displacive" è riferito alla crescita tra il fango argilloso ed al loro sviluppo in orizzontale. La loro crescita è da attribuire ad una precipitazione di gesso simultanea con la decantazione di sedimento argilloso dalla colonna d'acqua. In particolare, si tratta di un processo diagenetico estremamente precoce che prevede la precipitazione di questi cristalli da salamoie sature in gesso intrappolate all'interno dei livelli argillosi.

Gessarenite (gypsarenite - EF7) e gessorudite (gypsrudite - EF8)

Si tratta di depositi caotici, differenziati per le relative dimensioni dei clasti di gesso, rispettivamente inferiore e superiore ai 2 millimetri. Risultano localmente presenti nelle parti più alte delle successioni PLG, come la porzione superiore della sezione del torrente Idice ed il sedicesimo ciclo della sezione di Monte Tondo, tipiche dei contesti deposizionali più marginali. I clasti sono solitamente spigolosi

e poco corrosi, fattore che suggerisce una erosione locale ed un trasporto molto breve, conseguenza di inondazioni nelle zone marginali del bacino evaporitico.

5.2.2. Tuning astronomico dei PLG

Le facies dell'unità PLG rappresentano l'espressione sedimentologica di variazioni del paleoambiente deposizionale, governate da fattori climatici e paleoceanografici. L'alternanza di facies descrive un completo ciclo sedimentario di durata precessionale, caratterizzato da una deposizione avvenuta in ambiente completamente subacqueo, caratterizzato da fasi di aumento e diminuzione della saturazione della colonna d'acqua. Questa ciclicità è comparabile ad un ciclo regressivo-trasgressivo relativo a variazioni del livello di base, che può considerarsi approssimativamente collegato a variazioni del livello dell'acqua. In particolare, le facies EF4 ed EF1 rappresentano rispettivamente le fasi di *lowstand* e *highstand* (Roveri et al., 2008c) e sono state messe in relazione ai picchi astronomici di minima e massima insolazione (Lugli et al., 2010). Il ciclo si sviluppa secondo questa modalità: (Fig. 19):

- 1) iniziale precipitazione evaporitica in un contesto di saturazione relativamente bassa produce la formazione di cristalli di selenite massiva (EF3) in contesti relativamente profondi, con la crescita dei cristalli che avviene costantemente in condizioni di sovrasaturazione;
- 2) la continua evaporazione e l'abbassamento del livello dell'acqua causa un incremento della saturazione della salamoia e la crescita dei cristalli di gesso viene controllata dalle oscillazioni del livello del picnoclino, dando origine alla facies bandata (EF4), corrispondente al picco di aridità del ciclo precessionale;
- 3) un generale e progressivo aumento del livello della salamoia, che sviluppa un regime dominato da correnti, permette la formazione della selenite ramificata e, in alcuni contesti, dei supercones (EF5);
- 4) la precipitazione del gesso viene interrotta dall'ingresso di acque sottosature e sostituita dalla deposizione di sedimenti argillosi (EF1) e/o carbonatici (EF2), durante la fase umida del ciclo precessionale.

Una chiara influenza dei principali cicli orbitali terrestri è rilevabile anche ad una scala più ampia. È evidente una chiara relazione tra lo stacking pattern dei cicli PLG e le variazioni climatiche influenzate dall'eccentricità orbitale terrestre (Fig. 17).

I cicli di gesso più sviluppati, il terzo ed il quarto, caratteristica comune a tutte le sezioni PLG del Mediterraneo, si depositarono durante un massimo di eccentricità dei 100 ka coincidente con il massimo di eccentricità con periodicità di 400 ka (~ 5.90 Ma), che causò una maggiore aridità alle nostre latitudini, permettendo lo sviluppo di enormi spessori di evaporiti. La presenza di selenite ramificata a partire esclusivamente dal sesto ciclo costituisce un importantissimo marker stratigrafico. La comparsa di questa facies coincide con il minimo di eccentricità dei 100 ka (~ 5.84 Ma), segnando un cambiamento idrologico generale del Mediterraneo, testimoniato da una deposizione evaporitica dominata da correnti. I cicli sottili della parte alta della sequenza PLG (dall'undicesimo in poi) si svilupparono durante una fase orbitale che conduceva al minimo di eccentricità dei 400000 (~ 5.60), che marcherà la fine della deposizione dei PLG e della prima fase della crisi di salinità (Roveri et al., 2014a).

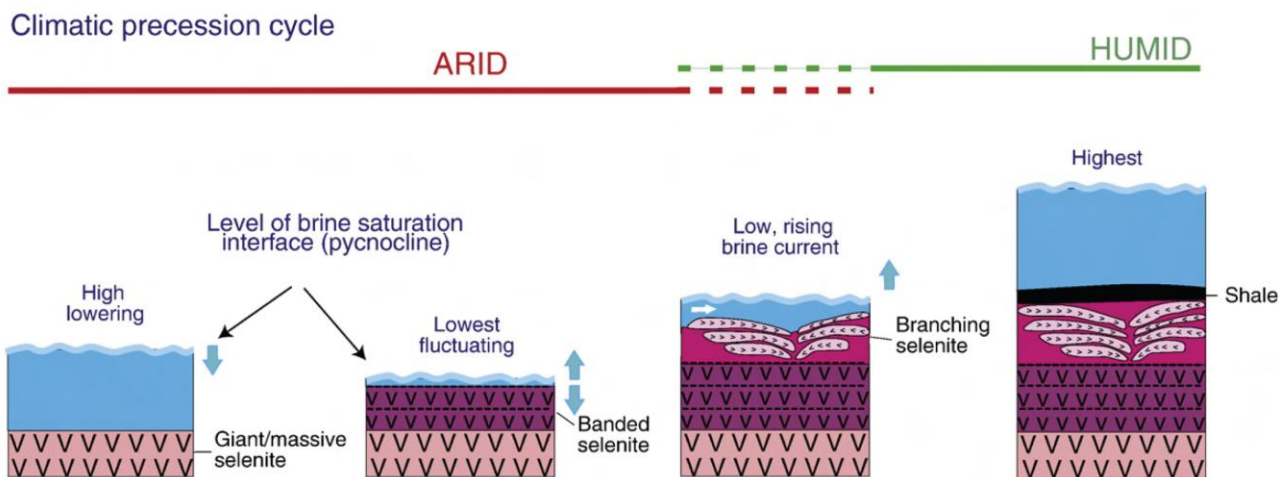


Figura 19 – Sviluppo delle differenti facies deposizionali in funzione della saturazione della salamoia e del ciclo climatico della precessione (da Lugli et al., 2010).

5.2.3. Contenuto microbiologico dei PLG

La crisi di salinità del Messiniano, oltre ad essere un evento estremamente complesso dal punto di vista dell'evoluzione geologica del bacino, costituisce una drammatica crisi biologica ed ecologica. Il restringimento progressivo delle connessioni con l'Atlantico provocò significative modificazioni delle proprietà fisico-chimiche delle acque del Mediterraneo, che ebbero un violento impatto sugli ecosistemi. I cambiamenti avvenuti durante il Messiniano superiore hanno comportato catastrofiche conseguenze dal punto di vista ecologico, causando la quasi totale scomparsa delle comunità tipiche del biota marino, con la sopravvivenza esclusiva di organismi in grado di adattarsi alle svariate condizioni ambientali che caratterizzavano le fasi dell'evento. Lo studio di comunità biologiche estremofile, che si ritrovano intrappolate all'interno dei cristalli primari di gesso, costituisce una chiave di lettura fondamentale per interpretare numerosi aspetti relativi alle condizioni del paleoambiente che ospitò la deposizione delle evaporiti.

Con l'inizio della crisi di salinità, l'ecosistema del Mediterraneo venne totalmente sconvolto. All'inizio del primo stadio si assiste alla scomparsa pressoché totale delle comunità planctoniche ed anche la proliferazione degli organismi bentonici è fortemente ostacolata dalle condizioni di estrema anossia che caratterizzavano le zone profonde del bacino, fattore che persiste anche oltre il primo stadio (Manzi et al., 2007). Durante la deposizione delle evaporiti primarie inferiori si rinvengono solamente alcune comunità a *Porites*, associate a depositi microbialitici, che riuscivano a proliferare in singolari contesti estremamente marginali del Mediterraneo (Spagna meridionale, Marocco, *Terminal Carbonate Complex*, Roveri et al., 2009). I rari casi di foraminiferi planctonici nani, appartenenti a generi estremamente opportunisti (*Turborotalita quinqueloba*, *Turborotalita multiloba* e piccoli globigerinidi) rinvenuti all'interno degli intervalli pelitici, solitamente sterili, intercalati ai gessi delle unità PLG, testimoniano ulteriormente le condizioni avverse per la proliferazione delle comunità marine. Le estreme condizioni iperaline impediscono lo sviluppo di altri tipi di organismi, eccezion fatta per comunità batteriche estremofile. Un ambiente acquatico caratterizzato da salinità tali da poter permettere la deposizione di solfato di calcio primario risulta intollerabile per la maggior parte delle comunità marine. Dallo studio delle evaporiti depositate durante la prima fase della crisi di salinità (unità PLG) sono però emerse molte evidenze di tipo biologico, testimoniate dalla presenza di diverse tipologie di microrganismi, intrappolati all'interno di cristalli primari di gesso. La struttura

dei cristalli messiniani di selenite primaria, i quali crescono in ambiente subacqueo come doppio prisma monoclinico geminato solitamente lungo l'asse cristallografico 100, fattore che conferisce al cristallo la tipica forma a coda di rondine (*swallow tail selenites*, Lugli et al., 2010; Ortù et al., 2011) risulta particolarmente adatta ad intrappolare qualsiasi tipo di particella presente in sospensione nella colonna d'acqua (Fig. 20). Il rapidissimo tasso di crescita di questo minerale contribuisce poi ad una efficace preservazione del materiale eventualmente intrappolato. Per questo motivo, in determinati contesti interessati dalla deposizione dei PLG, è possibile rinvenire una grande quantità di materiale, organico e non, conservato all'interno delle seleniti primarie, caratterizzato da uno straordinario grado di preservazione. La prima documentazione riguardo a elementi biologici all'interno delle seleniti del bacino della Vena del Gesso Romagnola, parlava di morfologie "spaghetti-like", attribuendo a queste strutture filamentose una natura algale ed introducendo il termine di "selenite stromatolitica" (Vai e Ricci Lucchi, 1977). Studi più recenti (Panieri et al., 2008) hanno documentato la presenza di differenti microorganismi batterici appartenenti a differenti gruppi tassonomici, perlopiù di tipo fotosintetico, attribuzione ulteriormente confermata dal rinvenimento ed estrazione di RNA ribosomiale da cristalli di selenite primaria PLG, compatibile con quello dei cianobatteri (Panieri et al. 2010). La natura primaria dei cristalli "contenitori" permette di considerare questi microorganismi un esempio tangibile delle comunità biologiche estremofile che proliferavano nei contesti deposizionali durante lo stadio 1 della crisi di salinità. Il carattere fotosintetico di questi microorganismi costituisce un'ulteriore prova a supporto del fatto che la deposizione dei PLG fosse esclusiva di contesti marginali poco profondi (profondità inferiori a 200 metri), ulteriore supporto alle evidenze di tipo stratigrafico (Lugli et al., 2010; Roveri et al., 2014a). Tracce di altre tipologie di microorganismi, come batteri solfuro-ossidanti, sono state osservate nei depositi corrispondenti alla controparte profonda dei gessi primari inferiori (Dela Pierre et al., 2012). La presenza di questi microorganismi in grado di sopravvivere e proliferare in condizioni ambientali estremamente compromesse intollerabili per la maggior parte degli altri esseri viventi, costituisce una fonte di informazioni unica ed un proxy ecologico estremamente significativo per poter ricostruire le condizioni fisico-chimiche dell'ambiente deposizionale all'interno del quale precipitavano le evaporiti primarie inferiori.

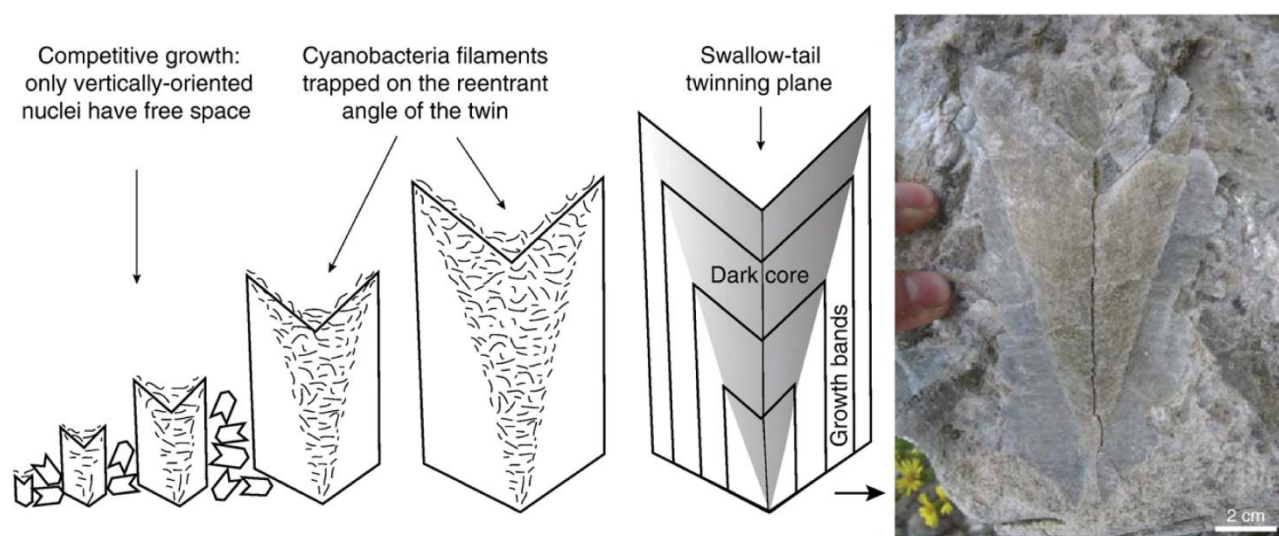


Figura 20 - Schema raffigurante la modalità di crescita competitiva dei cristalli di selenite che ne determina la tipica orientazione verticale (regola di Mottura) ed i meccanismi di intrappolamento di batteri filamentosi ed altre inclusioni (da Lugli et al., 2010).

5.3. I PLG dell'Appennino settentrionale

L'Appennino settentrionale è uno delle migliori zone in cui è possibile valutare l'imponenza dei cambiamenti ambientali che afflissero il Mediterraneo durante il periodo Messiniano. Quest'area ha attraversato una complessa evoluzione geologica che ha permesso la formazione di contesti bacinali adatti alla deposizione del gesso primario, ed oggi costituisce uno dei migliori luoghi al mondo per lo studio della crisi di salinità e delle unità geologiche che si formarono durante le fasi di questo complesso evento geologico.

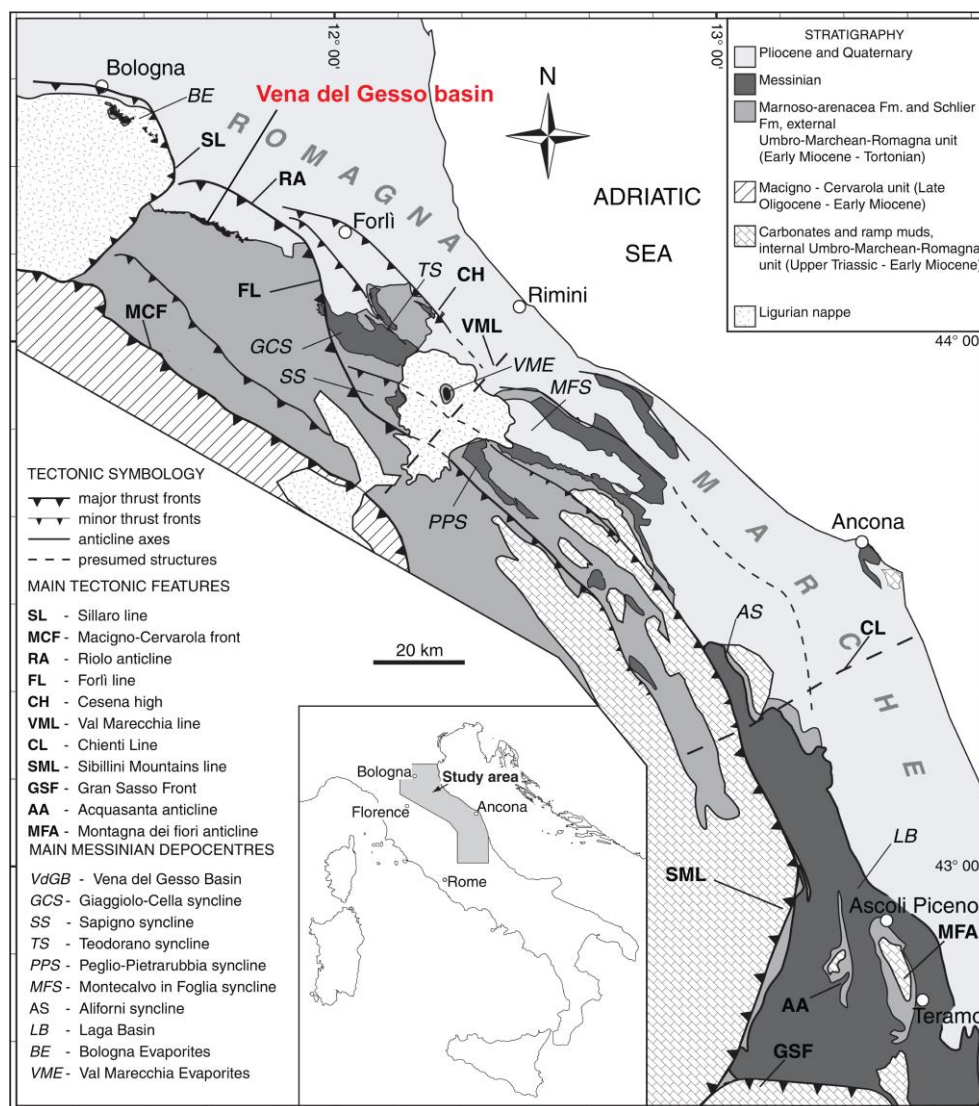


Figura 21 - Carta geologica dell'Appennino Romagnolo-Marchigiano con indicata la collocazione del bacino della Vena del Gesso (da Manzi et al., 2005).

5.3.1. Inquadramento geologico regionale

L'Appennino settentrionale è un arco tettonico E-NE vergente caratterizzato da compressione lungo il fronte esterno ed estensione nella porzione interna ad occidente. La catena appenninica iniziò la sua evoluzione a partire dalla chiusura dell'oceano Ligure-Piemontese, durante l'Eocene superiore, sviluppandosi come una *fold and thrust belt* in un contesto generale caratterizzato dalla convergenza tra la placca Africana e quella Eurasiatica. L'Appennino settentrionale è costituito dalla

sovrapposizione di unità tettoniche, che risultano progressivamente più giovani spostandosi verso Est. La porzione nord-orientale di questa struttura è nota con il nome di Appennino Romagnolo e si estende dalla Valle del Sillaro ad Ovest, alla Val Marecchia a Est (Fig. 21). Quest'area è caratterizzata da una successione affiorante composta da depositi silicoclastici di età neogenico-quadernaria, di uno spessore massimo di 3500 metri, situati al di sopra di carbonati sepolti di età mesozoico-cenozoica. Questa successione sedimentaria, costituita da depositi di mare profondo fino a continentali, rappresenta il riempimento di un sistema bacinale attivo di avanfossa, migrante in direzione NE sin dall'Oligocene (Ricci Lucchi, 1986).

L'Appennino Romagnolo viene suddiviso in due settori (occidentale ed orientale) dalla linea di Forlì, una zona di faglia disposta obliquamente rispetto al trend di avanzamento della catena. I due settori così definiti presentano un assetto strutturale differente: successione del settore occidentale, di età compresa tra il Messiniano ed il Pleistocene, mostrano un andamento monoclinale debolmente immergente verso N-NE, mentre nel settore orientale, la stessa successione è deformata da pieghe legate a sovrascorrimenti con vergenza appenninica. La linea di Forlì ha influito in modo significativo sull'evoluzione geologica di quest'area sin dal Tortoniano superiore (Ricci Lucchi, 1986; Roveri et al., 2002, 2003; Manzi et al., 2005; Fig. 21, 22).

La successione sedimentaria dell'Appennino Romagnolo viene litostratigraficamente suddivisa in quattro formazioni, costituite da unità di età compresa tra il Langhiano ed il Pliocene (Roveri et al., 2003):

I) Formazione Marnoso-arenacea (MA, Langhiano-Messiniano): costituita da depositi torbiditici silicoclastici di mare profondo, di provenienza alpina e, in minor parte, centro appenninica, di spessore fino a 3000 metri. Questi depositi costituiscono il riempimento dell'Avanfossa Adriatica, un ampio bacino allungato in direzione NW-SE, il cui depocentro è migrato nel tempo in direzione di propagazione del fronte compressionale appenninico. Nella porzione superiore di questa formazione è presente una unità pelitica (*Ghioli di Letto*), contenente arenarie torbiditiche e corpi caotici. Al di sopra di questa unità è presente un sottile orizzonte caratterizzato dalla presenza di peliti finemente laminate ricche di materia organica e mudstone carbonatici ricchi in dolomite, che costituiscono un'unità informale nota con il nome di "peliti eusiniche" (*Euxinic shales*, Tortoniano superiore – Messiniano inferiore; Roveri et al., 2003; Manzi et al., 2007). Gli eventi biostratigrafici riconosciuti all'interno di questa unità (Vai, 1997; Krijnsman et al., 1999b; Gennari et al., 2013) hanno permesso una correlazione di dettaglio di questa con le altre successioni pre-evaporitiche del Mediterraneo, come la Formazione del Tripoli in Sicilia (Bellanca et al., 2001; Blanc-Valleron et al., 2002) e il Membro delle Marne di Abad nella Spagna meridionale (Sierro et al., 1999, 2001). Le peliti eusiniche registrarono i cambiamenti paleoceanografici che interessarono l'intera area del Mediterraneo prima della crisi di salinità del Messiniano.

II) Formazione Gessoso-Solfifera (GS, Messiniano Superiore): costituita da evaporiti primarie (unità PLG) ed evaporiti clastiche risedimentate (unità RLG – *Resedimented Lower Gypsum*) intercalate a peliti ricche di materia organica, depositate durante la fase evaporitica e post-evaporitica della crisi di salinità del Messiniano (Vai e Ricci Lucchi, 1977; Roveri et al., 2003; Manzi et al., 2005; Lugli et al., 2010).

III) Formazione Colombacci (CO, Messiniano Superiore): costituita da sedimenti silicoclastici di provenienza appenninica, depositati sia in contesti superficiali che profondi, caratterizzati dalla presenza di acque dolci o salmastre, durante la fase finale della crisi di salinità (stadio Lago Mare, Bassetti et al., 2004; Roveri et al., 2003, 2008d).

IV) Formazione delle Argille Azzurre (AA, Pliocene Inferiore): costituita da sedimenti di mare relativamente profondo, che localmente comprendono corpi conglomeratici da fan delta e torbiditi arenitiche, nonché piccole piattaforme carbonatiche isolate (*Spungone*). Questi sedimenti si depositarono in una serie di bacini di *wedge-top* più o meno interconnessi tra loro e marcarono il ritorno alle condizioni francamente marine al termine della crisi di salinità.

Dal punto di vista fisico stratigrafico, la successione di quest'area può essere suddivisa in tre sintemi separati da discordanze alla scala regionale, che rappresentano la testimonianza di fasi tettonico deformativa dell'orogene appenninico (Roveri et al., 1998, 2001, 2003; Manzi et al., 2005; Fig. 22). In ordine stratigrafico si trovano sovrapposti i sintemi T₂ (Tortoniano-Messiniano), MP (Messiniano-Pliocene) e LP (Pliocene Inferiore). Gli eventi chiave più affidabili al fine di correlazioni alla scala regionale sono: il passaggio Tortoniano/Messiniano (7.246 Ma, Hilgen et al., 2012), il passaggio Miocene/Pliocene (5.33 Ma, Van Couvening et al., 2000) e la presenza di un *ash layer* all'interno dei sedimenti Lago Mare post-evaporitici (5.51 ± 0.04 Ma, Odin et al., 1997).

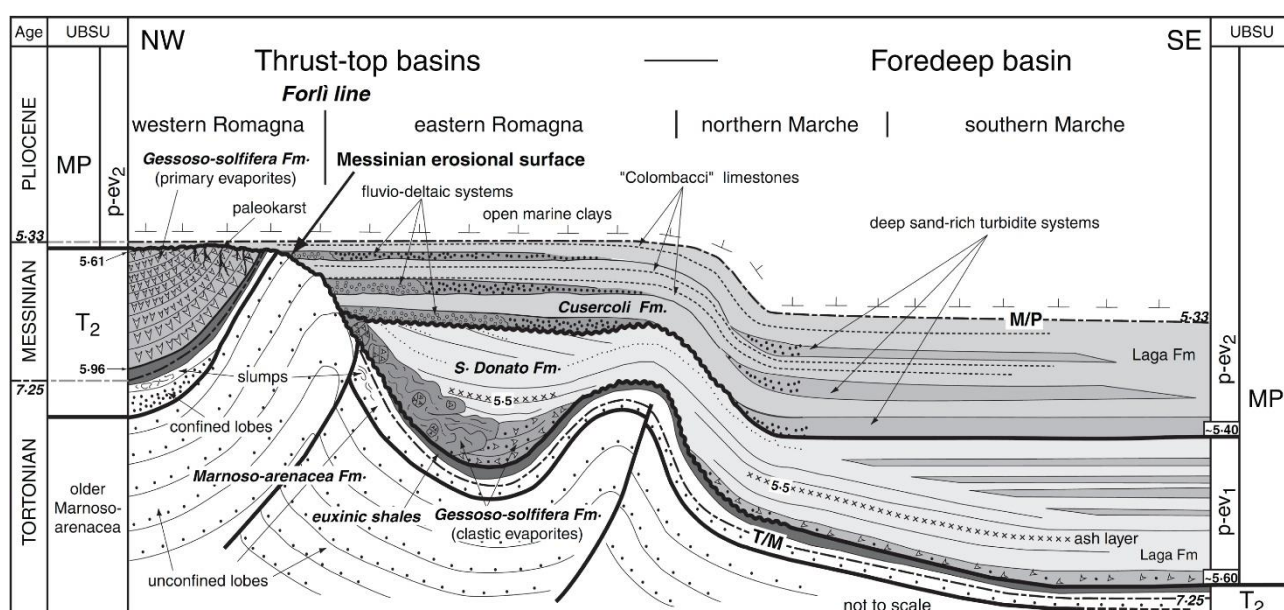


Figura 22 –Aspetto geologico strutturale schematico dell'Appennino settentrionale durante il Messiniano superiore e relazione tra bacini marginali (bacino Vena del Gesso) e bacinali (Romagna orientale – area marchigiana; da Manzi et al., 2005).

5.3.2. Evoluzione tettonica e sedimentaria

Sin dal Tortoniano superiore (base del sintema T₂) l'ampio bacino di avanfossa, riempito da depositi torbiditici di mare profondo, venne progressivamente separato in differenti aree che in seguito subirono una differente evoluzione tettonica (Ricci Lucchi, 1986; Roveri et al., 2003). Durante questa intensa fase tettonica, che continuò anche durante il Messiniano inferiore, l'avanfossa fu caratterizzata dall'insorgenza di alti strutturali isolati che furono responsabili di vari eventi, estremamente rilevanti per l'evoluzione sedimentaria dell'Appennino Romagnolo. In particolare, essi

diedero inizio alla fase finale dell'evoluzione della Marnoso-arenacea, caratterizzata da una riduzione progressiva degli input sedimentari, convogliati verso un nuovo depocentro a NE, e dalla presenza di diffusi corpi gravitativi caotici messi in posto durante il Tortonian superiore (Ricci Lucchi e D'Onofrio, 1967; Roveri et al., 1999; Lucente et al., 2002). Inoltre, l'evoluzione di queste strutture tettoniche, in particolare l'anticlinale di Riolo, permise lo sviluppo di bacini di thrust-top semi isolati e poco profondi, in corrispondenza dei quali si verificò la precipitazione di evaporiti primarie durante la prima fase della crisi di salinità del Messiniano. Il successivo sollevamento tettonico di questi bacini, la loro esposizione subaerea ed il conseguente smantellamento dell'unità ivi deposta, testimoniata dallo sviluppo di una *unconformity* ad estensione (*Messinian Erosional Surface - MES*) legata alla risedimentazione delle evaporiti primarie PLG all'interno di depressioni strutturali e topografiche dell'adiacente area marchigiano-romagnola (Roveri et al., 1998, 2003, 2008; Manzi et al., 2005; Roveri e Manzi, 2006). Questi depositi clastici si accumularono al di sopra di peliti eusiniche ricche di materia organica, la cui porzione superiore costituisce l'unità tempo-equivalente delle evaporiti primarie inferiori (Roveri e Manzi, 2006; Manzi et al., 2007). A questi eventi seguì una fase di relativa quiescenza tettonica e subsidenza generalizzata, che portò allo sviluppo di una successione di tipo trasgressivo, culminata con l'ingressione marina alla base dello Zancleano (5.33 Ma). La modesta fase tettonica Plio-Pleistocenica causò essenzialmente la deformazione delle principali strutture tettoniche sviluppatesi durante la fase precedente; per questo motivo, i principali depocentri del Messiniano corrispondono alle depressioni strutturali ed alle sinclinali che ancora oggi possono essere osservate.

5.3.3. Bacino della Vena del Gesso

La deposizione delle evaporiti messiniane dell'Appennino Romagnolo è stata pesantemente influenzata dall'attività tettonica che controllò la topografia di quest'area bacinale. A causa delle modalità di evoluzione geologica, le evaporiti primarie messiniane (PLG) affiorano raramente nella catena appenninica, poiché esse vennero in gran parte erose durante il sollevamento dei paleobacini deposizionali, oppure sepolte al di sotto di coperture sedimentarie e/o tettoniche. Tuttavia, in quest'area è possibile osservare una delle successioni meglio preservate per quanto riguarda le evaporiti primarie depositatesi durante la prima fase della crisi di salinità: la Vena del Gesso Romagnola (Fig. 23; 24).

La Vena del Gesso è un rilievo disposto in direzione NW-SE che si sviluppa per circa 15 km in lunghezza tra le valli del fiume Sillaro ad Ovest e del fiume Lamone ad Est. La successione qui esposta è costituita da evaporiti solfatiche, la cui deposizione, controllata dalla precessione astronomica, avvenne in contesti di acqua poco profonda, durante il periodo compreso tra 5.97 e 5.60 milioni di anni fa (Krijnsman et al., 1999b; Lugli et al., 2010; Roveri et al., 2014a; Fig. 2, 17, 23). Nei luoghi in cui affiora nella sua interezza, la successione PLG del bacino della Vena del Gesso presenta 16 cicli di gesso primario, separati da livelli di argille ricche in materia organica, per uno spessore massimo totale di circa 230 metri.

Il generale *stacking pattern* di tipo aggradazionale indica che la ciclica deposizione di queste evaporiti di acque poco profonde, chiaramente condizionata da oscillazioni climatiche, avvenne durante un periodo di innalzamento relativo del livello del mare. La variazione verticale delle caratteristiche sedimentologiche lungo l'intera successione indica un trend *thinning and shallowing-upward*,

particolarmente evidente a partire dal sesto ciclo, suggerendo una riduzione progressiva dello spazio di accomodamento (Roveri et al. 2003; Lugli et al., 2010; Fig. 23). I primi due cicli della successione sono i meno spessi e sono costituiti da cristalli di selenite gigante (*giant selenite* - EF3) che possono raggiungere anche i 2 metri di lunghezza. Questi primi banconi sono ben osservabili all'interno della cava di Monticino, presso il centro abitato di Brisighella (RA). Il terzo, quarto e quinto ciclo deposizionale sono i più sviluppati, con spessori fino a 30 metri l'uno e sono caratterizzati dalla presenza di cristalli di selenite massiva (*massive selenite* - EF3) e bandata (*banded selenite* - EF4). I cicli della parte alta della successione (dal sesto al sedicesimo) sono caratterizzati da spessori via via minori (con uno spessore medio di 15 metri) e presentano la comparsa della selenite ramificata (*branching selenite* - EF5).

I gessi primari inferiori affioranti nel bacino della Vena del Gesso hanno costituito il target principale per quanto riguarda questa parte del dottorato di ricerca, incentrata sulla caratterizzazione isotopica dello Sr di varie successioni PLG, sulla ricostruzione di una curva di evoluzione geochimica per quanto riguarda il bacino della Vena del Gesso e sul riconoscimento di oscillazioni litologiche e geochimiche a differente scala durante la prima fase della crisi di salinità.

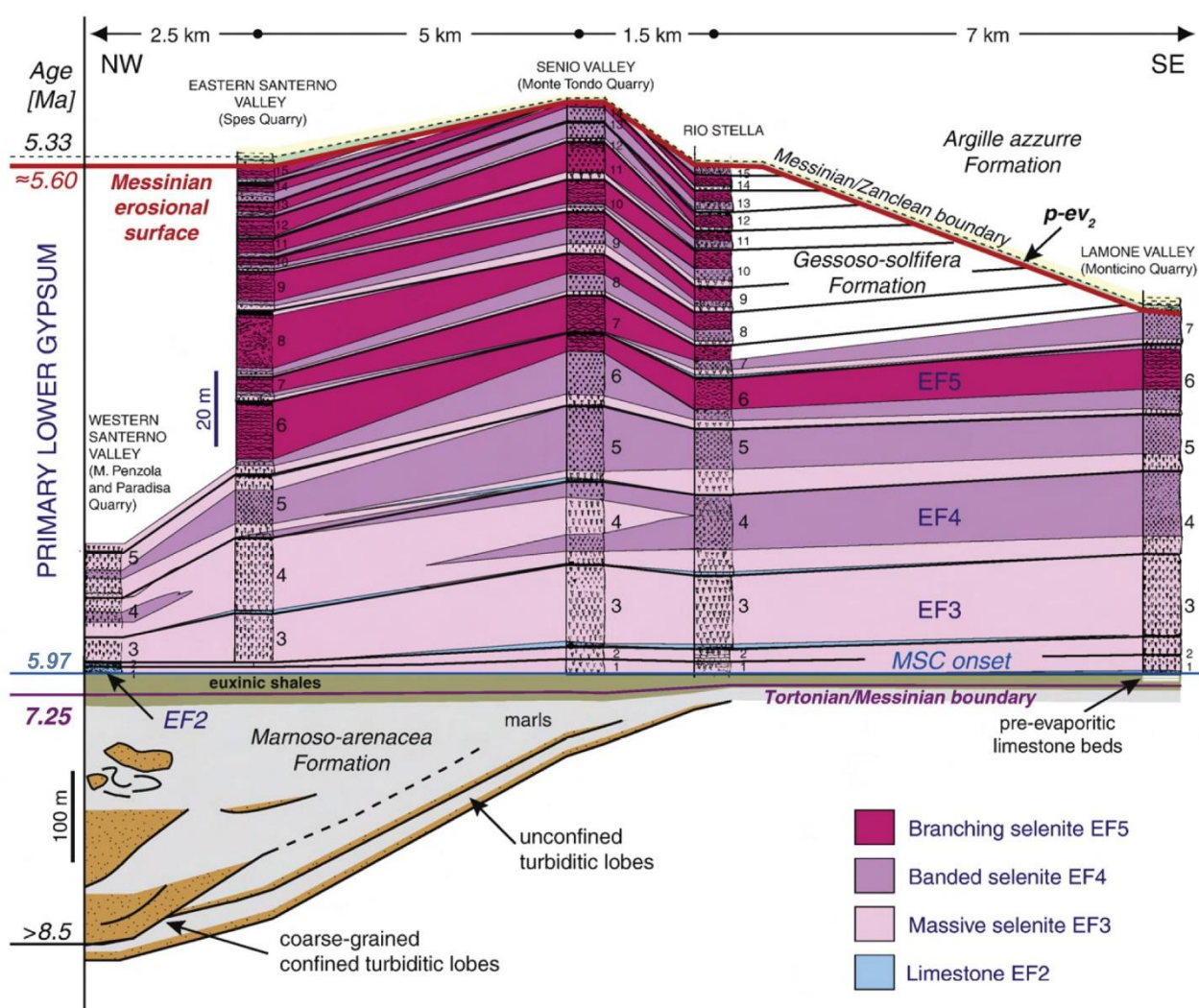


Figura 23 - Stratigrafia delle principali sezioni della Vena del Gesso, con evidenziata la variazione laterale di facies nei PLG (modificato da Lugli et al., 2010).



Figura 24 – Fotografia panoramica di una porzione della Vena del Gesso Romagnola, scattata nei pressi di Borgo Tossignano (BO).

5.4. Altre successioni PLG indagate

Al fine di caratterizzare per la prima volta dal punto di vista della geochemica isotopica dello stronzio ed estendere in un futuro le considerazioni di tipo geochemico inizialmente previste per il bacino della Vena del Gesso, oltre che per scopi di tipo sedimentologico e geobiologico, sono state indagate altre successioni di gessi primari inferiori depositatesi in bacini della Spagna centro-meridionale.

5.4.1. Bacino di Bajo Segura

Il bacino di Bajo Segura, localizzato nella parte sud-orientale della penisola Iberica, appartiene al gruppo dei bacini neogenico-quadernari della Cordigliera Betica (Fig. 25). Come questi ultimi, il bacino di Bajo Segura venne paleogeograficamente definito all'inizio del Miocene Superiore, in seguito a movimenti orogenetici che causarono la collisione del blocco di Alboran (Cordigliera interna) contro il paleomargine sud-Iberico (Cordigliera esterna). Questo bacino è il più grande dei bacini presenti nella zona orientale della Cordigliera Betica ed è appunto situato al contatto tra la zona interna ed esterna della stessa (Soria et al., 2008). Dal punto di vista tettonico, la struttura del bacino di Bajo Segura è caratterizzata da una grande piega anticlinale (*Torremendo anticline*), con asse orientato in direzione NNE-SSW, che influenzò la deposizione delle unità litostratigrafiche presenti.

Il riempimento sedimentario del bacino comprende rocce che vanno dal Tortoniano al Quaternario e presenta una grande varietà di depositi, da continentali a marini profondi (Soria et al., 2001, 2008). Il bacino iniziò a riempirsi durante il Tortoniano Inferiore, con una sequenza trasgressiva, (Formazione di Garres), costituita da una successione di depositi conglomeratici deltizi fino a marne di mare profondo; questa Formazione si depositò direttamente sul basamento betico. La Formazione di Paredon giace in contatto netto sulla precedente ed è costituita da torbiditi arenacee. Le tre successive Formazioni (Atalaya Fm., Columbares Fm. e Pujalvarez Fm.), le quali chiudono il periodo

Tortoniano, presentano caratteristiche comuni di regime progradante da arenarie di acque poco profonde fino a marne di ambiente marino aperto. La sedimentazione durante il Messiniano è registrata da tre unità, la cui organizzazione interna consiste in una porzione inferiore costituita da marne di ambiente marino profondo (Torremendo Fm.) al di sopra delle quali si depositarono sedimenti arenacei di ambiente più superficiale (La Virgen Fm.). La successione messiniana venne in seguito caratterizzata dalla deposizione nelle zone marginali del bacino di peliti lagunari e arenarie di ambiente costiero (Garruchal Fm.) che lateralmente passano ad evaporiti solfatiche di acque poco profonde della Formazione di San Miguel, sviluppatesi nelle zone depocentrali. I seguenti depositi, di età pliocenica, sono organizzati secondo un pattern progradazionale che inizia con marne di ambiente marino, prosegue con arenarie di ambiente marino poco profondo ed è chiuso nella parte superiore da peliti e conglomerati di origine fluviale (Soria et al., 2008).

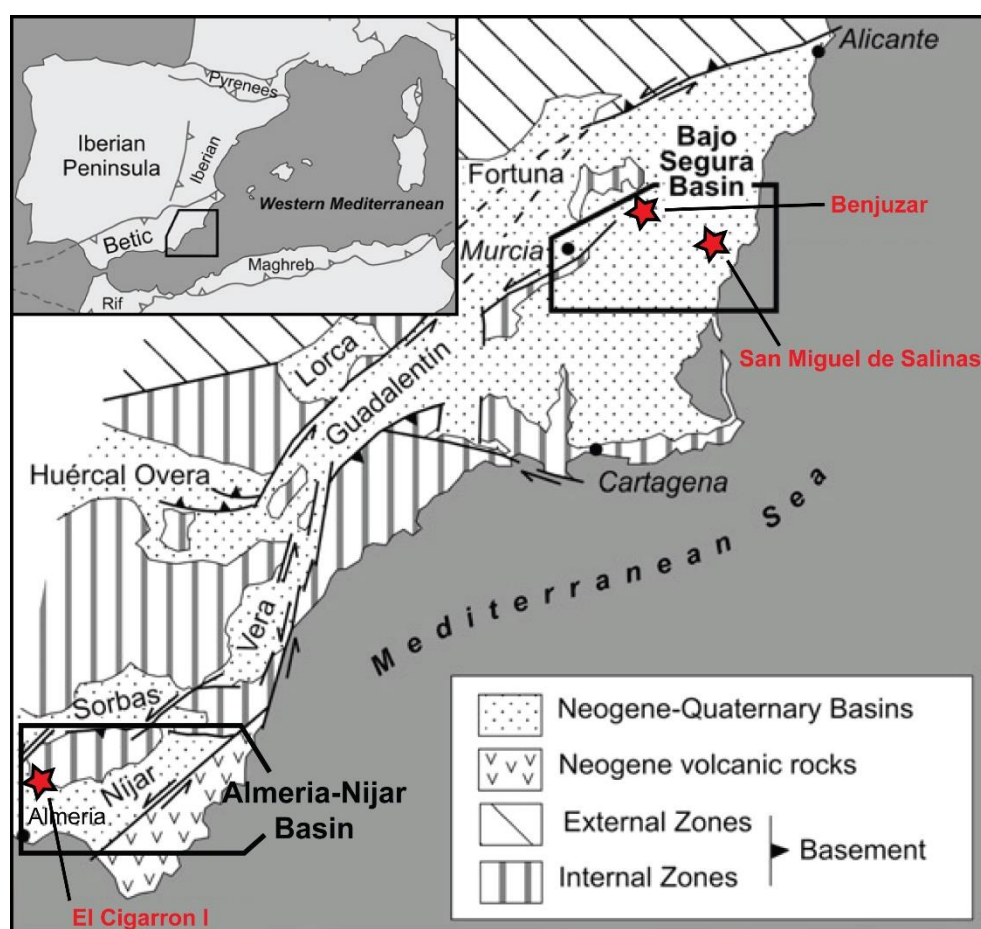


Figura 25 - Carta geologica del margine sud-orientale della penisola iberica con evidenziati i bacini di Almería-Nijar e Bajo Segura (modificato da Soria et al., 2008).

5.4.2. Bacino di Almería-Nijar

Il bacino di Almería-Nijar è una depressione allungata in direzione SW-NE, sviluppatasi nella zona interna della Cordigliera Betica (Fig. 25). Durante il neogene, l'evoluzione post-orogenetica di questa zona fu dominata da una tettonica trascorrente, fortemente legata all'apertura del Mare di Alboran. In questo contesto di forte e rapido abbassamento si formarono depressioni tettoniche strette ed allungate, separate dal sollevamento di catene montuose. La loro evoluzione è associata a movimenti di faglie trascorrenti in contesti transtensivi e transpressivi (Omodeo Salè et al., 2012). Il bacino di Almería-Nijar è delimitato ad Ovest dal basamento betico della Sierra de Gador, mentre le Sierre

Alhamilla e Cabrera ne costituiscono il margine settentrionale. Nella zona sud orientale, una faglia trascorrente sviluppata in direzione NE-SW separa questa depressione dal complesso vulcanico di Cabo de Gata (Aguirre e Sanchez-Almazo, 2004). Il contesto tettonico in cui si è evoluto questo bacino neogenico è caratterizzato da un tasso di sedimentazione relativamente elevato, associato ad una continua subsidenza, che fece accomodare una successione spessa e ben preservata, le cui rocce più antiche che risalgono al periodo Serravalliano (Serrano, 1990). Dal Tortoniano fino al Miocene inferiore, questa zona è stata dominata da un regime compressivo orientato NW-SE; successivamente l'asse principale di stress ruotò in direzione N-S, fenomeno che può essere associato all'uplift della Sierra Alhamilla (Weijermars et al., 1985). L'innalzamento della Sierra Cabrera, così come della cintura vulcanica di Cabo de Gata, iniziarono durante il tardo Messiniano (Fortuin e Krijgsman, 2003) ed influenzarono intensamente la deposizione dei sedimenti durante questo intervallo geologico. La coltre sedimentaria neogenica all'interno del bacino, analizzata attraverso studi lito, bio e cronostratigrafici (Serrano, 1990; Van de Poel, 1991; Sierro et al., 2001; Fortuin & Krijgsman, 2003; Aguirre e Sanchez-Almazo, 2004; Bassetti et al., 2006; Omodeo Salè et al., 2012), giace in discordanza sul basamento metamorfico nella zona settentrionale e su quello vulcanico nel settore Sud-orientale. Il riempimento del bacino è iniziato durante il Serravalliano, in seguito al sollevamento del basamento. ha generato una grande quantità di sedimenti, sia conglomerati che depositi marini, poi trasportati nelle depressioni, mentre piattaforme carbonatiche si andavano sviluppando ai margini del bacino (Brachert et al., 2002).

La successione dal Tortoniano al Messiniano viene suddivisa in tre diverse unità litostratigrafiche. In ordine abbiamo le formazioni di Turre, Yesares e Feos (Omodeo Salè et al., 2012).

La Formazione di Turre registra la prima fase di riempimento del bacino e consiste in una spessa successione di depositi, sia fini che grossolani, depositatisi in *onlap* sul basamento. Questa Formazione viene suddivisa in tre membri. Il primo (Azagador Mb.) consiste in depositi misti di tipo silicoclastico e carbonatico (calcareniti e calciruditi) che, verso il centro del bacino, passano al membro di Abad, costituito da un'alternanza ciclica di marne, livelli ricchi in silice e sapropel di ambiente marino relativamente profondo, governata dal moto orbitale della precessione (Krijgsman et al., 2001; Sierro et al., 2001). Ai margini del bacino è presente una transizione verticale tra il Membro di Azagador e il Membro di Cantera, costituito da reef carbonatici.

La Formazione di Yesares è costituita da spessi banconi di gesso selenitico e da carbonati brecciati e massivi. Questa Formazione può essere suddivisa a sua volta in tre Membri. Il primo (Oolite Mb.) è formato da depositi misti di tipo clastico ed evaporitici, con calcari oolitici, calcari brecciati, arenarie, conglomerati e livelli stromatolitici, che si sono sviluppati solo lungo il margine occidentale del bacino, dove è in contatto ad *onlap* il Membro di Cantera. Esso viene considerato come un equivalente laterale del TCC, un'unità mista silicoclastica e carbonatica ben distribuita nella Spagna meridionale e nei bacini nord africani (Roveri et al., 2009). Il Membro gessoso (Gypsum Mb.) comprende spessi livelli di gesso massivo intercalati a orizzonti silicoclastici. L'associazione di facies caratteristiche, lo stacking pattern e studi di tipo ciclostratigrafico dimostrano che queste evaporiti appartengono all'unità PLG quindi depositatisi durante la prima fase della MSC (Lugli et al., 2010). Il terzo membro (Manco Limestone Mb.) è presente sia al di sotto (Lower Manco Limestone) che al di sopra (Upper Manco Limestone) del membro gessoso. Esso è costituito da depositi caotici di tipo carbonatico e silicoclastico, generati da dissoluzione e collasso delle evaporiti del membro gessoso

(Van de Poel, 1991; Fortuin e Krijgsman, 2003). La Formazione di Yesares è chiusa al tetto da orizzonti ricchi in idrossidi di Manganese, distribuiti lungo tutto il settore sud-orientale.

La Formazione di Feos costituisce la successione post-evaporitica di questo bacino, la quale mostra un trend deposizionale, associazioni di facies e caratteristiche ciclostratigrafiche simili al record sedimentario dell'adiacente bacino di Sorbas e dell'Appennino settentrionale. Essa è suddivisa in membro inferiore e superiore, rispettivamente correlabili con il Sorbas Mb. e lo Zorreras Mb. del bacino di Sorbas. La successione miocenica si chiude con questa formazione, la quale a sua volta è sovrastata dalle biocalcareni della Formazione di Cuevas (Pliocene inferiore). I sedimenti della Formazione di Feos vengono interpretati come continentali, equivalenti ai depositi Lago-Mare dell'ultimo *stage* della crisi di salinità (Van de Poel, 1991; Fortuin e Krijgsman, 2003; Bassetti et al., 2006; Orszag-Sperber, 2006; Roveri et al., 2008a).

5.5. Materiali e metodi

La successione dei gessi primari inferiori dell'Appennino Romagnolo è stata studiata in modo diretto nel corso di tre principali campagne geologiche, svolte durante il mese di marzo 2014 ed i mesi di marzo e maggio 2015. Sono state indagate le sezioni PLG affioranti nella cava-geo-parco di Monticino (44°13'30''N, 11°45'44''E; Fig. 26), presso il borgo di Brisighella, e all'interno della cava attiva di Monte Tondo (44°15'8''N, 11°40'6''E; Fig. 27, 28). La cava di Monte Tondo sorge in località Borgo Rivola nel Comune di Riolo Terme (RA) nella valle del torrente Senio. L'attività estrattiva del gesso, iniziata nel 1958, è ancora in corso (Ercolani et al. 2013) ed ha sezionato perfettamente la successione dei PLG, qui visibile in tutti i 16 cicli per un'estensione totale di 234 metri (Lugli et al., 2010; Manzi et al., 2013). L'attenzione è stata focalizzata su alcuni cicli della successione, scelti in base alle diverse configurazioni dei parametri orbitali terrestri (Lugli et al., 2010) presenti durante la loro deposizione; questo allo scopo di valutare come le diverse condizioni climatiche indotte siano state registrate dai depositi evaporitici. In particolare, sono stati indagati in dettaglio i cicli 1°, 4°, 6°, 9° ed 11°, dai quali sono stati prelevati numerosi campioni caratteristici delle principali facies deposizionali, per le analisi di geochimica isotopica dello stronzio.

Gli affioramenti PLG della Spagna sud-orientale sono stati indagati nel corso di tre campagne geologiche svolte durante i mesi di maggio 2015 e febbraio e maggio 2016. Per quanto riguarda la successione evaporitica del bacino di Bajo Segura (Formazione di San Miguel), sono state indagate due sezioni: Benejuzar (38°03'44''N, 0°49'14''W; Fig. 29A) e San Miguel de Salinas (37°58'17''N, 0°47'14''W; Fig. 29B). La successione di gessi primari inferiori (Formazione di Yesares) studiata nel bacino di Almeria-Nijar è esposta all'interno di una cava di gesso, nota con il nome di El Cigarron I, situata a circa 10 km dalla città di Almeria (36°54'10''N; 2°18'19''W; Fig. 29C). La cava risulta attiva dal 1998 ed i lavori di estrazione sono gestiti dall'impresa Placo (Saint Gobain). Questo affioramento è stato indagato per la prima volta in merito a questo progetto di dottorato. Sono stati prelevati numerosi campioni relativi alle varie facies deposizionali primarie sia per l'indagine geochimico isotopica, sia per quanto riguarda l'identificazione e lo studio di ciclicità lito-sedimentologiche ad altissima frequenza.

Per il bacino della Vena del Gesso (VDG), sono stati indagati dal punto di vista del proxy isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 99 campioni, che hanno permesso di ottenere i profili geochimici dei cinque cicli presi in considerazione, indagati con una differente frequenza di campionamento. In particolare, per i cicli 4°,

6°, 9° ed 11° sono stati prelevati campioni ad intervalli regolari di circa 1.5 metri, ricoprendo tutto lo spessore del ciclo. Il primo ciclo PLG è stato invece indagato con una frequenza di campionamento decimetrica (un campione ogni 20-30 centimetri per tutto lo spessore del ciclo).

Per quanto riguarda gli altri bacini spagnoli (Almeria-Nijar, Bajo Segura) i campioni studiati sono 30 (Appendice B, paragrafo 2). Una buona parte (18) provengono da una campionatura di grande dettaglio di un singolo cristallo di selenite palmata (un campione per banda di accrescimento). Gli altri sono stati analizzati allo scopo di caratterizzare geochimicamente ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) gli affioramenti studiati (uno/due campioni per ciclo di gesso).



Figura 26 – Parte basale della sezione PLG di Monticino, situata nei pressi di Brisighella (RA).



Figura 27 – Cava di Monte Tondo(Riolo Terme, RA). Veduta panoramica del fronte di cava.



Figura 28 – Cava di Monte Tondo (Riolo Terme, RA).

Per quanto riguarda il riconoscimento e lo studio di ciclicità litologiche a differente scala all'interno dei cristalli di gesso primario e per la determinazione della durata di tempo rappresentata dalla deposizione del gesso, sono stati analizzati dal punto di vista sedimentologico numerosi campioni di cristalli di selenite primaria di differente natura, identificati e raccolti sul campo per la presenza di evidenze di fasi di crescita successive rappresentate da spessori di deposizione di differente entità. I cristalli recuperati per questo scopo provengono da tutte le successioni dei gessi primari inferiori precedentemente descritte.

Le seleniti sono state studiate dal punto di vista macro e microscopico ed è stata effettuata una documentazione dettagliata degli spessori delle fasi di crescita attraverso misurazioni dirette ed analisi di immagine attraverso software come *J-MicroVision 1.2.7* ed *Adobe Illustrator CS6*, in modo da ottenere un denso set di dati in funzione dell'analisi spettrale.

Le densità spettrali relative agli spessori misurati sono state ottenute utilizzando il software *Analyseries 2.0* (Paillard et al., 1996), incrociando i dati con la curva di insolazione a 65°N (Laskar et al., 2004) utilizzando il metodo *Blackman-Turkey*.

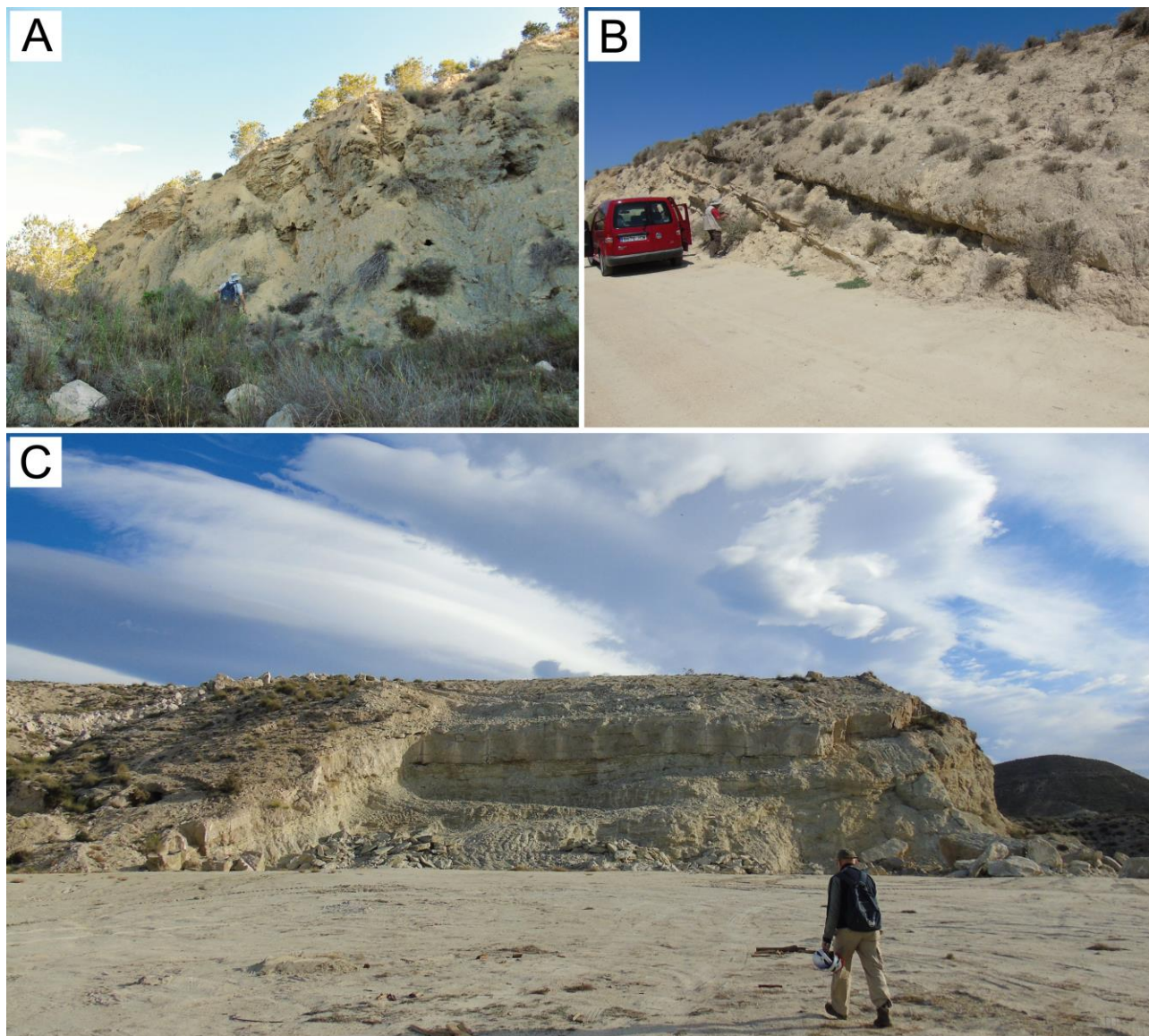


Figura 29 – Successioni PLG della Spagna sud-orientale. A – Benejuzar; B – San Miguel de Salinas (bacino di Bajo Segura); C – Cava El Cigarron I (bacino di Almeria-Nijar).

5.6. Risultati

I risultati delle analisi geochimico-isotopiche sono riportati in Tabella 2 (Appendice C), insieme alle informazioni relative ai campioni indagati. Le età dei singoli campioni sono basate sul *tuning* astronomico proposto da Lugli et al. (2010) per la successione PLG. L'incertezza interna per quanto riguarda i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è indicata come doppio errore standard assoluto (2 S.E.).

5.6.1. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il bacino della Vena del Gesso

Il 1° ciclo presenta uno spessore di circa 4 metri ed è costituito interamente da palizzate di cristalli di selenite gigante, che raggiungono in alcuni casi i 2.5 metri di spessore. Sono stati considerati due cristalli adiacenti, che insieme ricoprono l'intero spessore del ciclo, il quale in questo modo è stato indagato con una frequenza di campionamento molto elevata. I 17 valori isotopici ricadono all'interno della curva oceanica globale relativa all'intervallo di tempo rappresentato da questo ciclo. Solo un valore, quello relativo al campione stratigraficamente più in alto, risulta decisamente distante da

questo range isotopico. Sono apprezzabili almeno tre eventi di diminuzione e risalita del segnale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, che sembrano mostrare una cadenza regolare lungo l'intervallo indagato (Fig. 30).

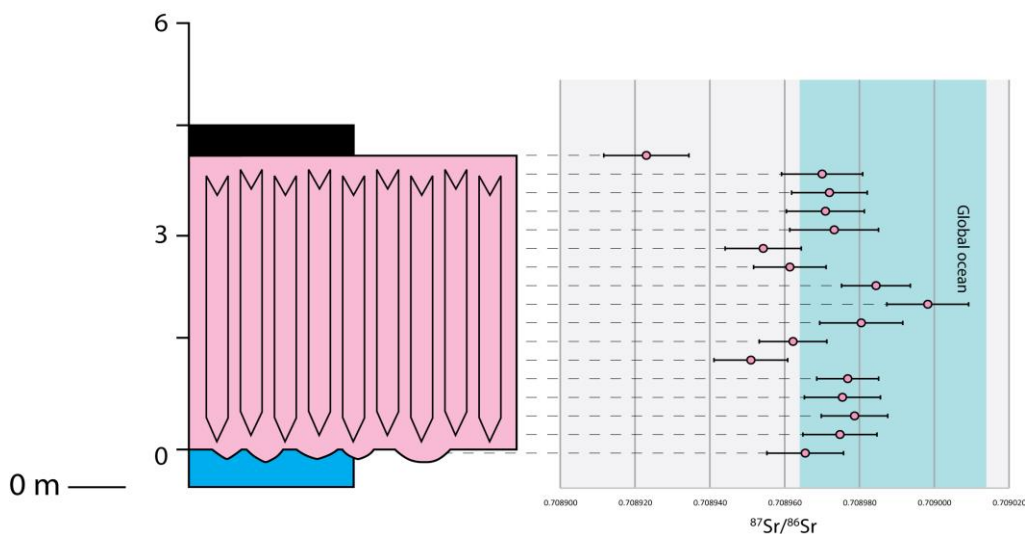


Figura 30 – Profilo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 1° ciclo PLG della sezione di Monticino (le quote più a sinistra sono riferite allo spessore totale della successione PLG nel bacino della Vena del Gesso).

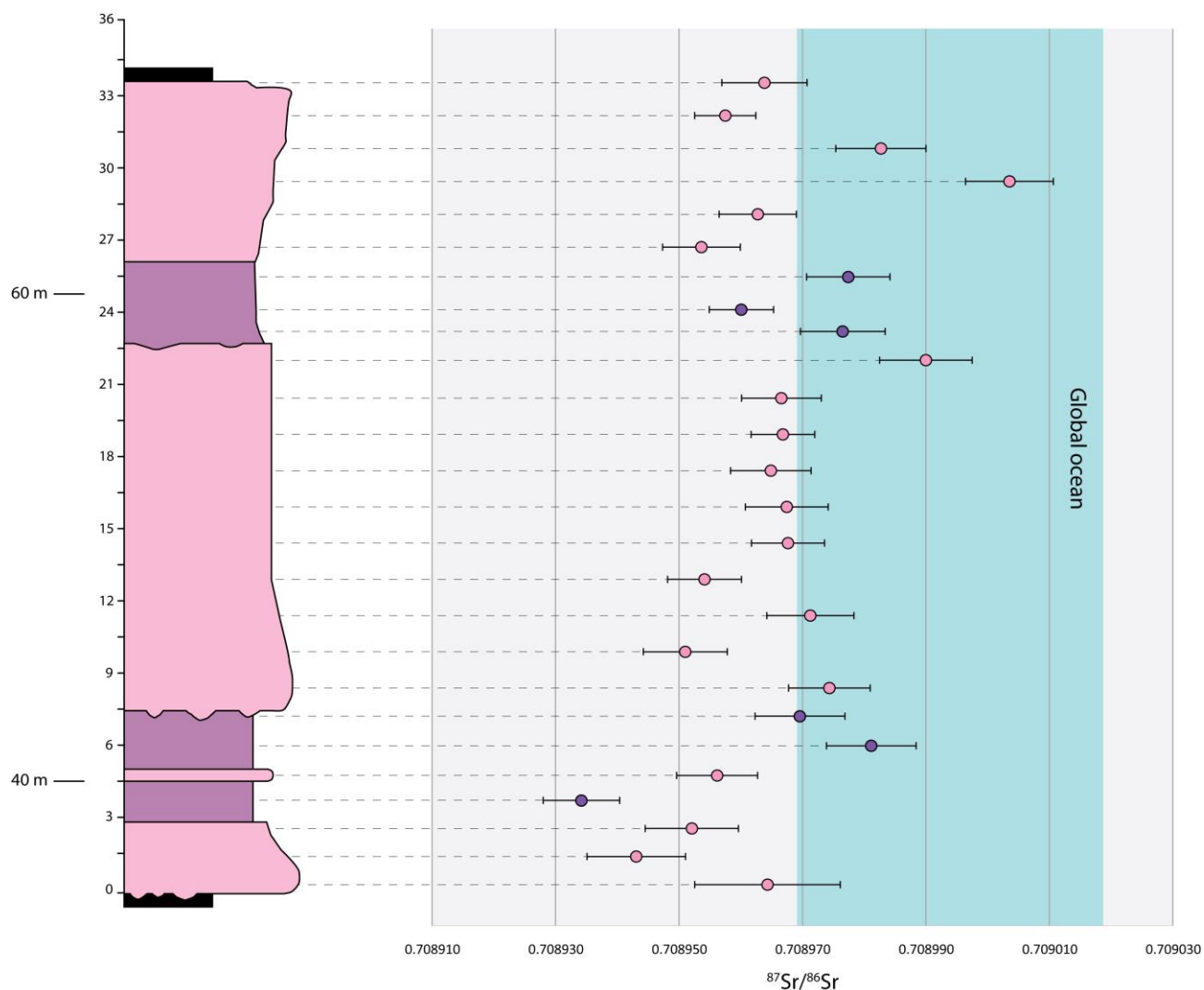


Figura 31 – Profilo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 4° ciclo PLG della sezione di Monte Tondo (le quote più a sinistra sono riferite allo spessore totale della successione PLG nel bacino della Vena del Gesso).

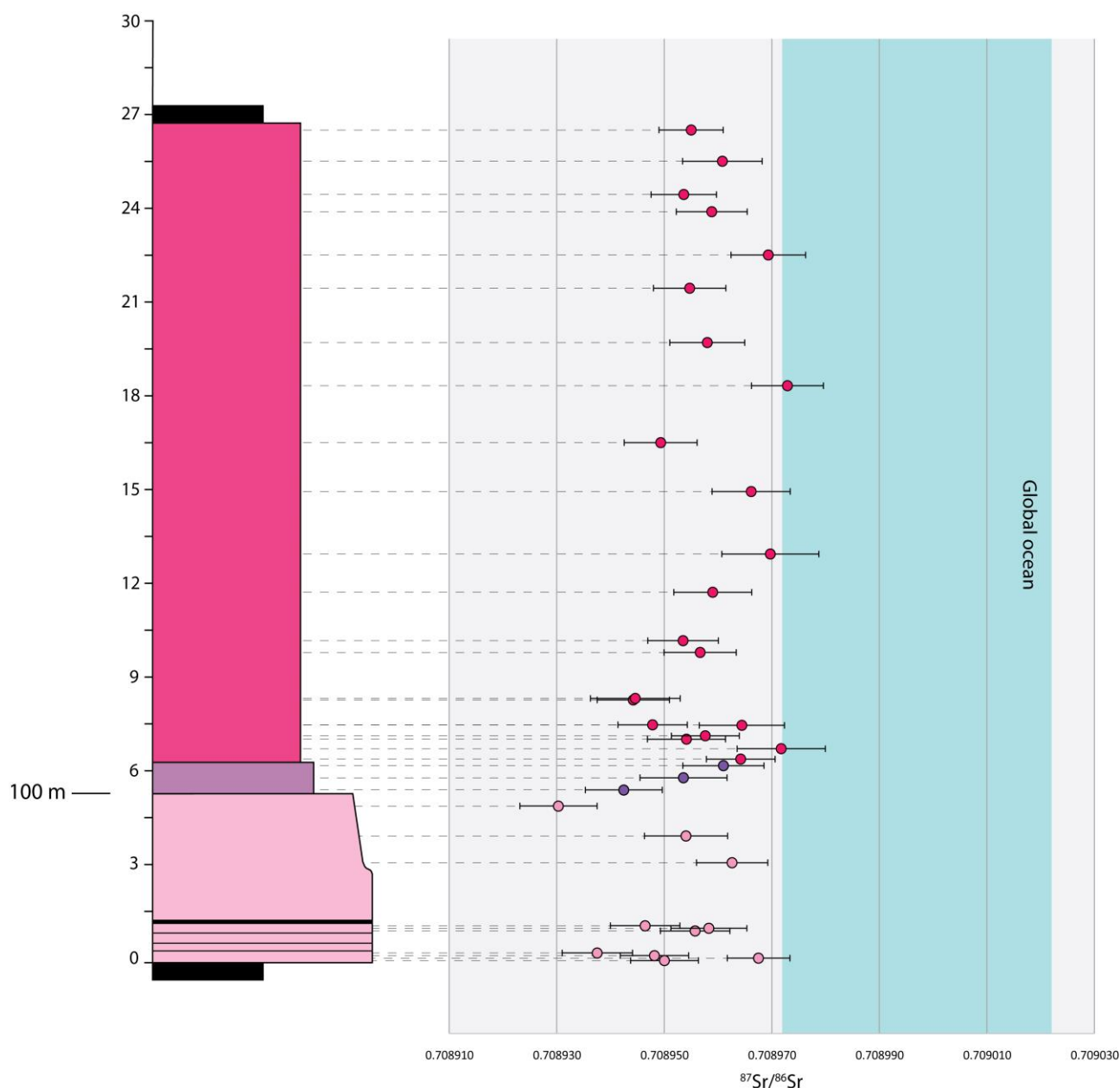


Figura 32 – Profilo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 6° ciclo PLG della sezione di Monte Tondo (le quote più a sinistra sono riferite allo spessore totale della successione PLG nel bacino della Vena del Gesso).

Il 4° ciclo è spesso 34 metri, ed è piuttosto omogeneo dal punto di vista sedimentologico. Esso è infatti costituito per la maggior parte da selenite massiva, con una progressiva diminuzione della taglia cristallina dopo i primi metri. Sono presenti due orizzonti a selenite bandata tra 3 e 7.5 metri e tra 22.5 e 25.5 metri. I 26 campioni analizzati presentano valori isotopici poco al di sotto o all'interno della curva oceanica globale e ricadono tutti nel *range* isotopico relativo ai PLG per questa fase MSC (Roveri et al., 2014b). È visibile un trend in leggero aumento verso la parte alta del ciclo, caratterizzato da fluttuazioni a scala minore (Fig. 31).

Il 6° ciclo presenta uno spessore di 27 metri. Esso è caratterizzato nella porzione basale dalla facies a selenite massiva, seguita da un sottile livello di selenite bandata di circa 1.5 metri. Il resto del ciclo è interamente costituito da selenite ramificata. I 35 valori isotopici, compresi all'intero del *range* isotopico relativo ai PLG del primo stadio MSC, risultano per la maggior parte inferiori al valore oceanico. Anche in questo caso il trend generale risulta in incremento, con valori che tendono al *range*

isotopico oceanico, senza però sconfinarvi in modo netto. È apprezzabile un deciso spostamento verso valori più bassi in corrispondenza del passaggio di facies massiva-bandata. Come nel ciclo precedente, anche in questo caso sono visibili delle oscillazioni alla scala sub-precessionale (Fig. 32).

I cicli 9° ed 11° sono molto meno sviluppati dei precedenti, ed in entrambi i casi non raggiungono gli 8 metri di spessore. I due cicli sono caratterizzati da una porzione basale di selenite massiva di circa 3 metri, da un livello di selenite bandata di poco inferiore ai 2 metri e da selenite ramificata per il resto del ciclo. I valori isotopici, 10 ed 11 per quanto riguarda 9° e 11° ciclo rispettivamente, risultano sempre inferiori al *range* oceanico globale e mostrano un andamento generale molto simile in entrambi i cicli. È apprezzabile un trend in aumento, con i valori inferiori distribuiti all'inizio del ciclo, i quali aumentano via via verso l'alto, non raggiungendo mai la curva oceanica (Fig. 33, 34).

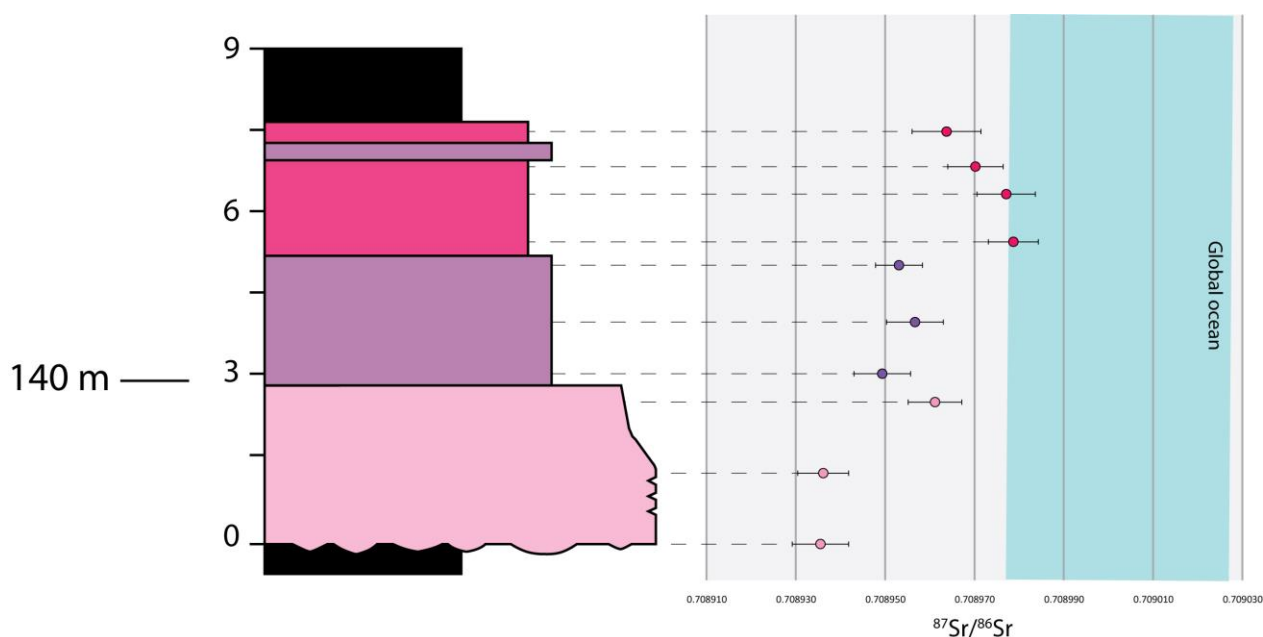


Figura 33 – Profilo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 9° ciclo PLG della sezione di Monte Tondo (le quote più a sinistra sono riferite allo spessore totale della successione PLG nel bacino della Vena del Gesso).

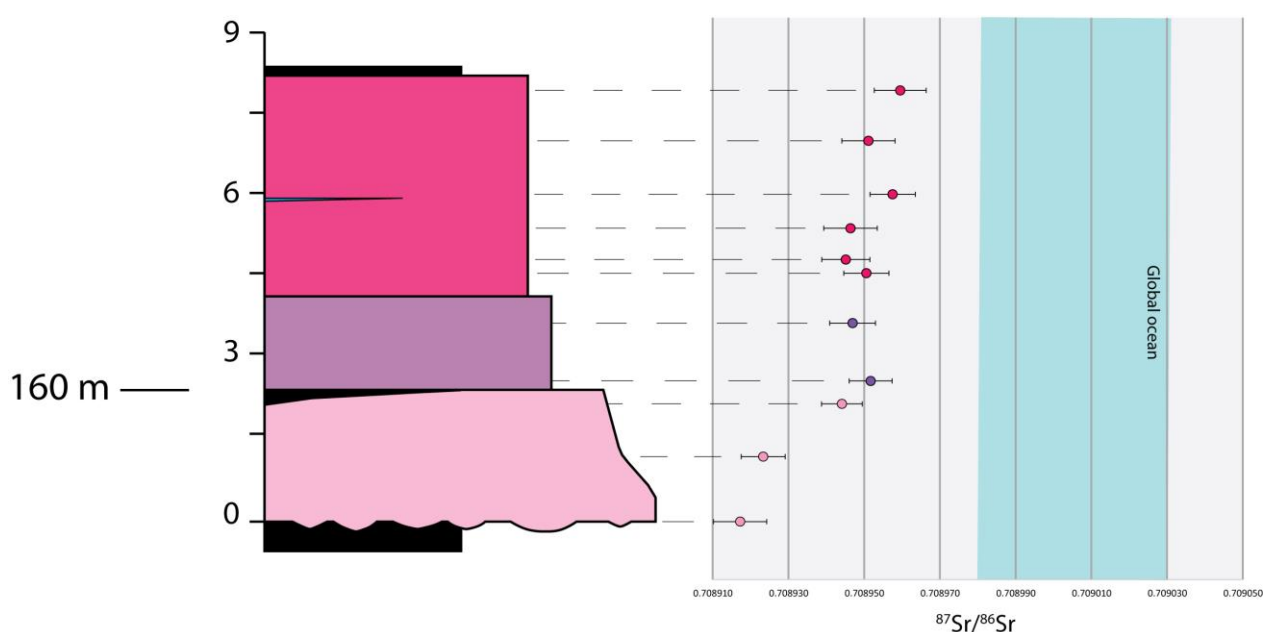


Figura 34 – Profilo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per l'11° ciclo PLG della sezione di Monte Tondo (le quote più a sinistra sono riferite allo spessore totale della successione PLG nel bacino della Vena del Gesso).

5.6.2. Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per i bacini di Bajo Segura e Almeria-Nijar

La successione evaporitica di Benejuzar è costituita da tre banconi di gesso, intercalati ad intervalli pelitici, per uno spessore totale di circa 25 metri. I livelli gessosi sono caratterizzati dalla presenza di selenite massiva, comprendente cristalli a sciabola alla base, selenite palmata e cristalli telescopici nella parte alta. Il primo ciclo locale presenta al tetto un livello di selenite ramificata. La sezione di San Miguel de Salinas, di spessore simile alla precedente, è invece costituita da due banconi di gesso meno sviluppati, caratterizzati dalla facies massiva, con la presenza di cristalli a sciabola e seleniti palmate, anche in questo caso intervallati da orizzonti pelitici (Fig. 35).

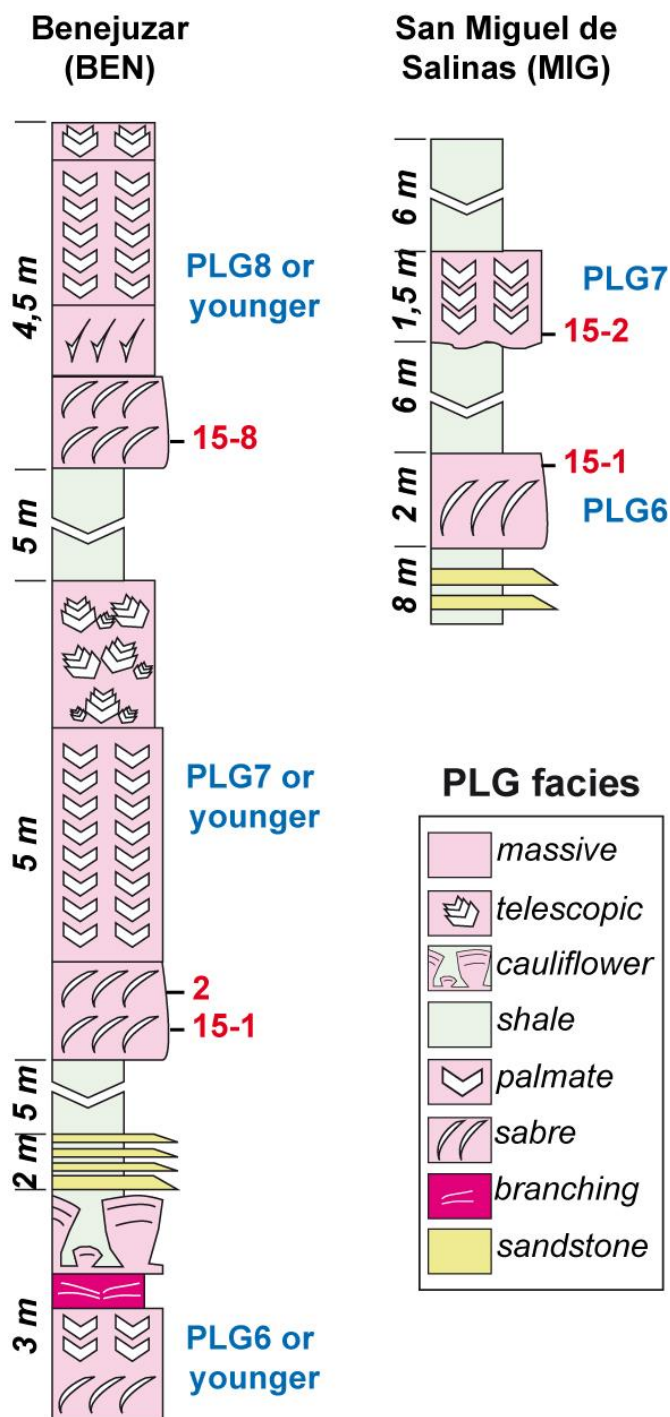


Figura 35 – Colonnine stratigrafiche delle sezioni di Benejuzar e San Miguel de Salinas (bacino di Bajo Segura) con indicate le posizioni dei campioni utilizzati per le analisi geochemiche.

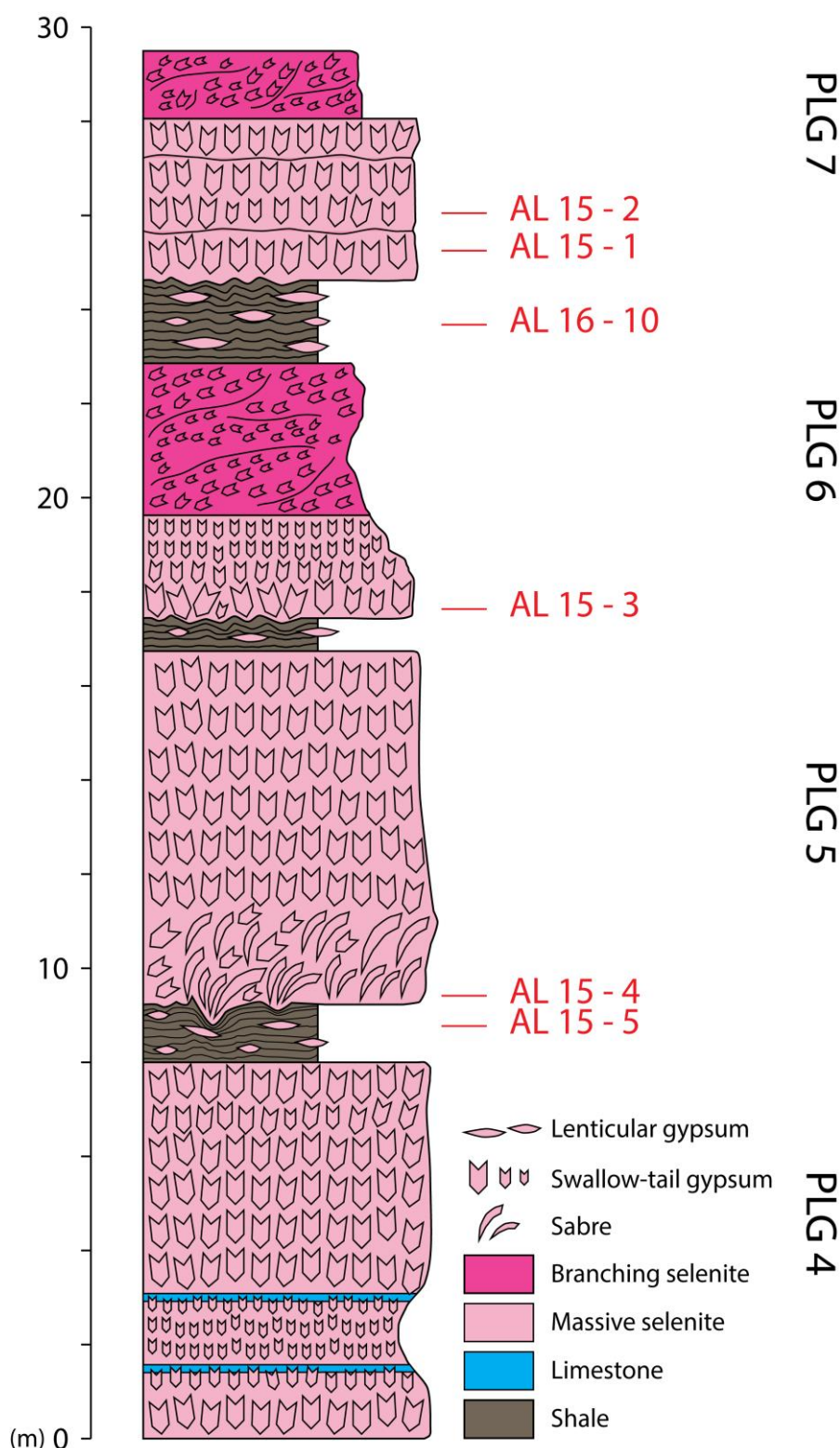


Figura 36 – Colonnina stratigrafica della sezione El Cigarron I (Bacino di Almeria-Nijar), con indicate le posizioni dei campioni utilizzati per le analisi geochemiche.

La sezione della cava El Cigarron I è costituita da quattro cicli di gesso, intervallati da orizzonti pelitici composti da alternanze marnose e carbonatiche, per uno spessore complessivo di 30 metri (Fig. 36). Il primo banco locale risulta interamente costituito dalla facies a selenite massiva. All'interno di questo banco sono presenti due livelli di carbonato misti a gesso finissimo, separati tra loro da un orizzonte di gesso massivo, formato da cristalli di dimensioni minori rispetto al resto del

ciclo. Alla base del bancone successivo, anch'esso interamente costituito da facies massiva, sono presenti cristalli non geminati a sciabola di dimensioni anche decimetriche, i quali affondano nella pelite sottostante formando delle strutture da carico (coni di nucleazione) anche molto sviluppate (Lugli et al., 2010). Queste strutture sono presenti alla base di tutti i cicli della successione indagata. Il bancone successivo è costituito da selenite massiva nella porzione basale e da selenite ramificata, con cristalli sub-centimetrici orientati secondo direzioni preferenziali. L'ultimo ciclo affiorante è caratterizzato alla base da cristalli di selenite massiva ed al tetto nuovamente dalla facies ramificata. All'interno di questo ciclo sono localmente presenti superfici di dissoluzione. La facies massiva in tutti i banconi presenta un trend *fining-upward*, con diminuzione della taglia cristallina verso il tetto del ciclo. All'interno degli orizzonti marnosi è frequente la presenza di cristalli di gesso secondario, associabili alla facies a selenite *displacive* (EF-6; Lugli et al., 2010).

I valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ottenuti dai campioni prelevati dai tre affioramenti spagnoli ricadono tutti all'interno del *range* isotopico relativo all'unità PLG (Roveri et al., 2014b), con valori compresi o leggermente al di sotto del *range* oceanico globale per il primo stadio della crisi di salinità. Per quanto riguarda il profilo geochemico isotopico dello Sr eseguito per un singolo cristallo di selenite palmata, i valori ottenuti per 18 bande di accrescimento consecutive ricadono leggermente al di sotto del *range* oceanico globale caratteristico del primo stadio della crisi, mostrando oscillazioni periodiche del segnale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, che si mantengono sempre all'interno del *range* isotopico relativo all'unità PLG.

5.7. Discussione

5.7.1. Evoluzione paleoidrologica del bacino della Vena del Gesso

I nuovi dati di geochemica isotopica dello Sr hanno permesso di incrementare notevolmente il dataset relativo all'unità PLG per quanto riguarda il bacino della Vena del Gesso, area estremamente importante per lo studio delle dinamiche che interessarono il Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano. Questi dati hanno permesso di interpretare le variazioni del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 1°, 4°, 6°, 9° e 11° ciclo della successione PLG, scelti in base alla loro calibrazione rispetto alla curva di eccentricità orbitale. Questa scelta è stata dettata dal fatto che questi cicli si depositarono in corrispondenza dei periodi chiave in termini di influenza delle ciclicità milankoviane sulle condizioni climatiche terrestri (massimi e minimi di eccentricità orbitale, con periodicità di 100 ka), ovvero momenti durante i quali l'estremizzazione della stagionalità, intesa come abbondanza/scarsità di precipitazioni e livello di aridità durante estate e inverno, risultava ai minimi e massimi livelli.

Nel caso di contesti locali ed isolati, come bacini marginali semi chiusi caratterizzati da ridotti scambi con la massa d'acqua oceanica, il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è uno strumento molto sensibile al fine di descrivere la struttura idrologica di questi corpi idrici. Il *runoff* continentale, inteso principalmente come apporti fluviali, gioca un ruolo fondamentale nell'evoluzione della firma isotopica dello stronzio in piccoli corpi idrici, contribuendo ad abbassare il valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Flecker e Ellam., 2006; Roveri et al., 2014b).

I nuovi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, che ricoprono un periodo di circa 210 ka, mostrano un andamento particolare, caratterizzato da un'evoluzione che registra nel tempo un progressivo distacco dalla curva oceanica globale (Fig. 37A). Questo andamento testimonia una peculiare evoluzione idrologica del

bacino, con valori che risultano sempre meno in linea con il segnale geochemico oceanico, a favore di una firma isotopica dello Sr chiaramente influenzata da apporti di origine continentale. Gli step cruciali di abbassamento del segnale, coincidono con i principali minimi di eccentricità orbitale (corrispondenti al 6° ed 11° ciclo), confermando una chiara influenza delle ciclicità milankoviane sull'evoluzione delle caratteristiche fisico-chimiche del bacino. Valutando i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medi per ogni ciclo, risultano molto chiare le variazioni geochemiche progressive tra il 4° ed il 6° ciclo, così come tra 9° ed 11°, mentre tra 6° e 9° non è così evidente una variazione nei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, che presentano un valore medio complessivo molto simile (Fig. 37B). L'influenza della variazione dell'eccentricità dell'orbita sul clima terrestre produce chiaramente conseguenze di minor aridità nei periodi di minimo, che corrispondono ai momenti di maggior deriva del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rispetto al segnale oceanico. Il valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ si abbassa in modo sempre maggiore e non riesce più ad equilibrarsi con i valori oceanici per una progressiva diminuzione dell'affluenza di acque atlantiche. L'evoluzione di questa firma geochemica caratteristica risulta particolarmente evidente a partire dal 6° ciclo, che corrisponde ad un importante minimo di eccentricità orbitale e che coincide inoltre con la prima comparsa della selenite ramificata (EF-5), la quale testimonia un'importante modificazione delle condizioni idrologiche alla scala del Mediterraneo, con la deposizione del gesso che diviene influenzata da correnti (Lugli et al., 2010). I valori provenienti dal 1° e 4° ciclo sconfinano ancora nell'intervallo di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oceanico, mentre questo accade sempre meno nei successivi cicli indagati, che mostrano una differenziazione geochemica via via sempre più evidente. I dati geochemici evidenziano quindi un'importante variazione del budget idrologico di quest'area, suggerendo un'evoluzione paleoceanografica indirizzata verso un progressivo isolamento del bacino ed una riduzione del volume idrologico, che sviluppa nel tempo una firma geochemica propria, svincolata dal tipico valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oceanico di quel periodo. Questo isolamento progressivo è espresso dalla riduzione dell'influenza delle acque oceaniche sulla geochemica del bacino, il quale mostra una contaminazione via via più percepibile ad opera degli input continentali, particolarmente evidente durante i minimi di eccentricità che causarono le condizioni di maggiore umidità. Questa interpretazione concorda con il generale shallowing-upward trend suggerito dallo stacking pattern e dalle associazioni di facies della successione PLG (Roveri et al., 2008a, c, Lugli et al., 2010).

Alla scala del singolo banco di gesso, i profili geochemici dei cicli investigati mostrano un trend generale molto simile.

Escludendo il 1° PLG, il quale presenta valori per la maggior parte contenuti all'interno del *range* oceanico globale, per i cicli 4°, 6°, 9°, ed 11° si nota un generale incremento del segnale isotopico a partire dalla base del ciclo, con valori che inizialmente risultano sempre inferiori a quelli oceanici e successivamente tendono alla curva globale, sconfinando in questo *range* nel caso del 4° e 6° ciclo (Fig. 31, 32, 33, 34). Questo suggerisce che la precipitazione del gesso all'inizio del ciclo di evaporazione avvenisse da un corpo idrico influenzato da apporti di acque dolci da *runoff* continentale, abbondanti durante la fase umida del ciclo precessionale, durante la quale si verificava la deposizione degli intervalli pelitici (EF1). I primi metri di selenite massiva si formarono quindi in seguito alla saturazione progressiva di acque marine fortemente influenzate da apporti di Sr di origine continentale, caratterizzate da una firma geochemica differente da quella oceanica. Proseguendo verso il massimo precessionale, questi apporti diminuiscono e la loro influenza risulta sempre meno evidente, con segnali isotopici in aumento che confermano un progressivo inaridimento delle condizioni climatiche ed un'afferenza sempre maggiore delle acque del bacino alla firma oceanica.

Questo trend risulta via via più apprezzabile man mano che ci si allontana dall'onset della crisi (Fig. 37A, B).

Discorso a parte va riservato al 1° ciclo PLG. Esso si depositò all'inizio della crisi di salinità e presenta valori ancora chiaramente oceanici per tutta la durata del ciclo (Fig. 30). Le caratteristiche geochemiche del bacino durante la deposizione del primo ciclo dovevano essere ancora molto simili a quelle dell'oceano globale ed il volume d'acqua marina ancora elevato.

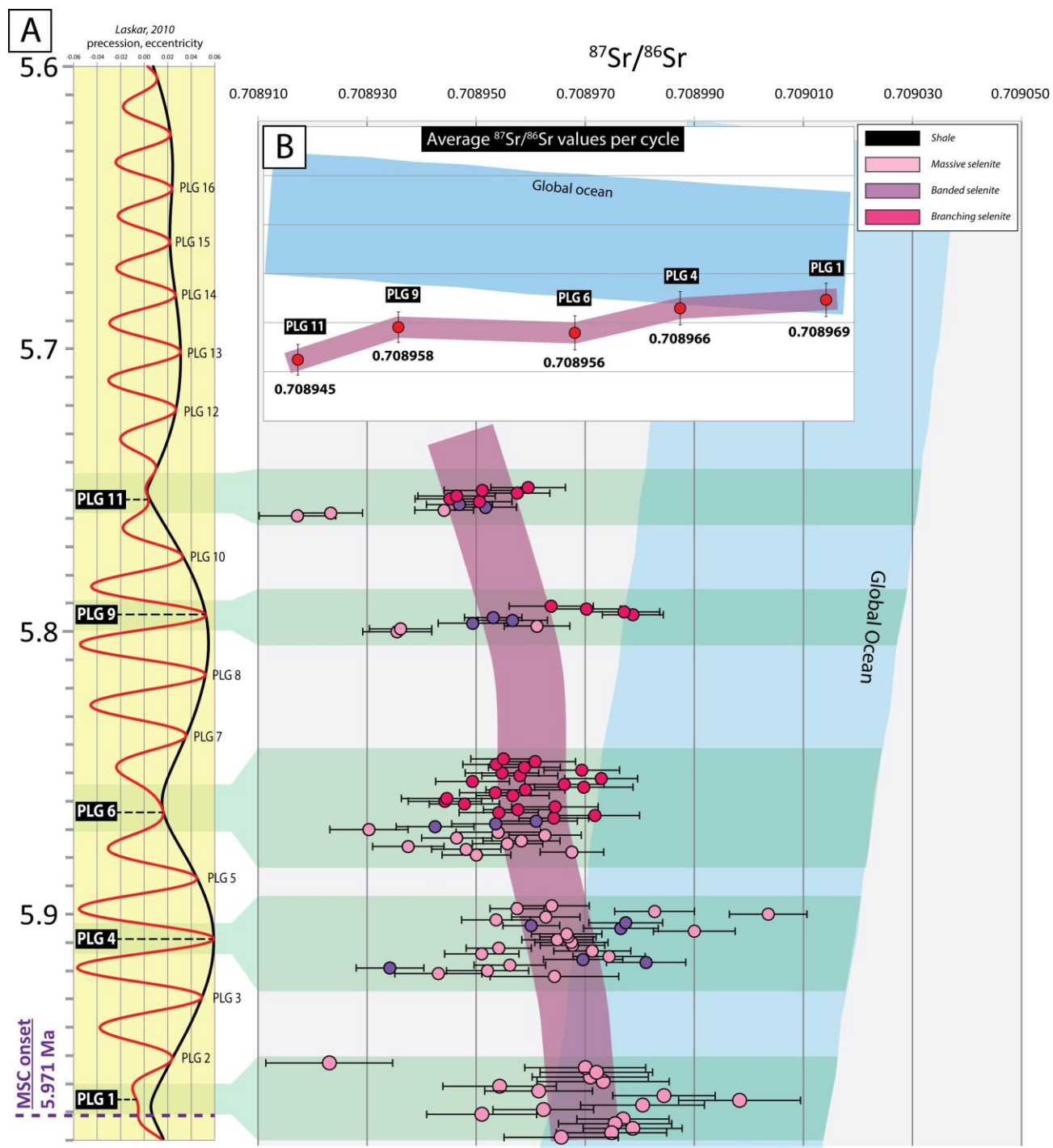


Figura 37 – A) Curva di evoluzione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per la successione PLG del bacino della Vena del Gesso, calibrata con le curve astronomiche di precessione ed eccentricità orbitale. B) Andamento della curva considerando i valori isotopici medi per ciascuno dei cinque cicli indagati.

Passando ad un grado di dettaglio ancora maggiore, i dati mostrano evidenti oscillazioni cicliche all'interno del singolo ciclo precessionale con fluttuazioni del segnale isotopico che risultano molto evidenti nei profili del 4° e 6° ciclo (Fig. 38). Questo è probabilmente dovuto al fatto che questi cicli presentano uno spessore circa quattro volte superiore rispetto agli altri due. Per questo motivo, a parità di frequenza di campionamento (circa un campione ogni metro e mezzo), le oscillazioni vengono meglio registrate nei cicli più spessi, caratterizzati da un tasso di deposizione più elevato, dove cioè la fase arida del ciclo è espressa da spessori maggiori di gesso. Queste oscillazioni risultano ancora più evidenti nel caso del 1° ciclo PLG, il quale è stato indagato con la frequenza di campionamento più elevata (un campione ogni 20-30 cm). La comprensione del significato ciclico di queste oscillazioni risulta complicata a causa della non chiara durata temporale degli intervalli gessosi. L'alternanza gesso-pelite costituisce l'espressione litologica di un singolo ciclo precessionale (circa 21 ka), il cui picco di massimo precessionale viene fatto coincidere con il cambio di facies *banded-branching selenite*, permettendo la correlazione astrocronologica di tutte le successioni PLG del Mediterraneo (Lugli et al., 2010, Manzi et al., 2013). Non si conosce però quale sia, in termini di tempo, la porzione dell'intervallo precessionale corrispondente alla deposizione del gesso. Solo attraverso l'associazione di una chiara durata temporale ai singoli banconi di gesso, o meglio ancora, alle singole facies deposizionali, può essere possibile interpretare queste oscillazioni geochemiche in termini di risposta a variazioni climatiche ad altissima frequenza temporale.

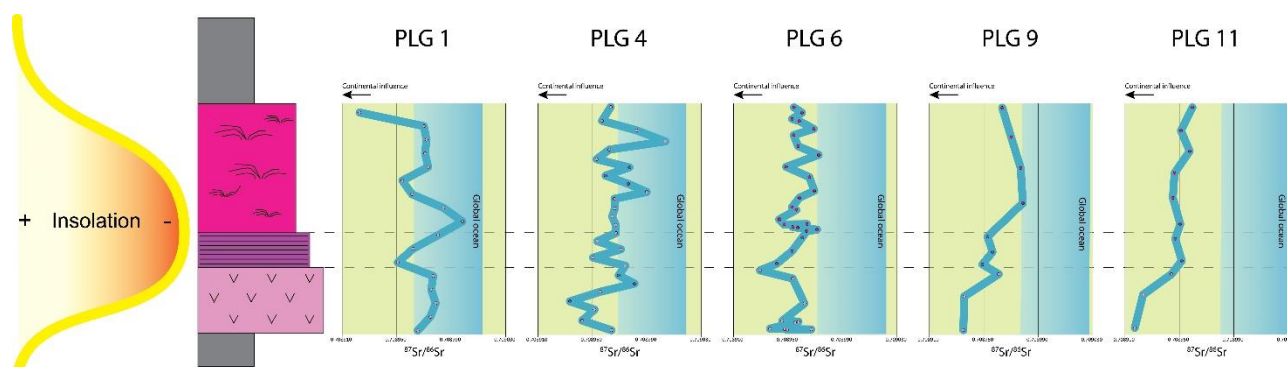


Figura 38 - Oscillazioni geochemiche alla scala sub-precessionale per i cinque cicli PLG del bacino della Vena del Gesso indagati.

Si è cercato di migliorare le conoscenze riguardo a questa tematica, indagando i gessi primari inferiori dal punto di vista dell'individuazione e interpretazioni di fasi di crescita discreta all'interno di un singolo cristallo, in modo da porre dei vincoli più precisi all'espressione temporale di un bancone di gesso (paragrafo 6.7.3).

5.7.2. Altre successioni PLG indagate

I depositi di gesso primario depositatisi durante le differenti fasi della crisi di salinità del Messiniano sono caratterizzate da campi isotopici ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) caratteristici, ben distinguibili e non sovrapponibili, sviluppatasi in seguito ad un progressivo isolamento dell'intero bacino del Mediterraneo rispetto all'Atlantico e dell'influenza crescente dei fiumi europei e nord africani e della Paratetide durante il progredire della crisi di salinità (Roveri et al., 2014a, b; 2016). Per questo motivo il proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ acquisisce un'ulteriore potenzialità se applicato a questi depositi, fornendo un prezioso supporto alle correlazioni di tipo stratigrafico.

Per quanto riguarda le successioni indagate nei bacini di Almeria-Nijar e Bajo Segura, le caratteristiche sedimentologiche hanno consentito di confermare l'appartenenza di queste evaporiti all'unità dei gessi primari inferiori, in quanto queste successioni presentano le facies deposizionali tipiche dell'unità PLG (Lugli et al., 2010). Il riconoscimento della facies a selenite ramificata ha permesso di calibrare cronostatigraficamente i cicli di gesso delle sezioni studiate, attribuendogli una numerazione precisa in riferimento alla successione completa, che conta al massimo 16 cicli. In particolare, la presenza di questo importante marker stratigrafico ha permesso di attribuire ai tre banconi di gesso della sezione di Benejuzar un'età uguale o più recente al sesto ciclo PLG (Fig. 35). Inoltre, per quanto riguarda la sezione El Cigarron I del bacino di Almeria-Nijar, la comparsa della selenite ramificata a partire dal quarto ciclo locale, ha permesso di correlare i quattro banconi affioranti con i cicli 4°, 5°, 6° e 7° dell'unità PLG (Fig. 36).

L'indagine geochimica, che ha permesso di ottenere valori isotopici coincidenti con il *range* isotopico dello $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ della prima fase della MSC (Roveri et al., 2014b) ha consentito di supportare in modo solido questa ipotesi per tutte e tre le successioni indagate. L'ottenimento di circa 30 nuovi dati isotopici ha permesso non solo di confermare l'appartenenza di queste evaporiti all'unità PLG, ma anche di ampliare notevolmente il database di questo proxy isotopico per il tardo Miocene, garantendo una sempre più precisa ricostruzione della curva di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativa al Mediterraneo durante la crisi di salinità. I risultati ottenuti mostrano valori molto simili per le differenti aree del Mediterraneo indagate, suggerendo una simile evoluzione generale delle caratteristiche geochimiche del Mediterraneo durante il primo stadio della MSC.

5.7.3. Ciclicità litologica e geochimica di tipo sub-milankoviano all'interno dei PLG

Sono state documentate e studiate differenti evidenze di ciclicità alla piccola scala riscontrate in varie tipologie di cristalli di selenite primaria appartenenti all'unità PLG. I principali affioramenti nei pressi dei quali sono stati rinvenuti e prelevati campioni adatti a studi di questo tipo sono Monticino (bacino della Vena del Gesso, Appennino settentrionale), Benejuzar e San Miguel de Salinas (bacino di Bajo Segura, Spagna sud-orientale). In particolare, nel caso di cristalli di selenite palmata provenienti dall'areale spagnolo, questa ciclicità litologica è espressa da bande di crescita discreta, da sub-centimetriche a qualche centimetro di spessore, intervallate da sottilissimi veli di carbonato (Fig. 39). Questa ciclicità rappresenta l'alternanza tra momenti favorevoli alla precipitazione del solfato di calcio in ambiente saturo ed episodi di diluizione della salamoia e di deposizione di carbonato, con però l'assenza di evidenti segni di dissoluzione del gesso precedentemente deposto. Per quanto riguarda il bacino della Vena del Gesso, data l'assenza di cristalli di selenite palmata, sono stati indagati altri esempi di selenite primaria caratterizzati da caratteristiche sedimentologiche tali da poter supportare la presenza di ciclicità litologiche alla scala sub-milankoviana. In particolare, all'interno dei cristalli geminati a coda di rondine della facies massiva è stato possibile individuare chiare evidenze di ciclicità deposizionale alla scala millimetrica, mostrate da livelli bipartiti distinguibili grazie alla differente abbondanza di inclusioni solide, costituite per lo più da sedimento argilloso e carbonatico finissimo e microrganismi filamentosi. Queste variazioni creano bande caratterizzate da abbondante contenuto detritico e biologico che si alternano ad altre caratterizzate da scarsità o totale assenza di inclusioni. Queste coppie di crescita, che mostrano spessori nell'ordine di 3-4 millimetri, si ripetono ciclicamente, testimoniando come la colonna d'acqua fosse periodicamente interessata da maggior materiale in sospensione, che veniva intrappolato durante la crescita continua

del gesso, permettendo di rilevare una discreta ciclicità deposizionale (Fig. 40A, B). Il caso più interessante è però rappresentato dai enormi cristalli non geminati di selenite gigante provenienti dal 1° ciclo PLG affiorante all'interno della cava di Monticino. Questi cristalli, che possono raggiungere dimensioni veramente eccezionali (anche superiori ai 2 metri), presentano variazioni micro-sedimentologiche interpretabili come fasi di crescita successive. Queste sono evidenziate da una chiara bipartizione, costituita da una banda caratterizzata da elevata densità di contenuto microbiologico (batteri filamentosi) e da una lamina dove il gesso è più puro. I numerosi episodi di crescita individuati presentano uno spessore quasi mai superiore ai due millimetri, con una media di circa 1.4 millimetri (Fig. 40C, D). La durata temporale di questi esempi di ciclicità deposizionali è di difficile definizione, soprattutto per quanto riguarda l'impossibilità di attuare un confronto con moderni ambienti deposizionali analoghi.

Nel caso della ciclicità litologica più evidente, costituita dalla ripetizione di coppie gesso-carbonato all'interno di un singolo cristallo di selenite palmata, l'indagine di due casi in particolare ha prodotto risultati piuttosto interessanti. In particolare è stato effettuato un conteggio delle bande di accrescimento di un cristallo di selenite palmata della lunghezza di 83 centimetri, campionato nei pressi di Benejuzar, per il quale risultano presenti 111 episodi di crescita discreta (Fig. 41A). Nel secondo caso, costituito da un cristallo di selenite palmata di 21 centimetri proveniente dalla sezione di San Miguel de Salinas, le bande di accrescimento conteggiate sono 40. Se immaginiamo il caso ideale di un ciclo di gesso rappresentato da un'unica facies deposizionale, interamente costituito da un cristallo di questo tipo. Considerando uno spessore totale del ciclo di gesso di 5 metri (ovvero lo spessore del bancone dal quale è stato prelevato il cristallo di Benejuzar, attribuendo ad ogni coppia gesso-carbonato un significato temporale della medesima entità e valutando i risultati ottenuti dal conteggio degli stessi (111 episodi di crescita in circa 80 centimetri), operando una semplice proporzione è possibile stabilire che la durata più plausibile per un singolo episodio di crescita sia quella annuale o al massimo di un ordine di grandezza superiore (decennale). Infatti, se la durata di un singolo episodio di crescita fosse maggiore, l'intervallo di gesso rappresenterebbe un tempo superiore alla durata dell'intero ciclo precessionale, fatto non possibile data la calibrazione astrocronologica di un singolo ciclo dell'unità PLG (Lugli et al., 2010, Manzi et al., 2013). Un discorso del tutto simile può essere fatto considerando il secondo cristallo indagato. Alla durata così stimata (qualche centinaio o migliaio di anni), occorre aggiungere l'intervallo di tempo rappresentato dalla deposizione della pelite tra un bancone di gesso e l'altro, rappresentativa dell'emicyclo umido del ciclo precessionale e certamente caratterizzata da un tasso di sedimentazione molto minore rispetto al gesso. La situazione reale risulta però differente, in quanto la facies a selenite palmata non costituisce mai la totalità del ciclo di gesso nei casi indagati, ma è sempre accompagnata da altre facies sedimentologiche, per le quali non è al momento possibile individuare ciclicità sedimentologiche associabili a quelle descritte.

Nel caso dei cristalli di selenite massiva e gigante, la definizione delle fasi di crescita non è tuttavia così chiara come nel caso precedente, poiché esse, oltre a possedere spessori più ridotti (millimetrici o addirittura sub-millimetrici) non sono espresse da chiare variazioni litologiche, ma da differenze dell'abbondanza del contenuto solido all'interno di un singolo cristallo, la cui osservazione non è sempre semplice e non permette di effettuare conteggi precisi del numero di bande e degli spessori relativi come nel caso precedente. Tuttavia, i cristalli di selenite gigante del primo ciclo PLG di Monticino rappresentano il caso più adatto alla definizione della durata temporale espressa dalla

deposizione del gesso, in quanto costituiscono un esempio reale di strato mono-facies. Questo risulta interamente costituito da cristalli che mostrano una deposizione continua, caratterizzata dalla totale assenza di superfici di dissoluzione e che quindi hanno necessariamente registrato, senza lacune, l'intervallo di tempo rappresentato da condizioni paleoambientali tali da permettere la precipitazione del gesso. In particolare, sono stati indagati due cristalli adiacenti di circa 2 metri di lunghezza ognuno, che insieme ricoprono tutto lo spessore del primo ciclo PLG, all'interno dei quali sono state conteggiate circa 3000 fasi di crescita successive. Ipotizzando per queste alternanze bipartite di crescita una durata temporale della medesima entità, e considerando lo spessore del primo ciclo PLG (4 metri nel punto in cui risulta più sviluppato) il significato temporale di ogni singolo episodio di crescita, per i motivi descritti precedentemente, non può che essere annuale, permettendo di ipotizzare una durata relativa all'intervallo gessoso non superiore ai 3000 anni. Le variazioni di abbondanza dei microorganismi filamentosi possono testimoniare episodi stagionali di *bloom* ecologico, supportando ulteriormente l'idea di una durata annuale per queste fasi di crescita.

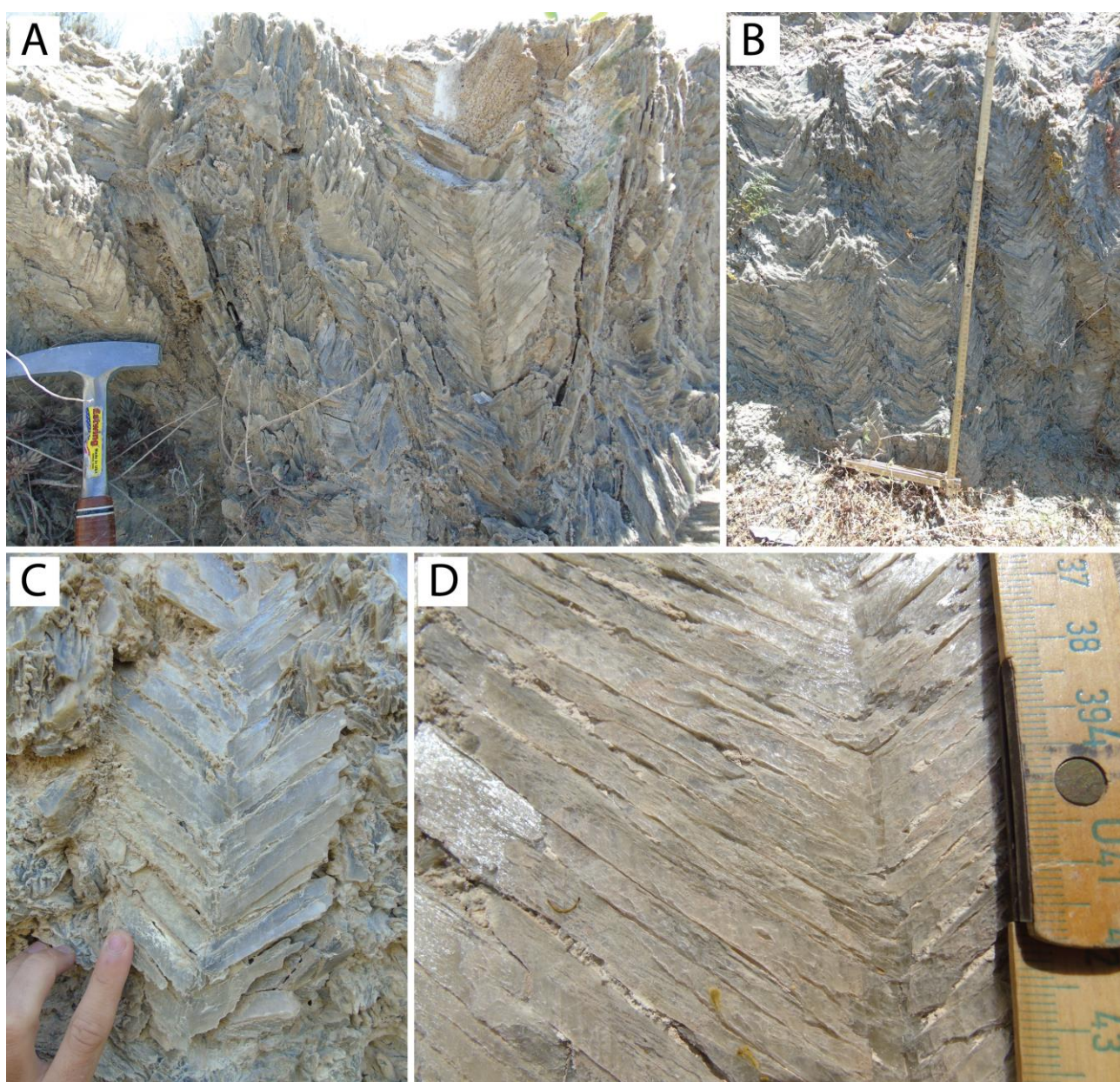


Figura 39 – Ciclicità sedimentologica ad altissima frequenza nei PLG del bacino di Bajo Segura. Vari esempi di cristalli geminati monoclini asimmetrici (selenite palmata) in affioramento presso San Miguel de Salinas (A, B, D) e Benejuzar (C).

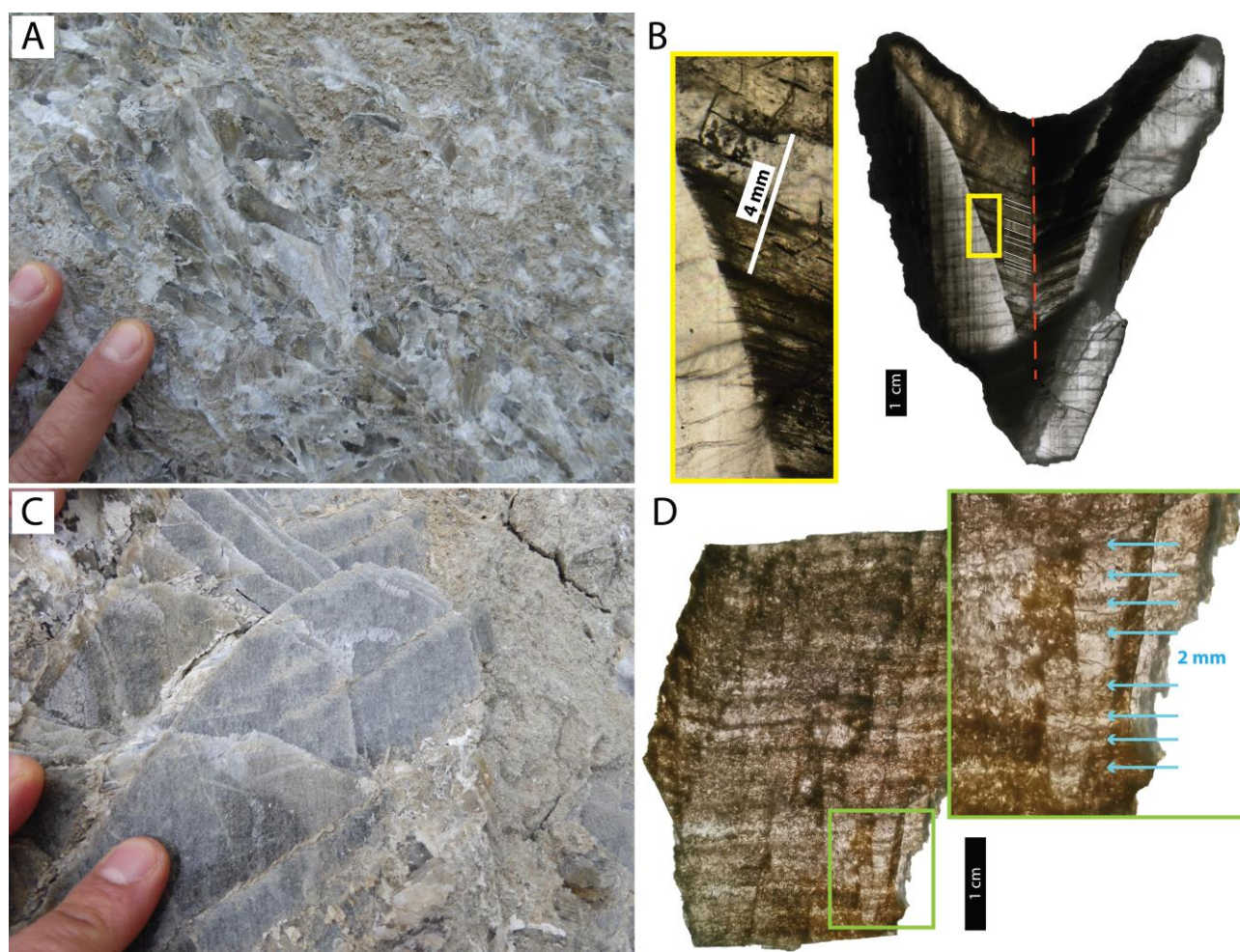


Figura 40 – Ciclicità sedimentologica ad altissima frequenza nei PLG del bacino della Vena del Gesso. Aspetto macroscopico e dettaglio degli intervalli millimetrici di crescita in un cristallo geminato a coda di rondine proveniente dalla sezione di Monte Tondo (A, B) e in un cristallo monoclinico non geminato proveniente dalla sezione di Monticino.

Per quanto riguarda i cristalli di selenite palmata, le 111 bande di crescita conteggiate mostrano spessori molto variabili, i quali sono stati accuratamente misurati. I dati così ottenuti sono stati in seguito sottoposti ad analisi spettrale. Non è stato possibile eseguire la stessa procedura per quanto riguarda i cristalli di Monticino a causa di difficoltà oggettive nel misurare con precisione gli spessori dei livelli di crescita, i quali sono spesso poco riconoscibili a causa dell'abbondanza di inclusioni solide. Le variazioni dello spessore del gesso non sono state attribuite a periodi più prolungati di precipitazione (che implicherebbero la presenza di ciclicità temporali di differente entità) ma sono state relazionate a momenti in cui le condizioni permettevano periodicamente una maggior precipitazione del minerale, grazie a condizioni di aridità maggiore. Assumendo la medesima durata per queste bande di crescita, l'analisi degli spettri di frequenza indica picchi significativi relazionabili a ciclicità climatiche alla scala pluriennale, caratterizzate da periodicità di 3-7 e 23 anni (Fig. 41B). Queste periodicità sono relazionabili in particolare alle ciclicità di ENSO (*El Niño Southern Oscillation*) e 22-HSC (*22 yr Hale solar magnetic cycle*), che influenzano tutt'oggi il clima terrestre in termini di variazioni nella temperatura e circolazione degli oceani, precipitazioni annue, temperatura superficiale terrestre, intensità dei monsoni e tasso di irraggiamento (Manzi et al., 2012). Risultati simili sono stati ottenuti anche per il cristallo proveniente da San Miguel de Salinas, anche se in questo caso il numero delle bande di crescita discreta misurate è minore (40), per uno spessore totale di circa 21 cm, quindi meno significativo dal punto di vista statistico.

Le caratteristiche sedimentologiche e petrografiche e la corrispondenza delle variazioni di spessore con forzanti climatici a periodicità pluriennale supportano quindi l'idea di una durata annuale delle fasi di crescita identificate, con precipitazione di gesso durante la stagione arida, quando la salamoia raggiungeva le condizioni di saturazione. La stagione umida è invece rappresentata dall'assenza di solfato di calcio ed eventualmente dalla presenza di un sottile velo di carbonato.

Questo discorso non può ovviamente essere esteso a tutti i bacini del Mediterraneo, ma vale esclusivamente per un ciclo ideale costituito da esempi di cristalli come quelli indagati, il cui esempio più simile è costituito dal primo ciclo PLG affiorante a Monticino. La grande differenziazione dei bacini deposizionali, le differenti condizioni locali e le caratteristiche sedimentologiche rendono al momento impossibile indicare un valore assoluto ed univoco per la durata deposizionale del gesso all'interno di ogni singolo ciclo PLG, soprattutto poiché alcune facies (come ad esempio la selenite ramificata) non presentano caratteristiche sedimentologiche chiaramente relazionabili a qualche tipo di ciclicità litologica.

Queste considerazioni permettono comunque di ottenere dei vincoli plausibili di durata dell'intervallo del ciclo caratterizzato dalla deposizione del gesso, la quale deve essere sicuramente inferiore alla durata della porzione arida del ciclo precessionale (circa 10 ka), ma che più verosimilmente rappresenterebbe al massimo circa 3000 anni. Valori simili erano stati ipotizzati da Manzi et al., 2009 per la deposizione, durante il terzo stadio della crisi di salinità, dei gessi superiori. Inoltre, attraverso studi di modellizzazione dei dati $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ disponibili per l'unità PLG, Topper et al., 2014 avevano previsto durate relative al ciclo di deposizione evaporitica comprese tra 1000 ed 8000 anni.

Queste indagini sono state accompagnate da analisi di geochimica isotopica dello Sr, ad un grado di dettaglio di campionamento estremamente elevato, volte ad identificare la presenza di eventuali variazioni composizionali della salamoia evaporante comparabili con le ciclicità litologiche identificate. Il profilo isotopico relativo a 18 bande di crescita consecutive di un singolo cristallo di selenite palmata (Fig. 41C), oltre a mostrare un chiaro shift rispetto alla firma geochimica dell'oceano globale, mostra episodici abbassamenti del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, relazionabili ad eventi più intensi di diluizione locale del bacino ad opera di acque di origine continentale. Oscillazioni alla scala sub-milankoviana sono state individuate anche per quanto riguarda il 1°, 4° e 6° ciclo PLG, anche se in questi casi i campioni non corrispondono chiaramente, come nel caso precedente, a successivi eventi discreti di crescita.

L'impossibilità di ottenere un dato di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo alla fase umida, durante la quale non si verifica la deposizione delle evaporiti e le scarse conoscenze riguardo al riequilibrio geochimico stagionale della salamoia, che risulta verosimilmente influenzata da locali contributi idrologici differenti, non permettono di definire in modo più preciso il significato ciclico di queste oscillazioni geochimiche. Queste considerazioni sono applicabili esclusivamente a contesti deposizionali locali, non permettendo di considerare le oscillazioni geochimiche alla scala sub-milankoviana estendibili a tutto il Mediterraneo. Il tempo di omogeneizzazione dello Sr negli oceani ammonta a circa 10^3 anni (Broecker, 1963; Elderfield, 1986) ed il Mediterraneo durante la crisi di salinità doveva assomigliare a qualcosa di molto differente rispetto ad un bacino omogeneo dal punto di vista geochimico. Di conseguenza, queste oscillazioni del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ possono solamente evidenziare la possibilità di individuare una variazione idrologica alla scala stagionale relativa esclusivamente ai casi specifici indagati.

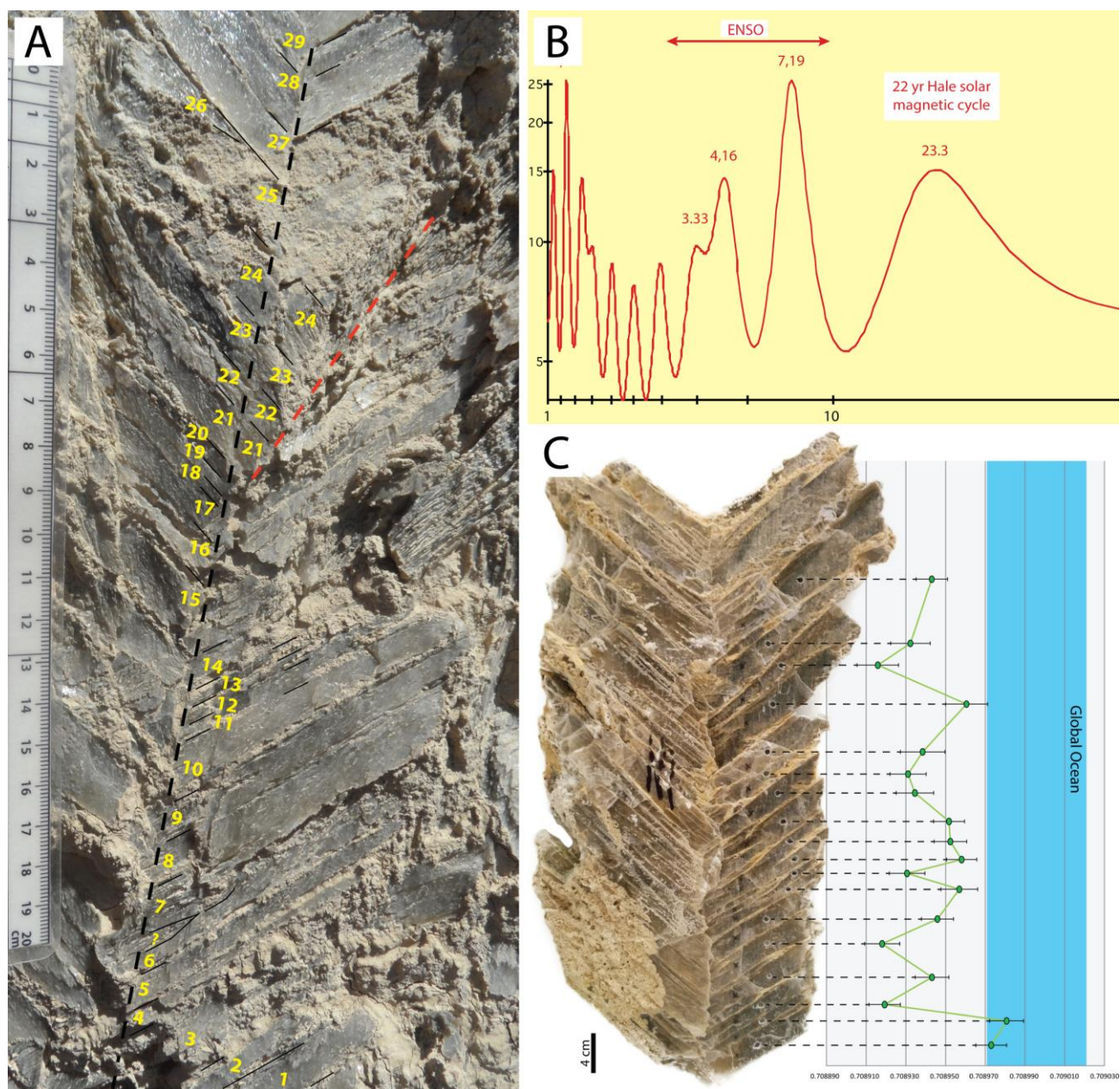


Figura 41 – A) Conteggio delle singole bande di accrescimento per una porzione di un cristallo di selenite palmata di Benejuzar. B) Analisi spettrale degli spessori di accrescimento con indicati i picchi delle ciclicità climatiche riscontrate. C) Oscillazioni stagionali dei valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ all'interno di un singolo cristallo di selenite palmata.

5.8. Caratterizzazione del contenuto microbiologico dei PLG

Parallelamente alle indagini precedentemente descritte, è stato eseguito uno studio mirato alla documentazione di varie tipologie di materiale biologico intrappolate all'interno delle seleniti primarie della prima fase della crisi di salinità. In particolare, l'indagine della successione PLG del bacino di Almeria-Nijar ha portato al rinvenimento di peculiari comunità microbiologiche conservate all'interno dei cristalli primari di selenite. Le indagini svolte hanno dimostrato la presenza, in proporzioni variabili, di differenti generi di microorganismi, identificati grazie ad analisi morfologiche svolte al microscopio ottico ed elettronico. I campioni indagati sono risultati essere interessati dall'abbondante presenza di organismi unicellulari appartenenti alla classe delle Cloroficee (alghe verdi), caratterizzate tendenzialmente da una peculiare colorazione rossastra, associate su base morfologica al genere *Dunaliella* e probabilmente appartenenti alla specie *Dunaliella salina*. Il genere

Dunaliella è in grado di sopravvivere in ambienti acquatici estremi, compatibili con i livelli di salinità necessari per la precipitazione del gesso e superiori (DasSarma e Arora, 2001; Oren, 2014) e risulta ampiamente diffuso nei moderni contesti evaporatici sfruttati per scopi commerciali (Madkour e Gaballah, 2012). Queste alghe non possiedono una parete cellulare rigida, ma sono racchiuse in una sottile membrana elastica, chiamata glicocalice (Ben-Amotz, 1999). Per questo motivo, la loro morfologia varia in funzione della pressione osmotica. Gli esemplari del genere *Dunaliella* sono generalmente biflagellati, di forma ovoidale, ellissoidale, piriforme, fusiforme, lageniforme e sferiche o subsferiche (Leonardi e Cáceres, 1997; Borowitzka e Siva, 2007), con dimensioni di circa 10-15 µm. Forma e dimensioni dipendono dalle condizioni ambientali, dallo stress e dagli stadi riproduttivi, fattore che comporta una difficile determinazione tassonomica (Borowitzka, 1981). Le dimensioni degli esemplari rinvenuti nelle seleniti di Almeria variano da un minimo di 5 µm ad un massimo di 15 µm. Dato che la specie *Dunaliella salina* solitamente presenta dimensioni non inferiori ai 10 µm, in molti casi è stata ipotizzata la presenza di una specie differente, *Dunaliella Parva*, che nei contesti attuali condivide l'habitat con la prima specie citata. A livello cromatico, queste micro alghe presentano una colorazione rossastra, con qualche particolare eccezione testimoniata da cellule di aspetto incolore e, in rarissimi casi, dalla presenza di organismi colorazione verde tenue. Per quanto riguarda la forma di questi microrganismi, è risultata essere principalmente arrotondata, con alcuni casi di esemplari piriformi, fattore coerente con le caratteristiche morfologiche di queste micro alghe. Per qualche sporadico esemplare è stato possibile osservare alcune strutture racchiuse all'interno della parete cellulare, probabilmente organuli endoplasmatici, i quali sono però di difficile identificazione. Questi microrganismi sono stati rinvenuti sia isolati che raggruppati in colonie, fattore che testimonia le stressate condizioni paleoambientali (Fig. 42A, B, C, D, E, 44A). Alcuni esemplari, del tutto simili per dimensioni e colorazione a quelli attribuiti al genere *Dunaliella*, presentano caratteristiche morfologiche particolari che hanno permesso una differente attribuzione tassonomica. In particolare, la presenza di strutture appuntite di dimensioni variabili, che permettono alle singole cellule di raggiungere dimensioni fino ad un massimo di 100 µm, ha permesso di ipotizzare la presenza di un ulteriore organismo appartenente alla classe delle Cloroficeae. Con molta probabilità si tratta di esemplari del genere *Micractinium*, un'alga verde unicellulare che spesso presenta differenti fenotipi, caratterizzati dallo sviluppo di estrusioni citoplasmatiche, appuntite, a scopo essenzialmente difensivo (Fig. 42F).

Alcune specie di questi microrganismi unicellulari fotosintetici, quando sottoposte a condizioni ambientali stressate, specialmente in condizioni di salinità elevata, sono in grado di produrre un'elevata quantità di carotenoidi, pigmento organico responsabile della tipica colorazione rossastra (Nikookar et al., 2004; Pisal e Lele, 2005; Fazeli et al., 2006; Schubert et al., 2009; Arash Rad et al., 2011; Pirwitz et al., 2015). Negli organismi fotosintetici, i carotenoidi giocano un ruolo fondamentale nel processo metabolico poiché, oltre a proteggere la cellula dall'intensa radiazione solare, assorbendone le lunghezze d'onda dannose, svolgono un importante ruolo antiossidante (Pisal e Lele, 2005; Arash Rad et al., 2011). Le analisi di spettroscopia Raman hanno per il momento escluso la presenza di materia organica residua, compresi i carotenoidi, mostrando negli esemplari analizzati una grande abbondanza di aggregati inorganici costituiti da minerali di manganese (idrossidi e carbonati come Pirocroite, Manganite e Rodocrosite) (Fig. 45). Questi organismi sono in grado, in condizioni estreme, di accumulare metabolicamente il Mn, (Rebhun e Ben-Amotz, 1988; Steinert et al., 1994) il quale potrebbe essere rimasto meglio preservato all'interno dei cristalli di gesso. In tutti i campioni indagati queste microalghe risultano intrappolate all'interno dei cristalli di gesso sia come

inclusioni solide che all'interno di inclusioni fluide primarie, fattore che permette di affermare con sicurezza che questi organismi fossero presenti durante la deposizione dei cristalli di gesso (Fig. 42D). Questi microorganismi risultano particolarmente abbondanti all'interno dei cristalli di selenite della sezione di Almeria e si tratta del primo caso di seleniti primarie inferiori contenenti una così elevata quantità di questi organismi estremofili.

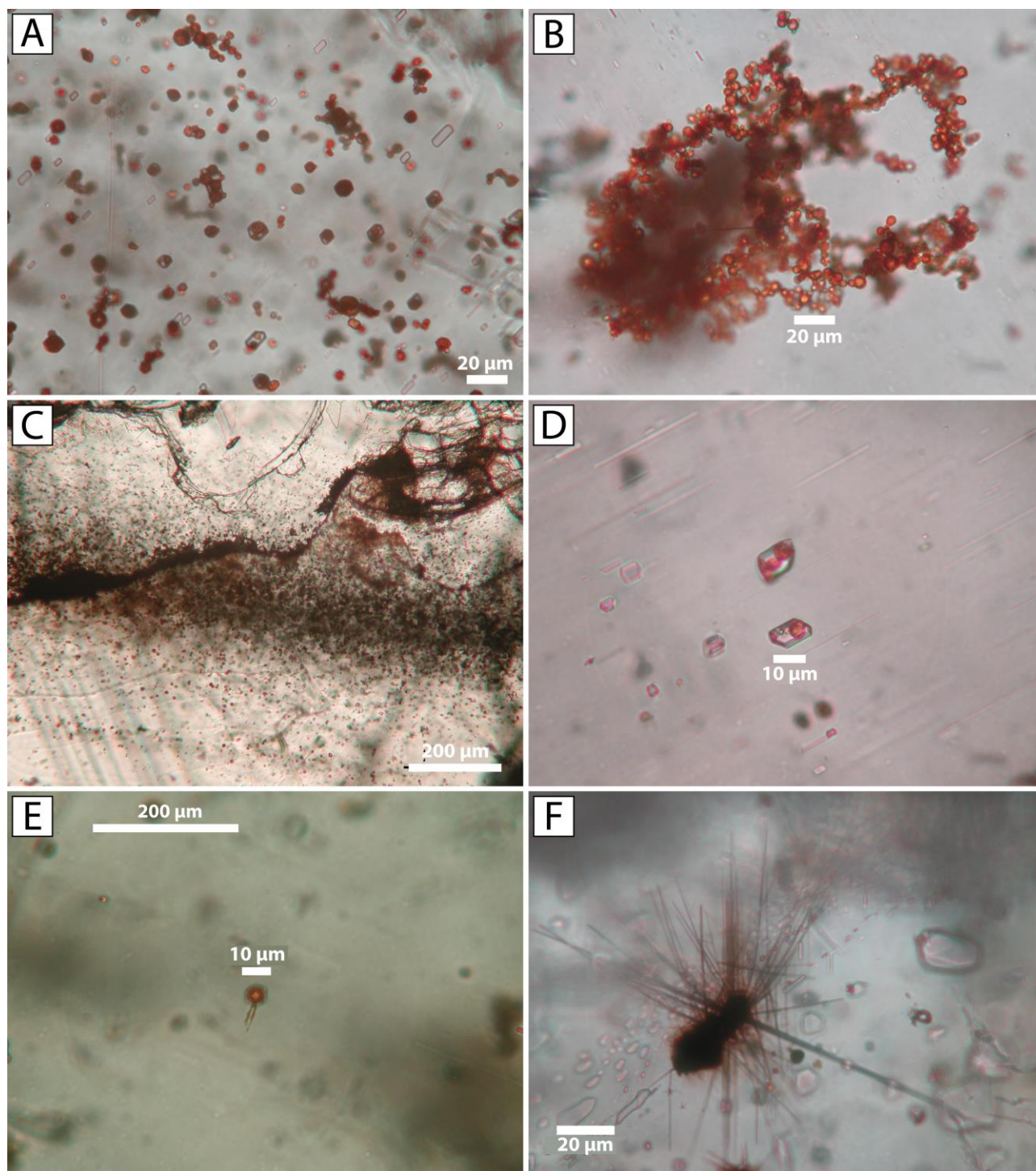


Figura 42 – Immagini al microscopio ottico (luce trasmessa, nicol paralleli) di inclusioni biologiche rinvenute all'interno dei gessi primari inferiori, attribuite a vari generi di cloroficee. A) Esempari di alghe verdi del genere *Dunaliella*. B) Aggregato coloniale costituito da centinaia di esemplari di *Dunaliella*. C) Fasce caratterizzate da alta concentrazione di microrganismi alternate a zone nelle quali essi risultano particolarmente scarsi. D) Singoli esemplari del genere *Dunaliella* intrappolati all'interno di inclusioni fluide primarie del cristallo di gesso che le contiene. E) Esemplare isolato di *Dunaliella* del quale risultano ancora preservati i flagelli. F) Altra tipologia di micro alga verde, attribuita al genere *Micractinium*.

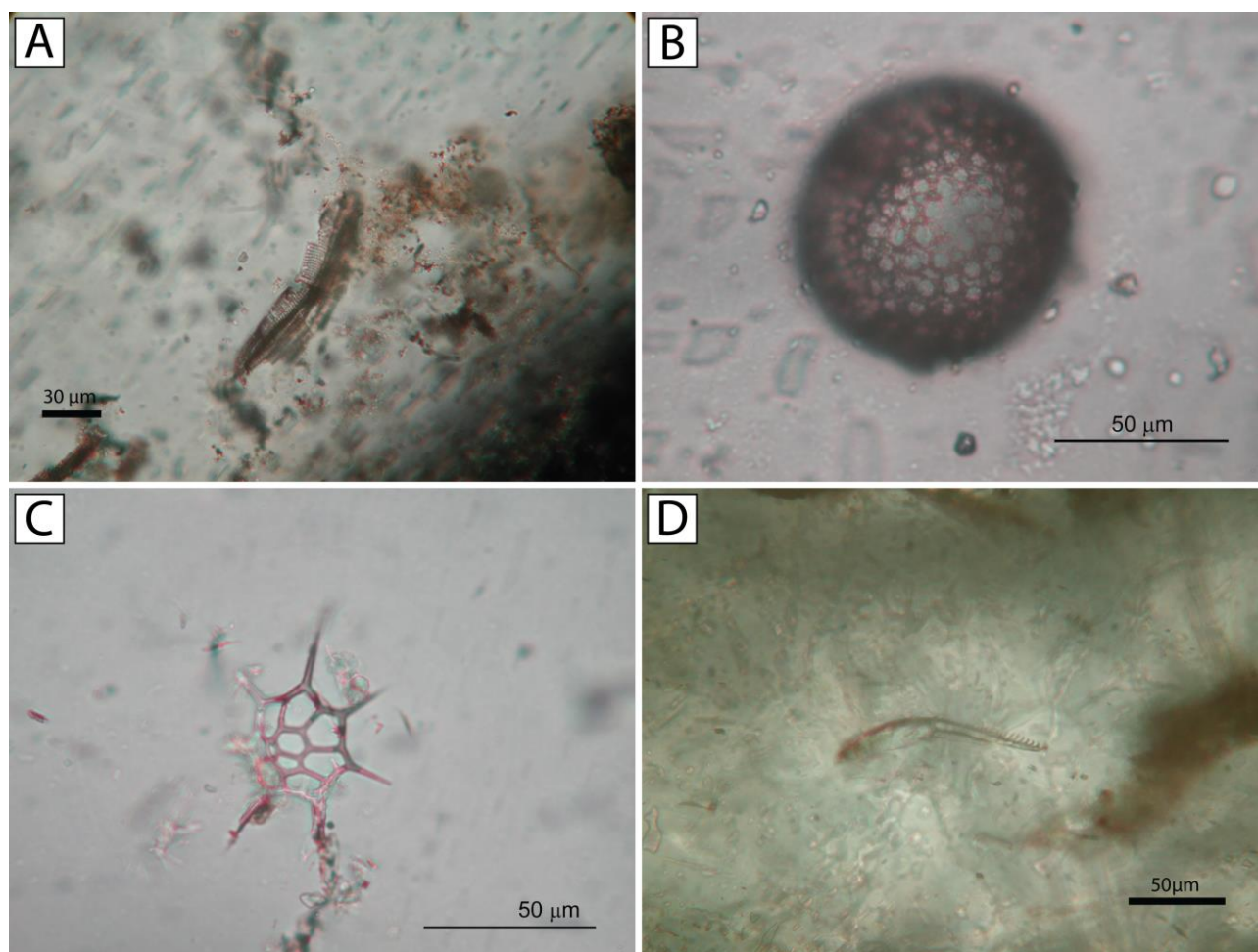


Figura 43 - Immagini al microscopio ottico (luce trasmessa, nicol paralleli) di altre tipologie di organismi rinvenute all'interno dei gessi primari inferiori. A) Diatomea, probabile *Pinnularia* sp.. B) Esempio sferico attribuito all'ordine Radiolaria. C) Probabile esemplare di silicoflagellato. D) Resti di zooplancton.

È stata documentata la presenza di altri microorganismi (batteri filamentosi ed altre componenti biologiche come diatomee, radiolari e silicoflagellati e frammenti di zooplancton) presenti all'interno delle seleniti primarie inferiori. È stato indagato abbondante materiale proveniente da differenti affioramenti di PLG del Mediterraneo (bacino di Bajo Segura - Spagna meridionale, bacino di Murdjadjo - Algeria, bacino di Caltanissetta - Sicilia, bacino della Vena del Gesso - Appennino settentrionale).

Le indagini al microscopio ottico ed elettronico hanno mostrato una grande varietà di microorganismi, tra cui batteri filamentosi (cianobatteri), diatomee, radiolari, silicoflagellati e rari esempi di foraminiferi. Le analisi Raman hanno permesso di individuare la presenza di dolomite e pirite associate ai batteri filamentosi ed in alcuni rari casi, alla presenza di residui di materia organica (Fig. 43, 44B, 45). È stato effettuato un tentativo di estrazione di DNA da 5 differenti campioni (utilizzando la metodologia descritta nel paragrafo 6 del capitolo 4 di questo lavoro di tesi) contenenti le varie tipologie di microrganismi descritti. Il primo tentativo di amplificazione e sequenziamento dei frammenti di genoma rinvenuti non hanno purtroppo portato a risultati positivi, in quanto il materiale estratto è risultato estremamente scarso ed interessato da contaminazioni ambientali moderne.

Questa tematica relativa alle caratteristiche genetiche delle inclusioni biologiche rinvenute all'interno delle evaporiti primarie inferiori è ancora in fase di sviluppo, ma la documentazione e l'indagine

qualitativo-morfologica eseguita per quanto riguarda le inclusioni biologiche dei gessi primari inferiori messiniani ha costituito un essenziale studio preliminare necessario per fare chiarezza su alcune controversie riguardo la natura di questi microorganismi e per confermare l'elevato potenziale delle evaporiti in termini di archivio geobiologico fossile.

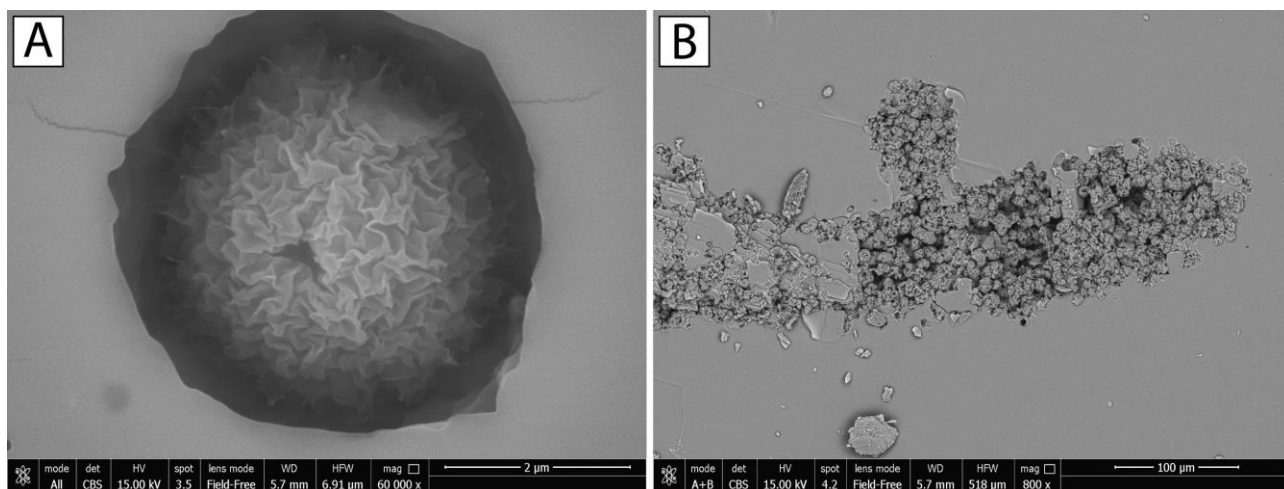


Figura 44 – Immagini al microscopio elettronico a scansione di inclusioni biologiche all'interno del gesso. A) Struttura interna di una micro alga verde attribuita al genere *Dunaliella*. B) Batterio filamentoso al cui interno sono visibili microcristalli di dolomite.

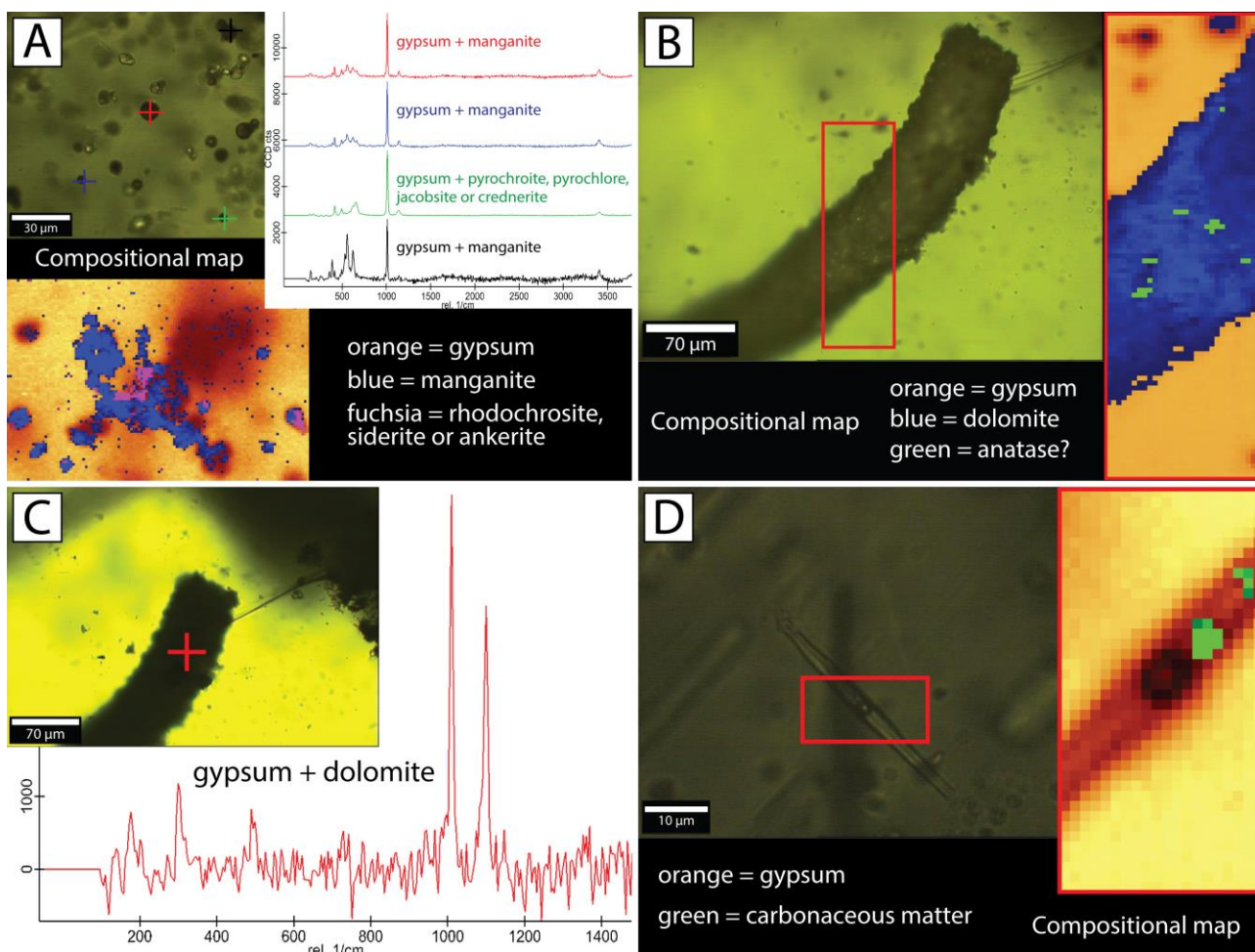


Figura 45 – Alcuni esempi di mappe composizionali e spettri Raman relativi ad esemplari di micro alghe (A), filamenti batterici (B, C) e diatomee (D).

5.9. Conclusioni

Gli ottimi risultati di geochimica isotopica dello Sr ottenuti per quanto riguarda la successione PLG del bacino della Vena del Gesso hanno permesso di ricostruire le condizioni paleoidrologiche che governarono l'evoluzione di questo bacino durante la prima fase della crisi di salinità del Messiniano (5.97 – 5.60 Ma).

L'analisi di 99 campioni di gesso, che ricoprono un periodo di tempo di circa 210 ka, ha permesso di ottenere i profili del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 1°, 4°, 6°, 9° ed 11° ciclo della successione PLG. I nuovi valori confermano un'evoluzione paleoceanografica ed idrologica indirizzata verso un progressivo isolamento del bacino, che sviluppa nel tempo una firma geochimica che progressivamente differisce dal tipico valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oceanico di quel periodo. Gli step cruciali di evoluzione di questo peculiare trend geochimico, determinati da ingenti apporti di acque dolci di origine continentale, coincidono con i minimi di eccentricità orbitale dell'ordine dei 100 ka. Questa interpretazione concorda con il generale *shallowing-upward* trend suggerito dallo *stacking pattern* e dalle associazioni di facies della successione PLG. L'influenza climatica dell'eccentricità dell'orbita terrestre produce chiaramente conseguenze di minor aridità nei periodi di minimo, che corrispondono ai momenti di maggior deriva del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rispetto al segnale oceanico, che si abbassa in modo sempre maggiore e non riesce più ad equilibrarsi con i valori tipici oceanici per una progressiva diminuzione dell'influenza di acque atlantiche, sintomo di un progressivo isolamento del bacino. Questo fenomeno mostra un chiaro controllo orbitale alla scala milankoviana sulle variazioni paleoclimatiche dei vari contesti del Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano. Alla scala del singolo ciclo precessionale, i profili di evoluzione del proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei cicli investigati mostrano un comportamento generale molto simile. Il trend dei valori isotopici suggerisce che la precipitazione del gesso avveniva inizialmente in seguito alla saturazione progressiva di acque marine fortemente influenzate da apporti continentali, che risultavano abbondanti durante la fase umida del ciclo precessionale caratterizzata dalla deposizione degli intervalli pelitici. Proseguendo verso il massimo precessionale, l'influenza di questi apporti risulta progressivamente meno evidente, con segnali isotopici in aumento, che confermano un progressivo inaridimento delle condizioni climatiche.

Indagini di tipo sedimentologico e petrografico hanno permesso di identificare e studiare esempi di ciclicità litologica alla scala sub-milankoviana in differenti tipologie di cristalli di selenite provenienti da varie località del Mediterraneo (Benejuzar, San Miguel de Salinas, Monticino, Monte Tondo). In particolare, una di queste ciclicità è rappresentata dall'alternanza di livelli pluricentimetrici di gesso associati ad un sottile velo di carbonato, che costituiscono cristalli primari di selenite palmata anche di notevoli dimensioni. Altri tipi di ciclicità sono costituite da variazioni nell'abbondanza delle inclusioni solide all'interno dei singoli cristalli, sia geminati che non. Esse si manifestano come lamine millimetriche evidenziate dal contenuto variabile di detrito molto fine di tipo argilloso e carbonatico e microorganismi batterici filamentosi, riscontrati in vari esempi di selenite massiva e gigante nel bacino della Vena del Gesso.

Analisi spettrali condotte sullo spessore variabile di questi accrescimenti elementari suggeriscono una relazione con forzanti climatici ad altissima frequenza (ciclicità pluriennali), come ENSO (*El Niño*

Southern Oscillation) e 22-HSC (22 yr Hale solar magnetic cycle), di periodicità rispettivamente di 3-7 e 23 anni.

I risultati relativi allo studio micro-sedimentologico, la relazione tra numero di episodi discreti di crescita e spessore di un singolo bancone e la chiara compatibilità con un'influenza relativa a ciclicità climatiche alla scala pluriannuale suggeriscono che queste fasi di crescita discrete rappresentino episodi di crescita annuali e che la durata relativa all'intervallo di ciclo precessionale costituito dalla deposizione del gesso possa essere ristretta ad un periodo di circa 3000 anni.

Le analisi di geochimica isotopica dello Sr mostrano la presenza di oscillazioni geochimiche rilevabili anche alla scala sub-milankoviana, fino alla scala annuale, le quali possono essere relazionate a variazioni idrologiche locali di tipo stagionale, causate da apporti variabili di acque dolci continentali.

L'analisi di altri campioni ha permesso di caratterizzare geochimicamente ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) tre affioramenti di gessi primari inferiori dell'areale spagnolo sud-orientale (bacini di Almeria-Nijar e Bajo Segura). I risultati ottenuti mostrano valori molto simili per le differenti aree indagate, compatibili con il campo geochimico dell'unità PLG, suggerendo un'analoga evoluzione generale delle caratteristiche geochimiche del Mediterraneo durante il primo stadio della MSC. I nuovi dati isotopici hanno consentito un consistente miglioramento della curva di evoluzione del proxy isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per quanto riguarda la prima fase della crisi di salinità del Messiniano.

L'indagine di numerosi cristalli di selenite primaria ha permesso di documentare, descrivere e caratterizzare composizionalmente la presenza di differenti comunità biologiche, quali alghe verdi, batteri filamentosi, diatomee, radiolari e foraminiferi, intrappolate all'interno dei gessi primari inferiori, permettendo di confermare l'elevato potenziale delle evaporiti in termini di archivio geobiologico fossile. La possibilità di indagare le caratteristiche ecologiche del paleoambiente che ospitava la deposizione dei PLG, caratterizzato da condizioni fisico-chimiche estreme per la vita degli organismi marini, ha rappresentato un'importante opportunità al fine di utilizzare in un futuro prossimo le informazioni acquisite da questi ambienti come esempio, non solo per indagare l'evoluzione e l'adattamento di organismi alofili alle condizioni iperaline in depositi geologici terrestri, ma anche, date le numerose analogie, per lo studio della presenza di vita su altri pianeti. In particolare, la superficie di Marte è risultata essere caratterizzata dalla presenza di numerosi depositi evaporitici, del tutto simili a quelli formati in conseguenza della crisi di salinità del Messiniano all'interno del bacino del Mediterraneo. Per questo motivo, lo studio dettagliato delle forme di vita intrappolate all'interno delle evaporiti messiniane è di fondamentale importanza per l'indagine dell'attività biologica planetaria.

6. Ciclicità litologica ad altissima frequenza nel deposito salino della miniera di Realmonte

6.1. Introduzione

Le differenti evaporiti primarie messiniane sono caratterizzate da una chiara ciclicità litologica, che costituisce la manifestazione a differente scala temporale di meccanismi di deposizione strettamente influenzati dalle variazioni paleoclimatiche. Il rapidissimo tasso di precipitazione di queste rocce, che, nel caso del salgemma, può raggiungere valori eccezionali di 10 cm/anno (Schreiber e Hsü, 1980) permette di indagare le caratteristiche del paleoambiente deposizionale relative a brevissimi intervalli di tempo, rappresentati da ingenti spessori di minerali evaporitici. Questo aspetto ha permesso di rilevare evidenze di ciclicità deposizionali a differente scala, chiaramente influenzate da forzanti di diversa natura.

I corpi selenitici depositati durante lo stadio 1 e 3 della crisi di salinità del messiniano (unità PLG – Primary Lower Gypsum ed UG – Upper Gypsum,) sono caratterizzati da una marcata ciclicità di tipo precessionale (circa 21 ka), espressa dall'alternanza tra la deposizione primaria di solfato di calcio durante la fase arida del ciclo precessionale e l'accumulo di sedimenti pelitico-marnosi durante l'emicyclo umido. Questo aspetto ha garantito la correlazione a scala dell'intero bacino del Mediterraneo di tutti i depositi appartenenti a queste unità geologiche (Manzi et al., 2009; Lugli et al., 2010).

Ancor più evidente, grazie ai maggiori tassi di precipitazione, è la ciclicità alla piccola scala osservabile nei depositi primari dello stadio 2 della crisi di salinità. Questi sono costituiti principalmente da depositi cumulitici di gesso e salgemma che risultano organizzati in sottili lamine, da millimetriche a centimetriche, caratterizzate dall'alternanza di differenti associazioni mineralogiche. L'indagine di questa organizzazione ciclica ha permesso di riconoscere l'influenza di forzanti climatici alla scala sub-Milankoviana, che avrebbero determinato sostanziali variazioni del paleoambiente, manifestatesi come alternanza deposizionale di differenti di minerali evaporitici in spessori variabili e di differenti facies sedimentologiche (Manzi et al., 2012).

I depositi di questo tipo sono prevalentemente distribuiti nelle zone più profonde dei bacini e nelle aree *offshore* del Mediterraneo e risultano al giorno d'oggi irraggiungibili. Tra i depositi messiniani accessibili *onshore*, una delle aree più adatte ad indagini sedimentologico-petrografiche a questo grado di dettaglio è sicuramente la miniera di sale di Realmonte (bacino di Caltanissetta, Sicilia). Lo sfruttamento del sale nel sottosuolo ha portato alla luce una successione caratterizzata da una straordinaria ciclicità litologica, con alternanze costituite generalmente da triplette di argilla, anidrite (CaSO_4) e salgemma (NaCl), spesso associati ad altri sali solubili come kainite ($4\text{MgSO}_4 \times 4\text{KCl} \times 11 \text{H}_2\text{O}$), carnallite ($\text{MgCl}_2 \times \text{KCl} \times 6\text{H}_2\text{O}$) e bishofite ($\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) (Lugli, 1999; Lugli et al., 1999; Manzi et al., 2012).

Lo scopo di questa parte del progetto di ricerca è quello di implementare le conoscenze sedimentologico-petrografiche della successione salina della miniera di Realmonte, tentando di evidenziare, attraverso un campionamento sistematico e di grande dettaglio dell'unità inferiore di questa successione, l'eventuale presenza di fattori diagnostici per la definizione di cicli deposizionali alla scala sub-Milankoviana. Questo, al fine di relazionare le variazioni mineralogiche e di facies alla

variazione delle condizioni del paleoambiente deposizionale, influenzate da forzanti climatici di periodicità pluriennale.

6.2. Bacino di Caltanissetta

Il bacino di Caltanissetta, la più estesa zona depocentrale del sistema dell'avanfossa Siculo-Magrhebeide, si sviluppa in direzione NE-SW per circa 140 km, nella zona centro-meridionale della Sicilia. Questo importante bacino presenta alcune tra le successioni più complete per quanto riguarda i depositi Messiniani del Mediterraneo. Grazie alla presenza di unità geologiche depositatesi durante il Messiniano superiore sia in contesti marginali che in zone più profonde del bacino, che oggi affiorano nell'entroterra siculo, lo studio di questa area è di fondamentale importanza per la comprensione delle dinamiche tettoniche che ne sconvolsero l'assetto geologico al termine della prima fase della crisi di salinità. Inoltre, questi aspetti rendono il bacino di Caltanissetta uno dei punti chiave per la correlazione dei depositi messiniani *onshore* con quelli oggi sepolti al di sotto del fondale del Mediterraneo.

In seguito a recenti modifiche al modello stratigrafico classico (Decima e Wezel, 1971; Butler et al., 1995; Garcia-Veigas et al., 1995), le unità appartenenti alla Formazione Gessoso-solfifera presenti all'interno del bacino di Caltanissetta (Fig. 46) sono state organizzate seguendo il modello stratigrafico della MSC, caratterizzato da uno sviluppo in tre fasi distinte (CIESM, 2008; Roveri et al., 2008b; Roveri et al., 2014a). Durante la prima fase (5.971 – 5.60 Ma) si verificò la deposizione dei gessi primari inferiori (*Primary Lower Gypsum – PLG*) in contesti marginali e semi-isolati, accompagnata dall'accumulo di argille ricche di materia organica nelle zone più profonde del bacino, al tetto della Formazione del Tripoli (Manzi et al., 2007; Roveri et al., 2008b; Lugli et al., 2010); in corrispondenza di alti topografici si verificò la deposizione primaria di carbonati autigeni (CdB tipo 2; Manzi et al., 2011, 2016b). A questa, seguì una fase considerata come l'acme della crisi di salinità (5.60 – 5.55), che si sviluppò in corrispondenza di importanti movimenti tettonici della catena Siculo-Magrhebeide e di un abbassamento significativo del livello del mare avvenuto in corrispondenza degli *stage* glaciali TG14 e TG12. A causa di questi fattori, l'unità PLG subì una esposizione subaerea, che causò erosione e collassi gravitativi a scala regionale. L'inizio di questa fase è evidenziato dalla superficie erosiva messiniana (*Messinian erosional surface – MES*), la cui correlative conformity può essere tracciata verso bacino alla base dell'unità dei gessi risedimentati inferiori (*Resedimented Lower Gypsum – RLG*). Questa unità è costituita da depositi di evaporiti clastiche generate dallo smantellamento dell'unità PLG precedentemente deposta e risedimentate in contesti bacinali profondi (Manzi et al., 2005). A quest'ultima unità viene associata anche la messa in posto di un'unità carbonatica clastica, depositatasi in discordanza angolare con le unità sottostanti (CdB tipo 3, Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2011, 2016b). Nei contesti più profondi, solitamente al nucleo di sinclinali in piena fase deformativa durante questo periodo, si depositarono enormi quantitativi di salgemma e sali potassici (Lugli, 1999; Lugli et al., 1999; Roveri et al., 2008b). L'ultima fase evolutiva fu caratterizzata da un generale trend deposizionale di tipo trasgressivo, caratterizzato dall'accumulo di sedimenti terrigeni silicoclastici nelle zone di *wedge-top* (Formazione di Arenazzolo) e dalla deposizione di evaporiti solfatiche primarie, note con il nome di gessi superiori (*Upper gypsum – UG*), unità che raggiunge i massimi spessori nelle zone occidentali del bacino (Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2009). I banconi di selenite primaria, spesso associata a laminiti gessose, sono intercalati da spessi intervalli pelitici. La comparsa concomitante di faune Lago Mare evidenzia importanti

variazioni dal punto di vista idrologico. La Formazione dei Trubi, di età Pliocenica, chiude in continuità deposizionale la successione messiniana del bacino di Caltanissetta.

Gli ingenti depositi di salgemma del bacino di Caltanissetta costituiscono il record stratigrafico più continuo dell'acme della crisi di salinità osservabile in contesti di terra ferma. La presenza di queste rocce affioranti in contesti continentali attuali, oltre ad averne consentito un importante sfruttamento dal punto di vista economico, permette di indagare in modo diretto un esempio di successione evaporitica profonda del tutto analogo a quelle depositatesi, ed ancora oggi situate, in contesti *offshore* del Mediterraneo.

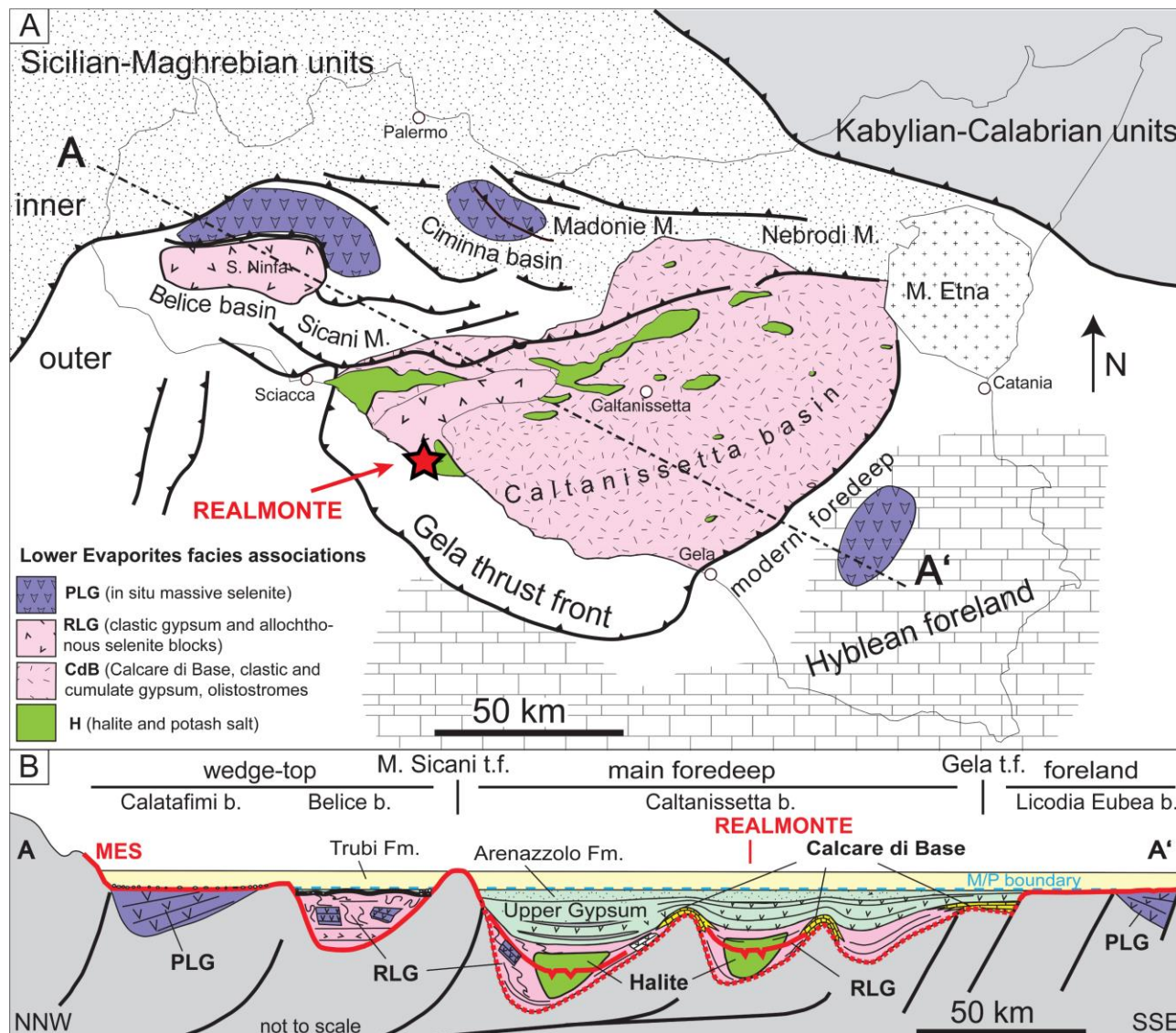


Figura 46 – A) Carta geologica schematica della Sicilia, con indicata la miniera di Realmonte. B) Sezione geologica NNW – SSE del bacino siculo (modificato da Manzi et al., 2012).

6.3. La miniera di sale di Realmonte

Lo sfruttamento degli ingenti depositi di sale costituisce storicamente un importante fonte economica per l'industria mineraria nazionale, fattore che ha reso le miniere di sale della Sicilia tra le più famose e produttive d'Europa. Il sottosuolo del bacino di Caltanissetta è caratterizzato dalla presenza di 36 corpi salini (Decima e Wezel, 1971), alcuni dei quali, oltre a depositi primari di cloruro di sodio,

contengono anche livelli caratterizzati dalla presenza di sali potassici e magnesiaci. Tra questi, quello di Realmonte costituisce una essenziale fonte di informazioni per quanto riguarda numerosi aspetti della crisi di salinità del Messiniano. Questi due corpi salini erano in gran parte probabilmente uniti a rappresentare due depocentri allungati in direzione SW-NE.

Il deposito salino di Realmonte è sfruttato per scopi estrattivi dal 1968. La miniera omonima è situata lungo la contrada Scavuzzo, a 2.5 km dal centro abitato di Realmonte, provincia di Agrigento (37°17'47.31" N; 13°28'23.20" E). Essa rappresenta, assieme a quelle di Pasquasia e Racalmuto, uno dei più importanti complessi minerari della Sicilia. Da essa si estrae salgemma per uso stradale, kainite ed altri sali potassici. Il complesso di gallerie nel sottosuolo si estende per circa 25 km ed interessa i territori di Siculiana e Raffadali. Dalla fine degli anni sessanta, il corpo salino è stato indagato attraverso 40 fori di sondaggio, i quali hanno permesso di approssimarne un'estensione di circa 6 km tra Porto Empedocle e Siculiana e di 2.5 – 3 km in direzione Sud, verso il Mar Ionio (Fig. 46). Il limite Nord-orientale del deposito salino è bordato da un thrust che giustappone le unità PLG ed UG.

L'assetto stratigrafico del deposito è spesso complicato da una pervasiva deformazione duttile. La presenza di livelli di kainite intercalati al corpo principale di salgemma costituisce un importante marker stratigrafico (Lugli, 1999).

6.4. Stratigrafia della successione salina di Realmonte

La presenza di una tettonica salina moderata nel salgemma e abbastanza spinta negli intervalli comprendenti i sali più solubili rende difficile la ricostruzione precisa dello spessore di questi depositi, tuttavia uno spessore medio della successione salina presente nell'area di Realmonte può essere stimato tra i 400-600 metri. L'unità salina venne inizialmente suddivisa in quattro unità deposizionali (Decima e Wezel., 1971, 1973; Lugli et al., 1999), successivamente raggruppate in due unità principali (Lugli, 1999; Fig. 47, 49).

6.4.1. Unità inferiore

L'unità inferiore presenta uno spessore massimo di 150 metri ed è costituita da livelli cumulitici di salgemma. Dal punto di vista sedimentologico, il salgemma (NaCl) si presenta principalmente in cristalli primari tabulari ben selezionati, ma non mancano, anche se meno comuni, tessiture a zattere, cubi e piramidi, talvolta associate a mineralizzazioni come kainite, anidrite e polialite ($2 \text{ CaSO}_4 \times \text{MgSO}_4 \times \text{K}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$). La parte superiore dell'unità presenta 6 livelli costituiti da kainite. Questa "zona a kainite" è localmente rimpiazzata da una breccia da dissoluzione costituita da un fango ricco in salgemma ed anidrite (Lugli, 1999).

La porzione di successione contenuta in questa unità presenta una marcata ciclicità litologica, data dall'alternanza delle mineralizzazioni citate, complicata dalla presenza di kainite nella parte alta. Questa unità può essere ulteriormente suddivisa in due sotto unità (Lugli et al., 1999):

Unità A: composta da depositi laminati di salgemma di colore grigio con noduli bianchi di anidrite che verso l'alto passano a salgemma più massivo. Questa porzione raggiunge i 50 metri di spessore e si sviluppa di seguito ad un livello marnoso basale, di spessore massimo di 2 metri, caratterizzato dalla presenza di anidrite.

Unità B: caratterizzata dalla presenza di salgemma massivo e laminato di colore grigio, alternato a lamine grigio chiare di kainite e sottili livelli di polialite ed anidrite, maggiormente diffusi nella parte alta. La porzione superiore di quest'unità contiene fino a 6 livelli definiti di kainite che raggiungono spessori anche di 12 metri, per uno spessore totale di 100 metri.

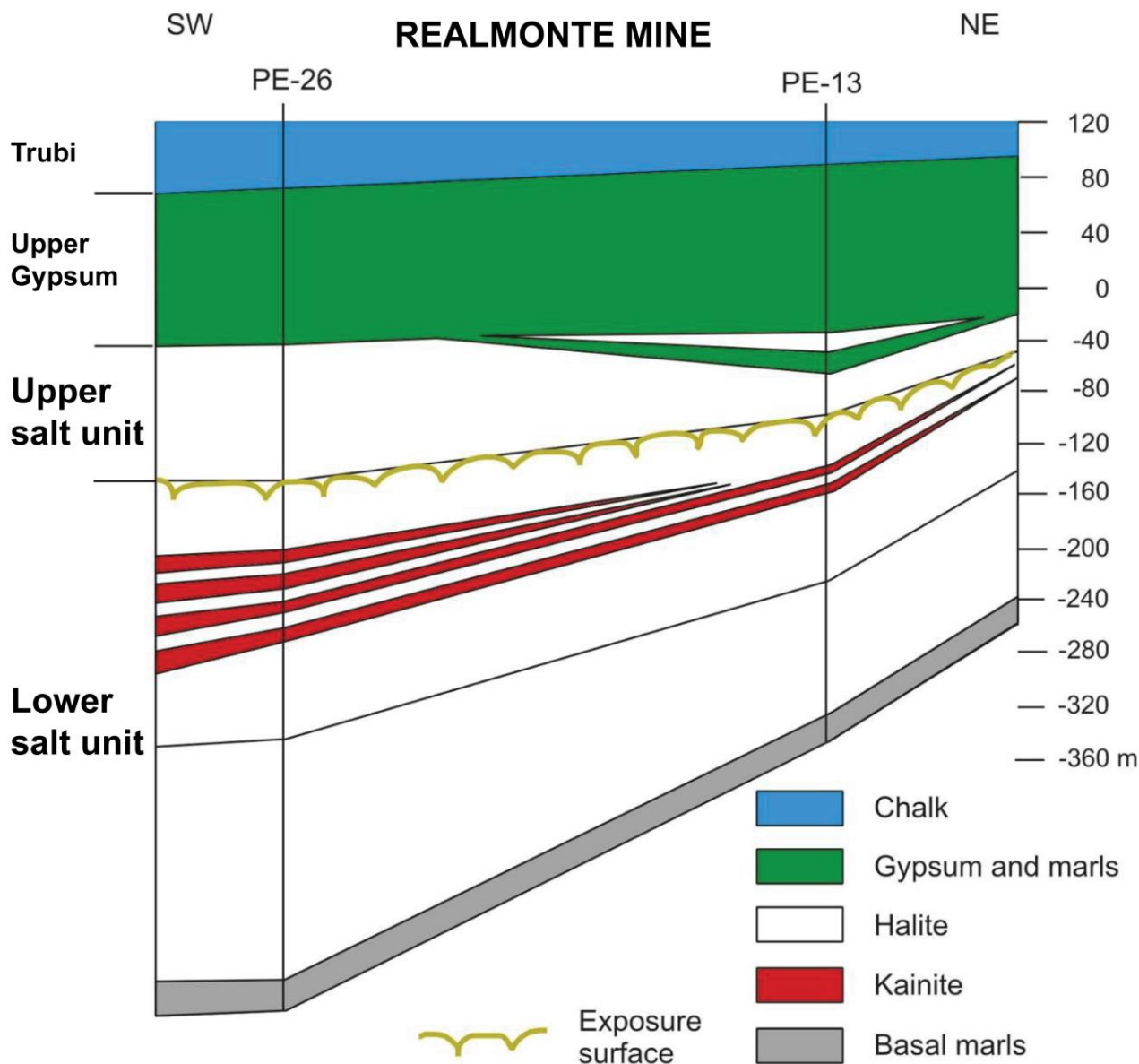


Figura 47 – Stratigrafia della sequenza di Realmonte, con indicata la suddivisione del corpo salino e le unità ad esso successive (modificato da Lugli et al., 1999).

6.4.2. Unità superiore

L'unità superiore presenta uno spessore totale che in alcuni casi raggiunge i 140 metri. Essa è costituita da strati decimetrici di salgemma, separati da sottili ed irregolari lamine costituite da fango scuro, contenente scarse concentrazioni di noduli millimetrici di polialite ed anidrite (Lugli, 1999). Questa unità manca totalmente in alcune aree della zona sud-occidentale e meridionale della miniera. La ciclicità litologica di questa porzione della successione è macroscopicamente più regolare e risulta caratterizzata da cicli tripartiti, costituiti da un livello millimetrico basale costituito da argilla, seguito

da un sottile livello di anidrite e/o polialite di spessore fino al centimetro, chiuso infine da uno spessore decimetrico di salgemma massivo (Manzi et al., 2012). Come la precedente, anche questa unità può essere suddivisa in due sotto unità (Lugli et al., 1999):

Unità C: costituita da strati di salgemma di colore bianco, di spessore di 10-20 centimetri, separati da lamine irregolari di argilla contenenti anidrite. Lo spessore totale di questa porzione è di 70-80 metri

Unità D: costituita da accumuli di anidrite laminata. Queste lamine sono seguite da livelli nei quali si ha l'alternanza di salgemma ed anidrite, per uno spessore totale di circa 60 metri.

La zona di separazione tra queste due unità è caratterizzata dalla presenza di poligoni di disseccamento al tetto della sotto unità B (Lugli et al., 1999). Oltre a queste strutture, sono presenti anche fessure da dissoluzione (*dissolution pits*) che penetrano all'interno della sottostante porzione anche per 6 metri. Queste fessure sono riempite da un sedimento fine di colore rossastro, al quale viene attribuita una origine eolica.

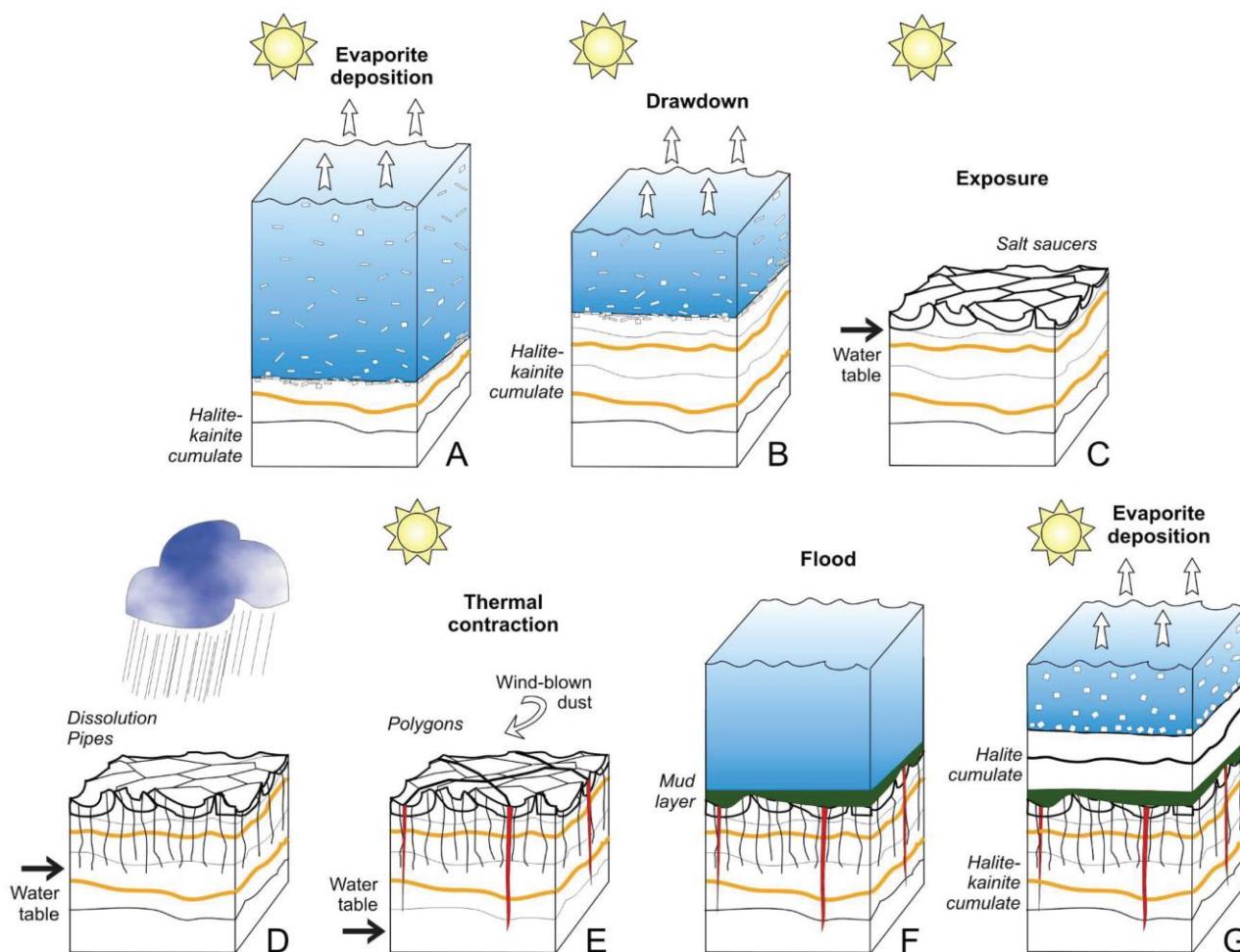


Figura 48 – Rappresentazione schematica dell'evoluzione del deposito salino di Realmonde. A) Deposizione subacquea di cumuliti di salgemma e kainite. B) Diminuzione del livello del mare a causa dell'intensa evaporazione. C) Disseccamento del bacino. D) Dissoluzione meteorica del sale e formazione di fessure da dissoluzione. E) Formazione di poligoni di disseccamento a causa della contrazione termica. F) Innalzamento del livello del mare con troncatura del livello di sale più superficiale e deposizione di fango. G) Sviluppo di una nuova sequenza evaporitica con deposizione di cicli bipartiti salgemma-argilla. (Modificato da Lugli et al., 1999).

6.5. Evoluzione del deposito salino di Realmonte

Le informazioni provenienti dai sondaggi geognostici, unite agli studi di tipo sedimentologico-petrografico, hanno permesso di proporre un modello evolutivo del deposito salino di Realmonte. L'indagine della successione salina ha permesso di affermare che l'unità inferiore (A+B) si depositò in condizioni di acque relativamente profonde, come evidenziato dalle facies a cristalli tabulari estremamente diffusa in questa porzione della successione. L'elevato tasso di evaporazione e la rapida deposizione del sale che progressivamente riempie il bacino, hanno portato alla completa emersione il deposito salino. L'esposizione subaerea è testimoniata dalla presenza di strutture da contrazione/espansione termica e fessure da dissoluzione, che hanno intrappolato particelle detritiche di origine eolica. Infine, un successivo aumento del livello del mare contribuisce ad una ulteriore dissoluzione e troncatura dell'unità inferiore, alla deposizione di fango ed alla successiva deposizione dell'unità superiore (C+D), in un contesto deposizionale più superficiale (Fig. 48).

6.6. Ciclostratigrafia ad alta frequenza

La marcata ciclicità litologica osservabile all'interno della successione salina di Realmonte è stata studiata dal punto di vista ciclostratigrafico, in particolare per quanto riguarda l'unità superiore.

Nel corso di uno studio recente (Manzi et al., 2012) sono stati misurati 120 cicli litologici tripartiti appartenenti alla unità superiore della successione, per uno spessore totale di 18 metri (Fig. 49A). L'analisi spettrale degli spessori di questi cicli deposizionali elementari, di durata annuale, ha permesso di rilevare la presenza di differenti periodicità ricorrenti lungo tutto l'intervallo investigato. Queste risultano chiaramente compatibili con quelle associate ad alcuni cicli climatici a cadenza pluriennale. In particolare, QBO (*Quasi Biennial Oscillation*), con periodicità di 2.5–3.5 anni, ENSO *El Niño Southern Oscillation*, 3-7 anni, il ciclo delle macchie solari (11-SSC), 10-13 anni e cicli tidali di tipo luni-solare (SLC) a cadenza di circa 9 anni. Questi fenomeni comportano significativi effetti sul clima globale, influenzando l'intensità delle perturbazioni oceaniche, la temperatura degli oceani e della superficie terrestre, il regime delle precipitazioni globali, nonché le correnti marine. Queste periodicità climatiche rappresentano i principali forzanti climatici che regolarono la temperatura e le precipitazioni del Mediterraneo durante gli ultimi 500 anni (Camuffo et al., 2010; Scafetta, 2010, 2012; Wang et al., 2012).

Le particolari condizioni paleogeografiche del Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano lo resero particolarmente sensibile a questo tipo di variazioni annuali e pluriennali, che si manifestarono in determinate condizioni paleoambientali responsabili della ciclicità litologica osservabile a Realmonte.

Come già accennato in precedenza, l'unità inferiore della successione presenta una ciclicità litologica meno regolare rispetto a quanto può essere osservato per la porzione superiore (Fig. 49B, C). In particolare, la presenza di numerosi minerali evaporitici a differente solubilità, ha reso di difficile interpretazione quella che è la manifestazione sedimentologica di una ciclicità periodica alla scala annuale.

Per questo motivo, questo progetto ha lo scopo di indagare in grande dettaglio le caratteristiche sedimentologico-petrografiche della successione salina, in modo da permettere il riconoscimento di cicli elementari di deposizione.

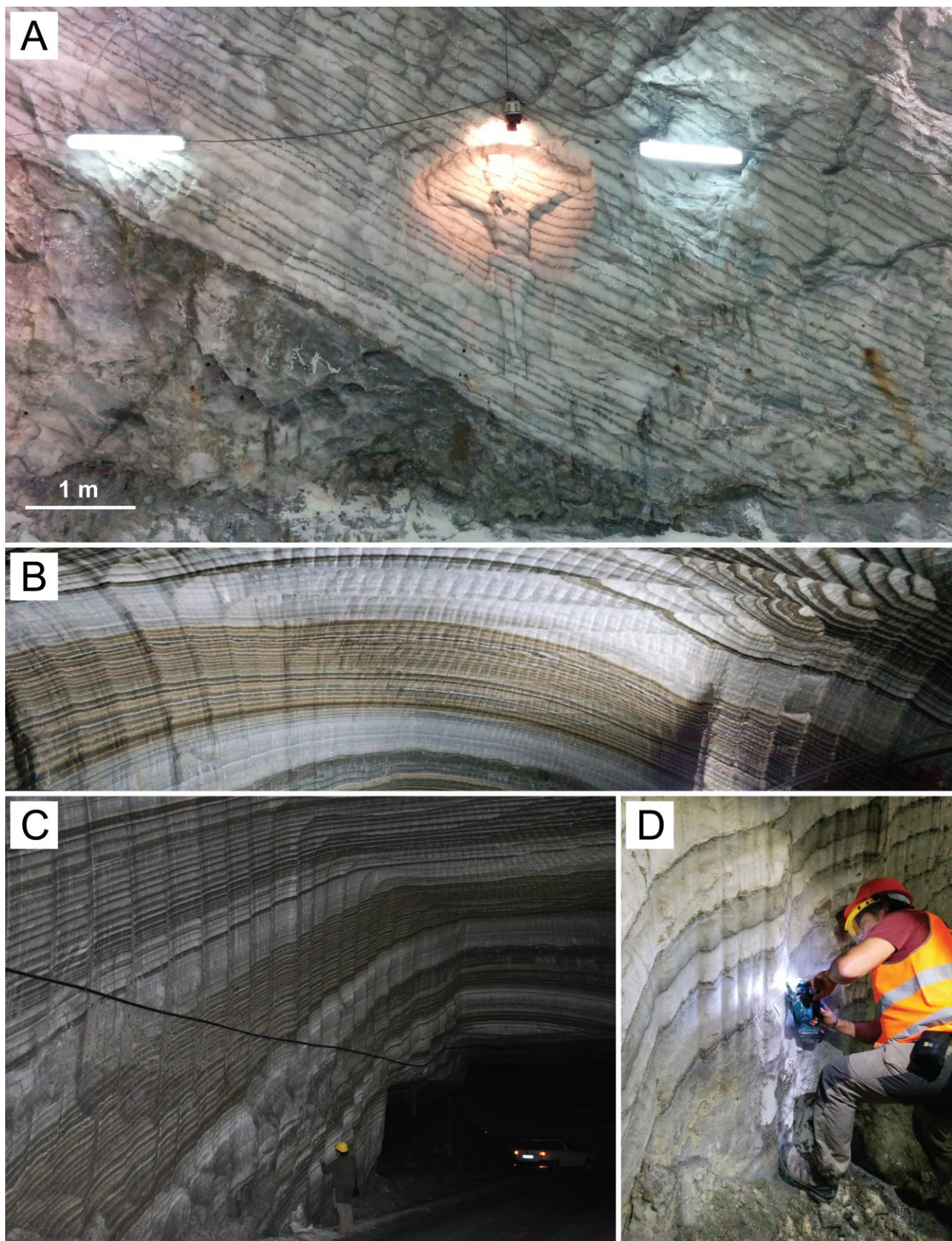


Figura 49 –Fotografie scattate all'interno della miniera di Realmondo. A) Transizione tra unità salina inferiore e superiore, marcata dalla evidente superficie di esposizione. B, C) Spettacolari alternanze di salgemma e kainite nell'unità salina inferiore. D) Operazioni di prelievo campioni.

6.7. Materiali e metodi

La parte sperimentale di questo lavoro ha previsto l'indagine una grande quantità di campioni di evaporiti messiniane recuperati all'interno della miniera di Realmonte. Una parte del materiale oggetto di indagine venne raccolta durante una campagna geologica svoltasi a novembre 2013. La successione è stata poi nuovamente indagata in modo diretto durante il mese di novembre 2014, in occasione di una campagna volta principalmente alla realizzazione di una sezione di dettaglio di una parte dell'unità inferiore ed alla raccolta di campioni da posizioni particolarmente interessanti per la presenza di evidenti variazioni sedimentologiche.

Sono stati identificati, fotografati e misurati i singoli cicli deposizionali i 51 metri sommitali dell'unità inferiore della successione salina di Realmonte, delimitata superiormente dalla superficie di esposizione subaerea. Le caratteristiche sedimentologiche, petrografiche e mineralogiche di questo intervallo litologico sono state indagate attraverso lo studio di oltre 100 campioni, sia dal punto di vista macroscopico che attraverso l'analisi al microscopio ottico delle oltre 80 sezioni sottili da essi ottenute. La realizzazione delle sezioni sottili di rocce altamente solubili è un processo estremamente complicato, in quanto, le differenti fasi mineralogiche sono facilmente soggette ad effetti di dissoluzione e ricristallizzazione anche al semplice contatto con l'umidità ambientale. Per questo motivo, occorre utilizzare adeguati accorgimenti durante lo stoccaggio dei campioni e la preparazione delle sezioni sottili, per non alterare le caratteristiche primarie della roccia da analizzare.

Sono state effettuate analisi di microscopia elettronica a scansione attraverso l'utilizzo di un ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*) *Quanta200 – FEI, Oxford instruments*, equipaggiato con un sistema *Oxford EDX INCA300* ad energia dispersiva dei raggi X, e di un SEMFEG (*Scanning Electron Microscope-Field Emission Guns*) *Nova NanoSEM 450 – FEI company, Bruker corporation*, situati presso il CIGS-UNIMORE. Grazie a queste indagini è stato possibile ottenere spettri e mappe composizionali in grado di risolvere numerosi dubbi riguardo a differenti associazioni mineralogiche difficilmente riconoscibili per mezzo delle sole indagini al microscopio ottico.

I dati ottenuti dalla misurazione diretta dei cicli deposizionali osservabili lungo la porzione di successione indagata sono stati processati attraverso l'utilizzo di specifici software per l'analisi spettrale e di frequenza, al fine di ottenere risultati riguardanti la ricorrenza di periodicità significative relative alla variabilità degli spessori di sali precipitati. Le densità spettrali relative agli spessori misurati sono state ottenute utilizzando il software *Analyseries 2.0* (Paillard et al., 1996), incrociando i dati con la curva di insolazione a 65°N (Laskar, 2004) utilizzando il metodo *Blackman-Turkey*.

6.8. Risultati

Per quanto riguarda l'intero intervallo indagato, è stato possibile identificare la presenza di 268 cicli deposizionali, identificati dall'alternanza di livelli a salgemma cumulitico e intercalazioni di salgemma associato a sedimento fine argilloso, spesso accompagnate da un sottile livello bianco, caratteri ben distinguibili macroscopicamente grazie alle evidenti differenze cromatiche. In alcuni punti della successione studiata, questa ciclicità "cromatica" viene complicata dalla presenza di livelli di kainite di colore giallo-bruno, che si aggiungono alla classica organizzazione del ciclo deposizionale.



Figura 50 – Colonnina stratigrafica semplificata della porzione indagata dell'unità inferiore del corpo salino di Realmonte. In rosso sono evidenziati gli intervalli dai quali sono stati prelevati i campioni oggetto di analisi petrografico-sedimentologiche, con indicata la numerazione dei relativi cicli campionati.

6.8.1. Sezione di dettaglio

L'intervallo stratigrafico della successione di Realmonte indagato in modo diretto rappresenta gli ultimi 51 metri dell'unità inferiore, culminante con una superficie di esposizione subaerea osservabile localmente, caratterizzata strutture da disseccamento e fessure di dissoluzione (Fig. 49A). La colonnina stratigrafica schematica dell'intervallo investigato è riportata in Figura 50. Il dettaglio litologico necessario per descrivere la ciclicità deposizionale ad alta frequenza è troppo elevato per essere riportato graficamente lungo gli oltre 50 metri di sezione. Per questo motivo, in colonnina sono

esclusivamente indicati in scala i differenti intervalli misurati, mentre le considerazioni di tipo sedimentologico e petrografico saranno riferite a specifiche porzioni documentate da fotografie macro e microscopiche.

L'identificazione e la misurazione dei cicli discreti di deposizione non è stata possibile per l'intero intervallo stratigrafico indagato, a causa della presenza di livelli intensamente deformati, all'interno dei quali l'organizzazione dei singoli cicli deposizionali risulta caotica. Lo spessore dei cicli è piuttosto variabile; essi sono caratterizzati da uno spessore medio di 8.4 centimetri, con un massimo di 30.0 centimetri ed un minimo di 1.0 centimetri. L'80.2% dei cicli misurati presenta uno spessore compreso tra 2.0 e 12.0 centimetri.

6.8.2. Sedimentologia e petrografia

Lo studio dei campioni provenienti dalla miniera di Realmonte ha permesso di riconoscere la presenza di diverse associazioni mineralogiche.

Associati al salgemma, sono presenti anche altri minerali, evaporitici e non, la cui presenza può testimoniare cambiamenti del paleoambiente deposizionale condizionate da variazioni climatiche. In particolare, è stata rilevata la presenza di polialite, minerale meno solubile del salgemma, il quale precipita durante le fasi iniziali di evaporazione dell'acqua marina. La polialite risulta sempre presente sotto forma di microcristalli accumulati in livelli sottili, nei quali sono frequentemente presenti cristalli piramidali e cubici di salgemma e, più raramente, argilla. La presenza di sedimento argilloso è risultata scarsa rispetto al quantitativo inizialmente stimato da osservazioni macroscopiche in miniera.

Le osservazioni al microscopio ottico spesso non sono risultate sufficienti per discriminare tra polialite microcristallina e particelle di argilla, le quali condividono con la prima i colori di interferenza. L'indagine chimica al microscopio elettronico a scansione ha rilevato una scarsa diffusione di argilla che, quando presente, risulta sempre associata alla polialite (Fig. 51, 52). In alcuni casi sono stati evidenziati esempi di drappaggio ad opera del fango argilloso sui cristalli di salgemma. Un altro minerale presente è la kainite, fase estremamente solubile che costituisce uno dei prodotti finali della sequenza evaporativa. La kainite compare in determinati intervalli della porzione di successione indagata, ed è presente sia nella sua forma primaria microcristallina, che in macrocristalli, molto probabilmente secondari (Fig. 51F).

Per quanto riguarda il salgemma, sono state identificate la maggior parte delle facies tipiche di questo minerale evaporitico (Lugli et al., 1999). Le principali facies sedimentologiche osservate sono costituite da cumuliti, caratterizzate dall'accumulo di cristalli dal differente abito (cubi, piramidi, cristalli tabulari e zattere; Fig. 51). In particolare, la facies più frequente nella parte inferiore della successione indagata è quella cumulitica a cristalli tabulari. In corrispondenza di livelli a kainite diffusa, si assiste alla comparsa di cristalli cubici e piramidali e di relitti di zattere, che diventano la facies predominante rimpiazzando le morfologie cristalline tabulari.

Queste tessiture si rilevano anche nella parte alta della porzione indagata, in questo caso non necessariamente associate alla presenza di kainite (Fig. 51).

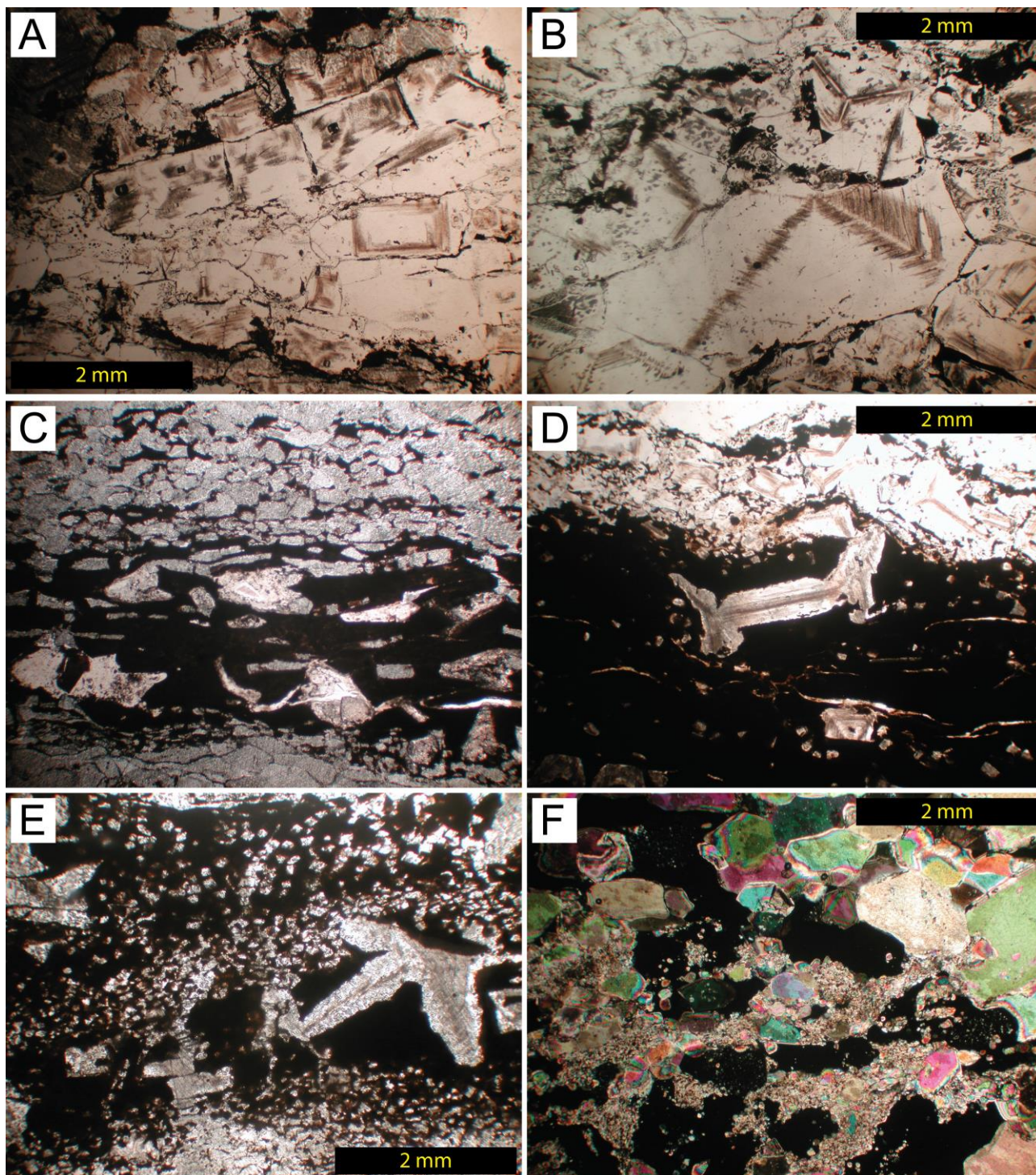


Figura 51 – Vari esempi di mineralizzazioni e tessiture presenti nella successione di Realmondo. A) Cristalli tabulari di salgemma (plates) fusi a formare la tipica tessitura a zattere. B) Grandi cristalli cubici e piramidali di salgemma associati a polialite di colore scuro. C, D) Cristalli di salgemma parzialmente corrosi all'interno di un livello di polialite e argilla. E) Grandi cristalli piramidali e piccoli cubi di salgemma, parzialmente corrosi all'interno di un livello di polialite. F) Cubi di salgemma (estinti) e cristalli di kainite macrocristallina secondaria che si accresce a spese della facies primaria, costituita da microcristalli. Immagini al microscopio ottico a luce trasmessa, nicol paralleli (A, B, C, D, E) ed incrociati (F).

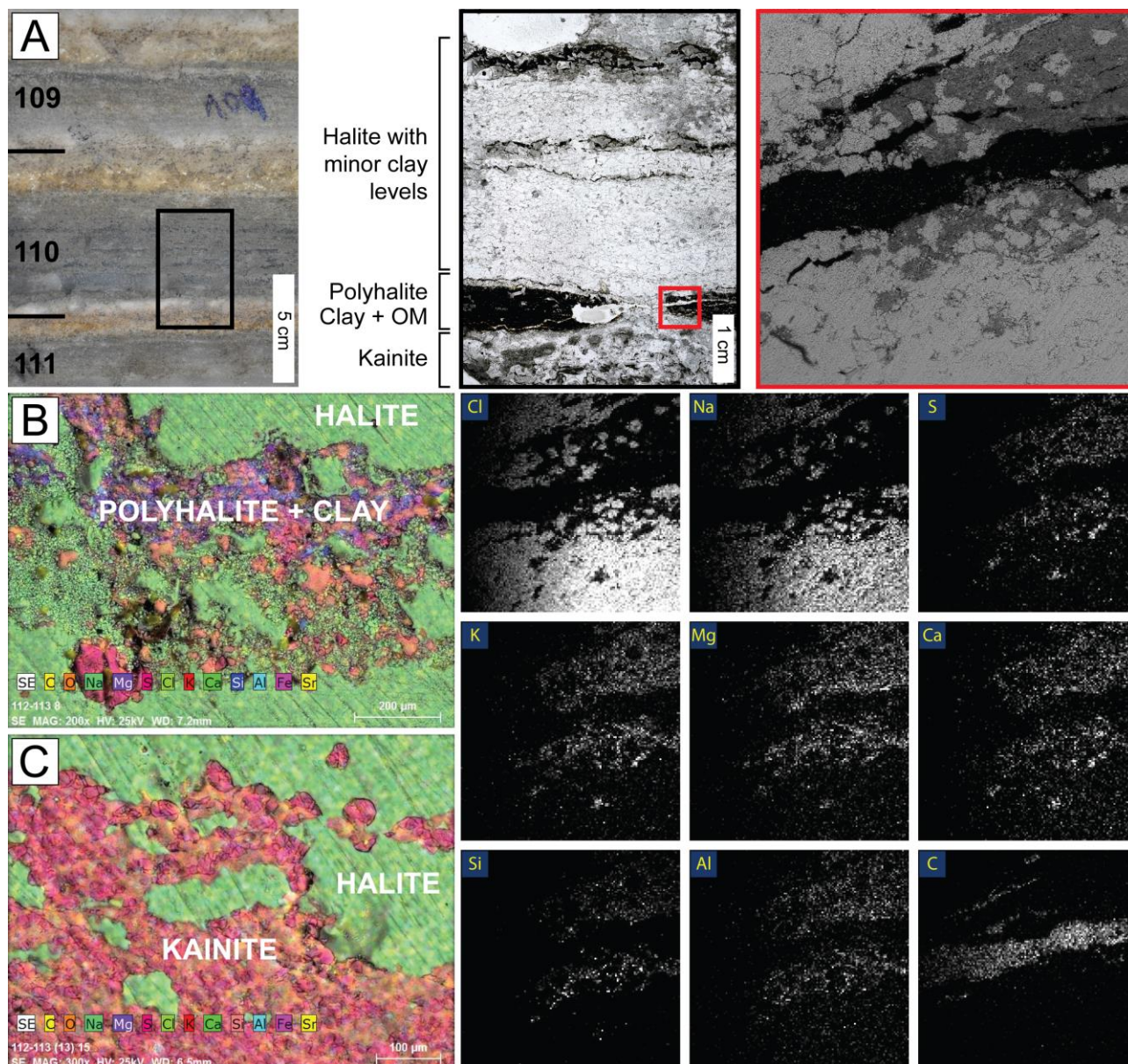


Figura 52 – A) indagine chimico composizionale ESEM di un ciclo della successione di Realmonte. B, C) Mappe composizionali SEMFEG raffiguranti la presenza di polialite, argilla e kainite associate al salgemma.

6.9. Discussione

6.9.1. Significato climatico delle diverse mineralizzazioni

Per quanto riguarda il significato attribuito alle differenti mineralizzazioni rinvenute, la deposizione della kainite, data la sua elevata solubilità, è verosimilmente avvenuta durante i periodi più aridi, in cui si potevano raggiungere le condizioni di saturazione più spinte. I livelli più consistenti di polialite microcristallina, caratterizzata da solubilità molto inferiore a quella del salgemma, sono invece rappresentativi di condizioni di minore concentrazione della salamoia. Tali condizioni all'interno del bacino possono essere determinate da significativi apporti di acque dolci provenienti dal continente, in seguito a periodi particolarmente umidi, interessati da abbondanti e durature precipitazioni. I livelli più sottili caratterizzati dalla presenza di questo minerale non necessariamente rappresentano un periodo di diluizione permanente della salamoia, ma possono essere ricondotti a periodi umidi di durata limitata nel tempo, come ad esempio forti eventi temporaleschi. Grazie alle analisi chimiche

ESEM e SEMFEG è stato possibile rilevare uno scarso contenuto di argilla, inizialmente sovrastimato dalle osservazioni macroscopiche (Fig. 52). Quando presente, l'argilla risulta sempre associata ai livelli ricchi in polialite e questo fatto è consistente con l'attribuzione della presenza di questo minerale a periodi di diluizione della colonna d'acqua, considerando il sedimento argilloso come prodotto del dilavamento delle aree continentali avvenuto durante i periodi più umidi. I livelli a polialite precedono sempre la deposizione cumulitica del salgemma, indicando un progressivo inaridimento delle condizioni climatiche, fino alla completa saturazione della salamoia che talvolta, in casi di aridità eccezionali, è indicata dalla presenza di intercalazioni di minerali molto solubili, come la kainite. Un'ulteriore prova a supporto della corrispondenza tra livelli a polialite e fase umida del ciclo climatico è data dalla presenza frequente di evidenze di corrosione e dissoluzione dei cristalli di minerali molto solubili (salgemma e, quando presente, kainite) precipitati al culmine dell'aridità, precedentemente alla fase di diluizione.

6.9.2. Variazioni di facies e significato climatico dei cicli deposizionali

La ciclica variazione tessiturale del salgemma suggerisce un controllo climatico sulla sedimentologia dei depositi salini. Le differenze tessiturali sono influenzate dal grado di salinità, dalla velocità di evaporazione e dalle condizioni di turbolenza superficiale delle acque. In linea generale, in contesti completamente saturi, i cristalli di salgemma si formano frequentemente all'interfaccia aria-acqua. Una genesi di questo tipo è caratterizzata dallo sviluppo di cristalli tabulari, tenuti a galla dalla tensione superficiale dell'acqua. Questi cristalli, in determinate condizioni di tranquillità superficiale, possono continuare ad accrescersi molto velocemente in superficie e possono fondersi tra loro formando zattere di cristalli tabulari e piramidali, anche di enormi dimensioni. Nel caso invece di contesti maggiormente disturbati, a causa della turbolenza delle acque e/o dell'azione diretta dal vento, i cristalli risultano impossibilitati ad accrescersi in superficie e precipitano sul fondo accumulandosi in depositi cumulitici costituiti da cristalli principalmente tabulari.

La parte di successione indagata è stata suddivisa informalmente in 3 porzioni, caratterizzate da caratteristiche sedimentologiche simili. In particolare, porzione inferiore (ciclo 268 – 182), porzione intermedia (ciclo 181 – 39) e porzione superiore (ciclo 38 – 0). La parte inferiore della successione è caratterizzata dalla presenza di cumuliti di cristalli tabulari. I cristalli tabulari sono associati a condizioni di modesta energia superficiale, tipica della presenza di moto ondoso. La diffusione di questa facies indica una deposizione in un contesto relativamente profondo, caratterizzato da un bacino idrico ancora esteso, con un'ampia superficie sulla quale può agire il vento, influenzando le condizioni evaporative. L'instabilità superficiale non permetteva ai cristalli tabulari di salgemma di accrescersi e questi precipitavano verso il fondale, accumulandosi. L'assenza di kainite in questo intervallo, associata alle caratteristiche sedimentologiche del salgemma, suggerisce condizioni di minore aridità. La salamoia in questo periodo risultava tendenzialmente meno densa, rispetto agli intervalli caratterizzati da kainite. La prima comparsa delle facies a cubi e piramidi, associata alla presenza di kainite, testimonia un incremento dell'aridità ed un conseguente tasso di evaporazione più elevato. Questo comportò una diminuzione del livello del mare, che causò il restringimento del corpo idrico, rendendo la superficie meno turbolenta e permettendo la formazione di cristalli maggiormente sviluppati. Le condizioni di maggior saturazione della salamoia, testimoniate dalla precipitazione della kainite, causarono l'aumento della densità dell'acqua, rendendola ancora meno sensibile all'azione del vento. Discorso simile può essere fatto anche per la parte apicale della successione indagata, in corrispondenza della quale, pur non raggiungendo condizioni di saturazione

tali da far precipitare la kainite, la diminuzione del livello del mare ha comunque permesso lo sviluppo di cristalli cubici e piramidali, spesso organizzati in zattere, sintomo di una situazione superficiale più statica. La scomparsa delle tessiture a cumuliti di cristalli tabulari nella parte alta della successione conferma quindi il trend shallowing-upward della stessa, dimostrando una chiara risposta micro-tessiturale dei minerali evaporitici ad un contesto di mare progressivamente meno profondo, fino all'esposizione subaerea, testimoniata dalle evidenze di disseccamento e dalla presenza di fessure da dissoluzione. Questo viene ulteriormente confermato dal progressivo aumento generale dello spessore dei singoli cicli verso la parte alta della successione.

6.9.3. Ciclicità ad alta frequenza e periodicità climatiche

Una marcata ciclicità ad altissima frequenza (annuale o pluriennale) formata dall'alternanza ciclica delle fasi mineralogiche è stata identificata dall'indagine delle tessiture del salgemma lungo l'intera successione indagata ed all'interno di un singolo ciclo deposizionale. Data la complessità delle caratteristiche sedimentologiche e mineralogiche, non è stato possibile identificare un'unica tipologia di ciclo elementare rappresentativo dell'intero intervallo studiato. Condizioni paleoambientali mutevoli causano variazioni deposizionali lungo l'intera successione.

Per questo motivo, sono stati riconosciute diverse tipologie di cicli elementari, ognuna delle quali è rappresentativa per una porzione specifica della successione. Le variazioni sedimentologiche e del contenuto mineralogico cicliche osservate sono relazionabili a cambiamenti climatici a cadenza stagionale (estate/inverno – arido/umido).

Porzione inferiore

Sono due i cicli deposizionali tipici di questa parte della successione, differenziati a seconda della presenza o meno di kainite. In particolare, il primo ciclo, bipartito, è composto da un livello bianco alla base costituito da polialite microcristallina e cubi di salgemma, seguito da una cumulite di cristalli tabulari di salgemma. Quando è presente anche la kainite, essa si posiziona nella parte alta del ciclo. In particolare, il ciclo tipo di questa porzione è caratterizzato da un livello basale costituito da polialite, raramente associata a sedimento argilloso, seguito da una banda di spessore variabile interamente costituita da kainite, spesso ricristallizzata; il ciclo si chiude con un livello di kainite associata a cubi e piramidi di salgemma (Fig. 53).

Porzione intermedia

Anche in questo caso, sono stati riconosciuti due cicli elementari. Il primo, bipartito, presenta alla base un livello bianco di polialite microcristallina, seguito da una cumulite di salgemma a cristalli tabulari. Il secondo, rappresentativo degli intervalli caratterizzati dalla presenza di kainite, presenta alla base un livello composto da polialite, raramente associata ad argilla; il ciclo prosegue con una banda di salgemma in facies a cumulite di cubi, piramidi e zattere, spesso associati a kainite, per poi chiudersi con un livello dove la kainite, spesso ricristallizzata, risulta molto abbondante (Fig. 54).

Porzione superiore

Il ciclo elementare bipartito, rappresentativo di questa porzione della successione indagata, presenta alla base un livello composto da cubi di salgemma associati a polialite microcristallina e si chiude con una cumulite di cristalli cubici, piramidali e zattere di salgemma (Fig. 55).

L'analisi preliminare degli spettri di frequenza relativi agli spessori dei cicli deposizionali misurati ha permesso di riconoscere un picco significativo di periodicità di circa 11 anni, il quale potrebbe corrispondere alla ciclicità climatica di variazione delle macchie solari (11-SSC - *11 yr sunspot number solar cycle*, Hoyt e Schatten, 1997) responsabile dell'aumento della temperatura globale superficiale e di quella degli oceani, che avrebbe potuto favorire ciclicamente in modo più intenso la precipitazione di evaporiti.

Ciclicità simili erano state riscontrate anche dall'indagine dell'unità superiore di questo deposito salino (Manzi et al., 2012).

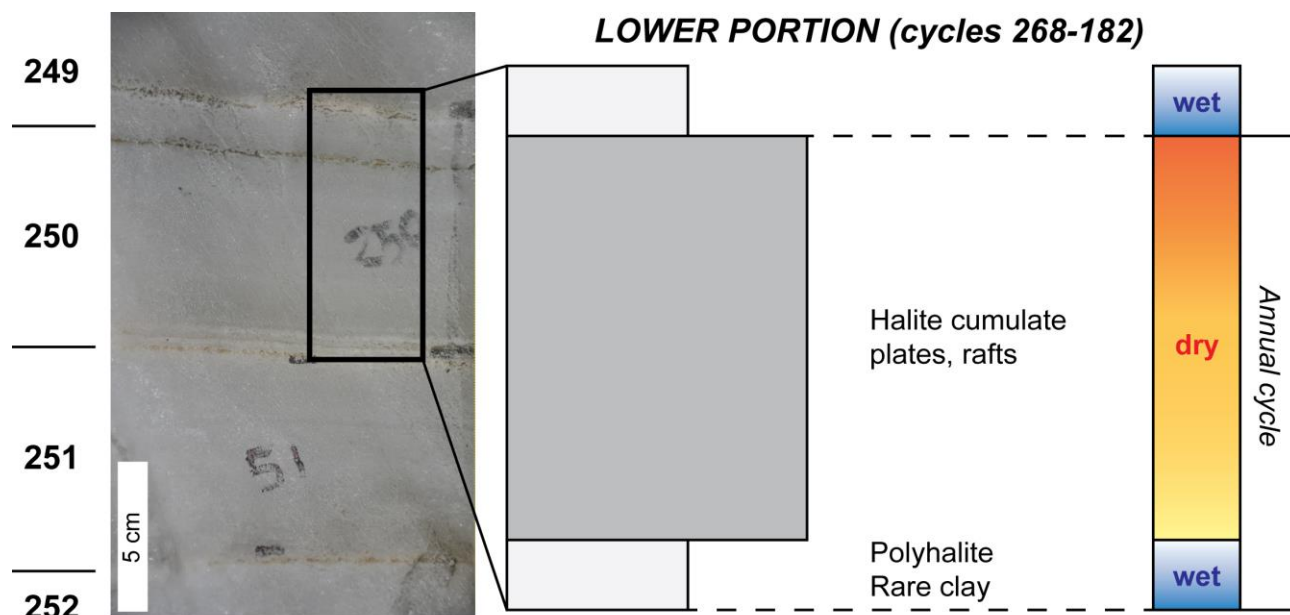


Figura 53 – Rappresentazione schematica di un ciclo stagionale di deposizione relativo alla porzione inferiore della successione, con indicate l'alternanza di minerali e le variazioni di tessitura del salgemma.

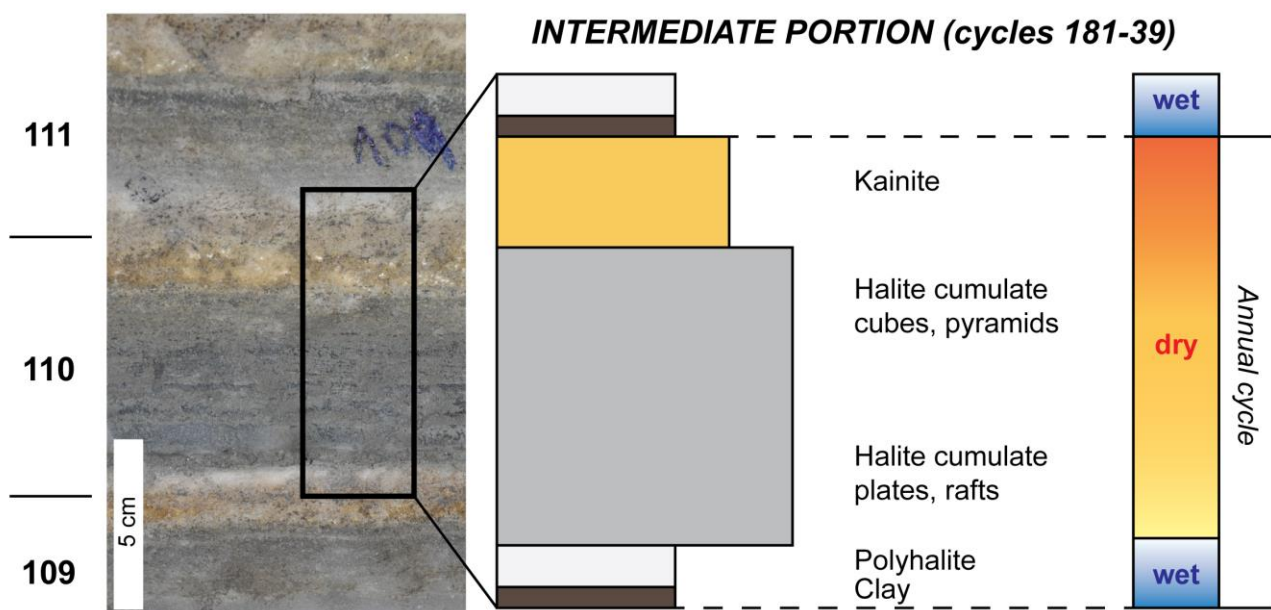


Figura 54 – Rappresentazione schematica di un ciclo stagionale di deposizione relativo alla porzione intermedia della successione, con indicate l'alternanza di minerali e le variazioni di tessitura del salgemma.

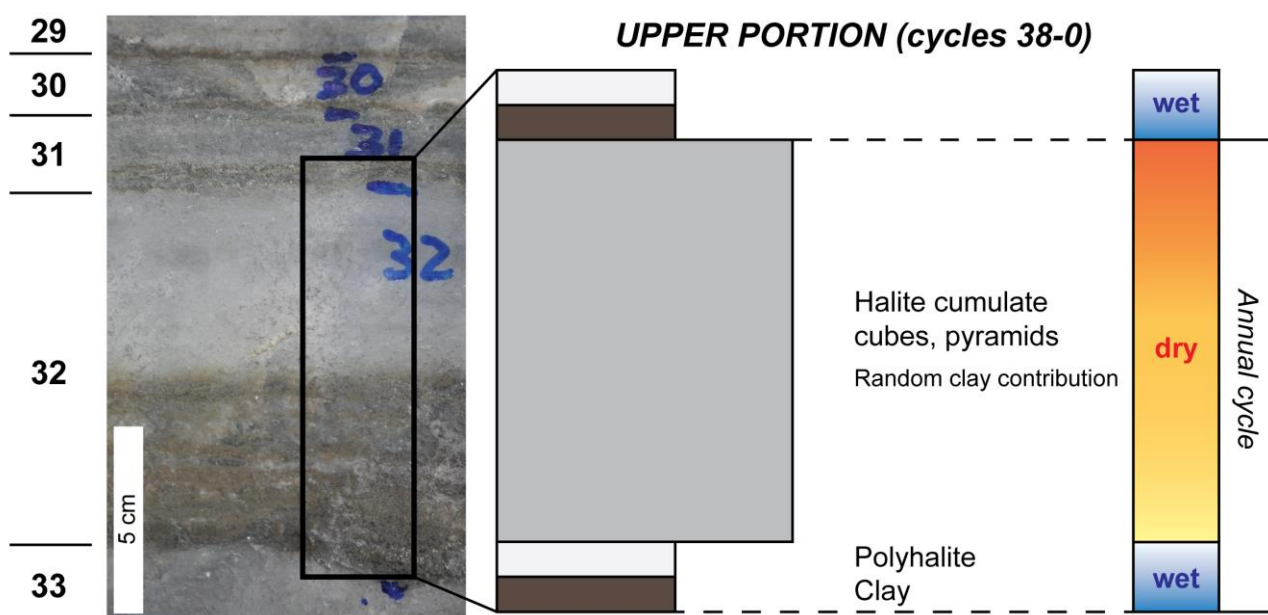


Figura 55 – Rappresentazione schematica di un ciclo stagionale di deposizione relativo alla porzione superiore della successione, con indicate l'alternanza di minerali e le variazioni di tessitura del salgemma.

6.10. Conclusioni

L'indagine della unità inferiore della successione evaporitica della miniera di Realmonte ha permesso di identificare e valutare lo spessore e le caratteristiche di 268 cicli deposizionali discreti, ciascuno dei quali risulta solitamente costituito dalla sovrapposizione di minerali a solubilità crescente dal basso verso l'alto: argilla, polialite, salgemma e kainite. Grazie ad analisi petrografiche, sedimentologiche e chimico-composizionali di alcuni intervalli cruciali è stato possibile riconoscere i differenti cicli deposizionali elementari, estremamente variabili lungo l'intera successione indagata. La definizione di questi ha fornito un contributo significativo alla comprensione dell'influenza climatica sulla ciclicità deposizionale dei minerali evaporitici, in relazione con un generale contesto regressivo culminante con una superficie di esposizione locale. La ciclica variazione tessiturale del salgemma suggerisce un controllo climatico sulla sedimentologia dei depositi salini. La scomparsa delle tessiture a cumuliti di cristalli tabulari nella parte apicale della successione conferma il trend shallowing-upward della stessa, dimostrando una chiara risposta micro-tessiturale dei minerali evaporitici ad un contesto di mare progressivamente meno profondo. Una marcata ciclicità ad altissima frequenza (annuale o pluriennale) è stata identificata grazie all'indagine delle tessiture del salgemma presente nei singoli cicli deposizionali, caratterizzate da alternanze di cristalli tabulari, indice di condizioni di maggior spessore della lama d'acqua, che sfumano in tessiture a cubi, zattere e piramidi, caratteristiche di condizioni più aride (e quindi di tasso di evaporazione più elevato), che si ripetono a cadenza stagionale. Le fasi più umide, che marciano l'inizio di un ciclo di deposizione, si manifestano con la parziale dissoluzione dei minerali precipitati (salgemma e, quando presente, kainite) e la deposizione di sottili livelli di polialite e argilla, indici di una maggiore diluizione della salamoia evaporante, imputabili ad un maggiore contributo di acque dolci provenienti dal continente e quindi ad un maggiore tasso di precipitazioni (Fig. 56). Il riconoscimento di una buona corrispondenza tra la frequenza degli spessori dei cicli misurati e la periodicità climatica relativa al ciclo delle macchie solari (11 SSC – 11 yr sunspot number solar cycle) suggerisce una possibile influenza di questa ciclicità climatica pluriennale (10-13 anni) sulla precipitazione più o meno abbondante delle evaporiti durante il picco di aridità stagionale.

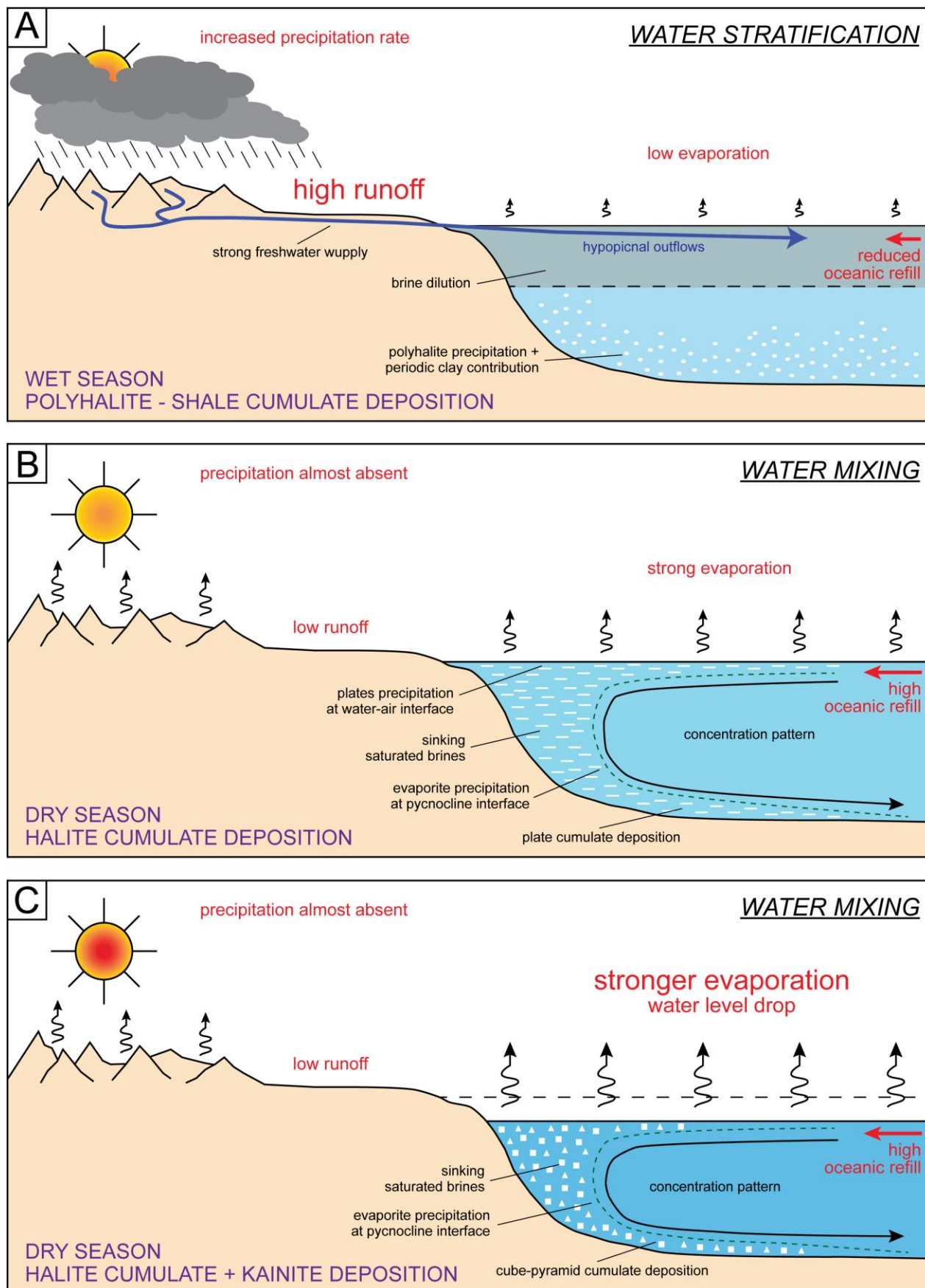


Figura 56 – Modello schematico di deposizione evaporitica annuale. A) Ingenti apporti continentali durante la stagione umida causano la diluizione della salamoia, con precipitazione di polialite. B, C) L'inaridimento progressivo del clima permette la saturazione della salamoia, garantendo il mixing della colonna e la deposizione di cumuliti (plates, cubi e piramidi) di salgemma. (Modificato da Manzi et al., 2012).

7. Il corpo salino profondo del bacino levantino (*offshore* Israele): caratterizzazione geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

7.1. Introduzione

Una delle aree più importanti per la ricostruzione del quadro stratigrafico e paleoambientale del Messiniano superiore per quanto riguarda i contesti bacinali più profondi del Mediterraneo è costituita dal bacino levantino. Questa zona potrebbe conservare informazioni essenziali per la sempre più accurata definizione degli scenari che si svilupparono nelle varie zone del Mediterraneo durante le diverse fasi della crisi di salinità. Le indagini sismiche hanno rilevato sostanziali differenze tra la successione evaporitica del Mediterraneo orientale ed i depositi preservati nell'area occidentale, la comprensione delle quali permetterebbe di delineare un quadro completo della risposta di questi due bacini all'instaurarsi ed al protrarsi delle condizioni evaporitiche in termini di tipologia di rocce e timing deposizionale. Sebbene alcuni sondaggi profondi abbiano intercettato e perforato la sequenza evaporitica di quest'area per scopi commerciali, l'intera successione messiniana non è stata recuperata e la maggior parte dei dati rimane inaccessibile al mondo accademico. L'assenza di un record litologico che permetta di indagare direttamente le successioni messiniane profonde non consente di ottenere risposte certe riguardo numerosi aspetti, che sarebbero di fondamentale importanza per la costruzione di un modello evolutivo valido per l'evento messiniano.

La disponibilità di numerosi campioni provenienti da attività industriali di perforazione profonda per la ricerca di idrocarburi nel bacino levantino (Fig. 58), ha costituito un'opportunità unica per poter indagare le rocce conservate sul fondo del Mediterraneo orientale. Grazie ad una collaborazione con il *Geological Survey of Israel*, sono stati caratterizzati dal punto di vista petrografico e geochimico isotopico ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) tre differenti sondaggi intercettanti la suite evaporitica depositatasi nelle zone profonde dell'*offshore* di Israele durante il Messiniano superiore.

Lo scopo principale di queste indagini è stato quello di definire con maggiore precisione il timing deposizionale dell'unità salina dell'*offshore* levantino, necessario ai fini di correlazione dei depositi profondi con le unità *onshore* del Mediterraneo orientale e della definizione dell'*onset* della crisi di salinità in quest'area. Inoltre, questo studio aveva l'obiettivo di affrontare problemi metodologici riscontrati nel corso di analisi geochimiche passate per quanto riguarda i depositi profondi di salgemma.

7.2. I depositi messiniani profondi

L'impossibilità di poter indagare in modo diretto un record litologico completo delle successioni messiniane profonde conservate al di sotto del fondale del Mediterraneo costituisce un ostacolo al momento insormontabile per la completa interpretazione dell'evoluzione sedimentaria dei differenti contesti bacinali durante la MSC. Solamente pochi metri della porzione più superficiale delle successioni profonde sono stati recuperati durante le campagne oceanografiche; le informazioni riguardo l'organizzazione stratigrafica e la natura di queste unità provengono quasi esclusivamente da dati sismici (Hsü et al., 1973a, b; Hsü et al., 1978; Ryan e Cita, 1978; Lofi et al., 2005; Bertoni e Cartwright, 2006; Lofi et al., 2011a, b), ma, data la complessità del segnale sismico *offshore* e della enorme variabilità in termini di geometrie ed estensione dei depositi, essi non consentono ancora un

efficiente controllo litostratigrafico sulla maggior parte della sequenza messiniana (Roveri et al., 2014a).

I principali riflettori sismici nel dominio *offshore* corrispondono a superfici erosive ed ai limiti delle differenti unità deposizionali, tra cui i principali sono costituiti dalla superficie erosiva intra messiniana (*Messinian Erosional Surface* – MES) ed uno spesso corpo salino (*Mobile Unit* – MU), diffuso per la maggior parte nelle aree più profonde del Mediterraneo (Lofi et al., 2011a, b; Roveri et al., 2014a; Fig. 57). Sono rare le situazioni in cui risulta possibile indagare in modo diretto i depositi salini tipici dei contesti più profondi del Mediterraneo; in alcuni fortunati casi, fattori essenzialmente tettonici hanno posto questi depositi in condizioni sub-affioranti. Uno di questi è costituito dalla miniera di Realmonte in provincia di Agrigento (bacino di Caltanissetta, Sicilia; Lugli et al., 1999; Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2012), ma le complessa evoluzione tettonica dell'area ed il peculiare comportamento del sale nel sottosuolo rendono complicate le relazioni stratigrafiche con le altre unità geologiche. Per questo motivo occorre fare affidamento alle ricostruzioni geofisiche, che hanno permesso di distinguere differenti unità deposizionali sulla base delle differenti facies sismiche. I contesti profondi del Mediterraneo occidentale sono caratterizzati dalla presenza della cosiddetta “Trilogia Messiniana” (Montadert et al., 1970), all'interno della quale la MU è compresa tra altre due unità sismiche (*Lower Unit* – LU e *Upper Unit* – UU) che in termini di processi deposizionali possono essere correlate rispettivamente con parte delle unità *onshore* PLG ed RLG (LU) e con i depositi del Messiniano terminale e del Pliocene basale (UU), anche se quest'ultima unità risulta raramente distinguibile sismicamente a causa del suo limitato spessore (Roveri et al., 2014a, c). Per quanto riguarda il Mediterraneo orientale, solo la MU è chiaramente osservabile dalle linee sismiche, la quale può essere suddivisa internamente in sotto-unità.

I record sismici della crisi di salinità differiscono sostanzialmente tra Mediterraneo occidentale ed orientale (Lofi et al., 2011a, b). Non è semplice per questo motivo correlare le differenti unità sismiche individuate, in particolar modo per quanto riguarda la MU, poiché le due aree risultano al giorno d'oggi separate dalla soglia siciliana (Fig. 57). Un tentativo di correlazione tra le successioni profonde ed un *tuning* astronomico delle stesse è stato proposto da Roveri et al. (2014b). Rimane comunque difficile definire se la deposizione del corpo salino nei due bacini sia avvenuta in maniera sincrona o diacrona; le due aree de Mediterraneo potrebbero infatti aver risposto in maniera diversa (e magari con tempistiche differenti) alle variazioni paleoambientali e paleoidrologiche causate dalla restrizione della connessione con l'oceano Atlantico (Roveri et al., 2014a). Sfortunatamente, il momento esatto della deposizione dei differenti corpi salini non può essere definito per mezzo di datazioni assolute. Per questo motivo, finché non saranno effettuati sondaggi profondi con lo scopo di perforare l'intera sequenza evaporitica messiniana sepolta al di sotto del fondale del Mediterraneo, l'unica possibilità è quella di definire un'età dei depositi salini facendo riferimento ai vincoli stratigrafici forniti dalle sottostanti e sovrastanti unità geologiche (Manzi et al., 2016a).

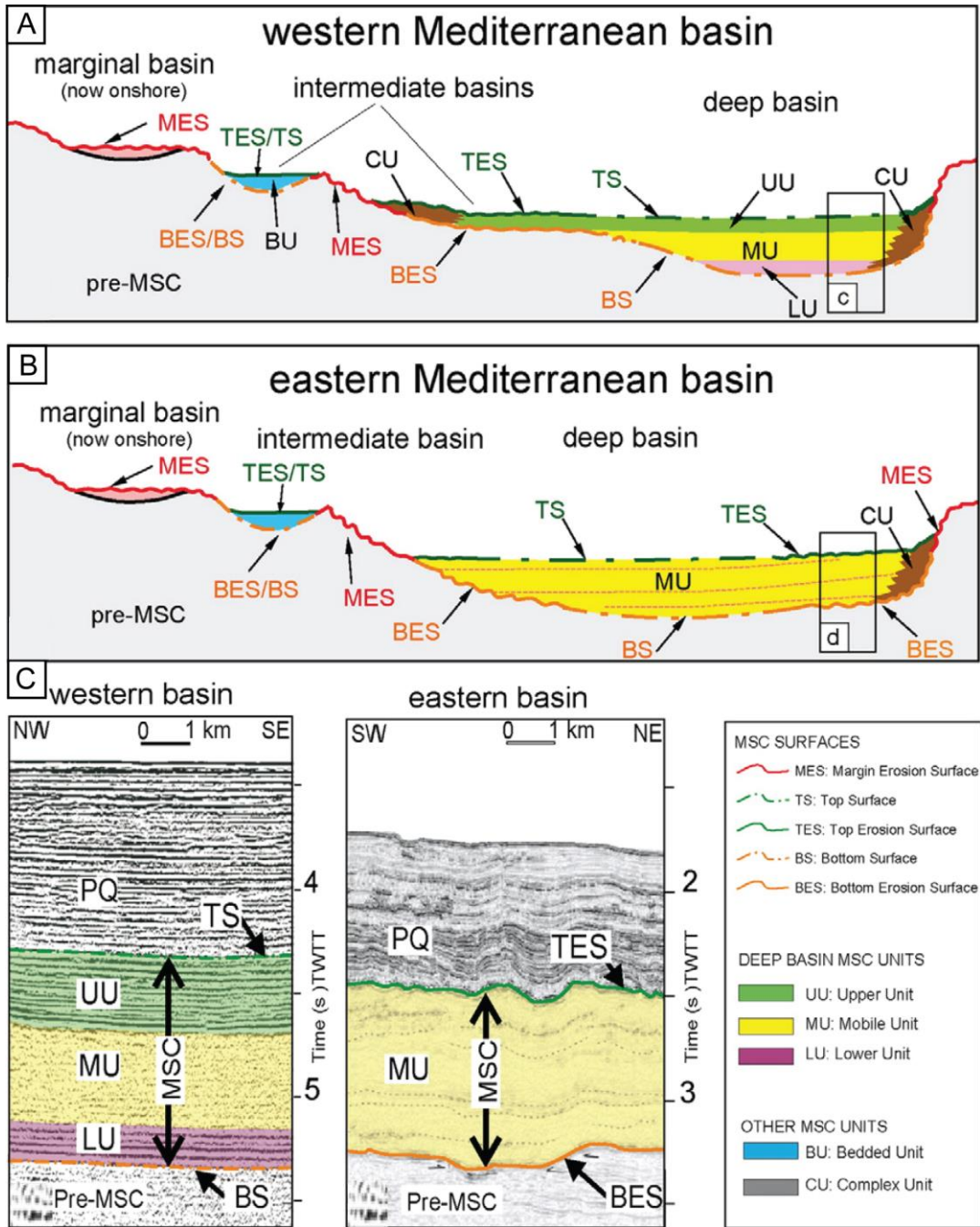


Figura 57 – Rappresentazione schematica (non in scala) dell’organizzazione dei marker sismici della crisi di salinità per quanto riguarda il Mediterraneo occidentale (A) ed orientale (B). C) Record sismici delle due aree del Mediterraneo, le quali mostrano le evidenti differenze tra le unità sismiche individuabili (da Roveri et al., 2014a).

7.3. Bacino levantino

Il margine continentale levantino (Fig. 58) si formò in seguito ad una serie di episodi di rifting che si svilupparono nell’attuale area del Mediterraneo orientale a cavallo tra la fine del Permiano e l’inizio dell’era Mesozoica. Il movimento verso Nord dei blocchi di crosta continentale diede origine al bacino levantino, che costituisce un relitto dell’antico oceano della neo-Tetide (Robertson e Dixon, 1984; Garfunkel, 1998, 2004). In seguito a questa fase estensionale, si instaurarono condizioni di margine passivo, caratterizzate da un prolungato rilassamento termico e da subsidenza post-rift (Garfunkel e Derin, 1984), che permisero un approfondimento progressivo dell’area e la deposizione di sedimenti pelagici. La successiva chiusura della neo-Tetide, durante il tardo Cretaceo, diede inizio

ad una fase di compressione, che generò l'arco Siriano. Il periodo compreso tra il Cretaceo superiore e l'Eocene Medio fu caratterizzato da un'intensa deformazione strutturale, legata all'evoluzione dell'arco Siriano che si protrae fino al Miocene Inferiore (Tibor et al., 1992; Druckman et al., 1995; Garfunkel, 1998;). Questa fase generò la formazione di canyon sottomarini che causarono la profonda incisione dell'area di scarpata continentale (Druckman et al., 1995, Gardosh et al., 2008, Steinberg et al., 2011, Bar, 2009). Durante il Miocene Inferiore, l'area del bacino levantino venne sottoposta ad *uplift* tettonico che risultò nell'aumento di apporto sedimentario e nella reincisione dei canyon, che si estesero all'area di piattaforma. Alla fine del Miocene, in corrispondenza della crisi di salinità del Messiniano, la riduzione della connessione tra Atlantico e Mediterraneo permise la deposizione di enormi spessori di evaporiti sul fondale del bacino, mentre il margine continentale era affetto da intensi fenomeni di erosione (Garfunkel e Almagor, 1987). Con la fine del Miocene, si verificò il ritorno a condizioni marine normali. L'attività erosiva dei canyon cessò durante il Pliocene e questi risultano oggi sepolti da sedimenti silicoclastici giunti principalmente dal Nilo, anche se la presenza di numerosi pozzi di sondaggio ha permesso di ricostruirne la stratigrafia in modo dettagliato (Druckman et al., 1995; Lugli et al., 2013).

Sebbene sia stato dimostrato come il modello evolutivo a tre fasi della crisi di salinità del Messiniano può essere applicato anche al settore orientale del Mediterraneo, almeno per quanto riguarda i suoi bacini marginali (Manzi et al., 2016a), nel bacino levantino non è presente la classica trilogia evaporitica che contraddistingue il Mediterraneo centro-occidentale (Fig. 57) ed il motivo di questa differente organizzazione stratigrafica è ancora molto dibattuto. La Formazione Mavqiim comprende le evaporiti depositatesi durante la crisi di salinità. Essa è costituita da un'unità salina principale, che si inspessisce progressivamente allontanandosi dal margine israeliano raggiungendo quasi i 2 km di spessore (Ryan e Cita, 1978; Gvirtzman et al., 2013). La sequenza evaporitica risulta eterogenea dal punto di vista geofisico. Essa contiene al suo interno alcuni evidenti riflettori sismici, interpretati come intercalazioni terrigene, che hanno permesso di suddividerla in sei sotto-unità, calibrate con le curve astronomiche e degli isotopi dell'ossigeno e con i picchi glaciali (Roveri et al., 2014b). L'unità salina è delimitata superiormente da una superficie erosiva irregolare, che può essere tracciata verso terra alla base delle incisioni del margine israeliano (Bertoni e Cartwright, 2006; Gvirtzman et al., 2013). Inoltre, è stata rilevata la presenza di evaporiti solfatiche risedimentate all'interno dei canyon sottomarini che incidono i margini del bacino (Lugli et al., 2013). Le evaporiti profonde del Mediterraneo orientale poggiano su depositi fini, che vengono considerati appartenenti al periodo pre-evaporitico, che però ad oggi non risultano ancora descritti in dettaglio.

7.4. Materiali e metodi

La parte sperimentale di questo lavoro ha previsto l'indagine petrografica e geochemico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) di campioni provenienti da tre differenti pozzi di sondaggio industriale per la ricerca di idrocarburi (Hannah1, Myra1 ed Aphrodite2; Fig. 58). I campioni, costituiti da cuttings, sono stati inizialmente caratterizzati dal punto di vista petrografico sia attraverso l'utilizzo di uno stereo microscopio, che per mezzo di indagine in sezione sottile. In seguito, sono stati selezionati i migliori frammenti in funzione delle analisi di geochemica isotopica, per un totale di 43 campioni, così distribuiti: 11 campioni dal pozzo Hannah1, 13 da Myra1 e 19 da Aphrodite2. Essi sono essenzialmente costituiti da frammenti di salgemma puro, eccezion fatta per due campioni di calcare micritico relativi alla porzione inferiore di Myra1 e tre campioni di anidrite provenienti dalla parte sommitale dei pozzi Hannah1 e Myra1 (Appendice B, paragrafo 3).

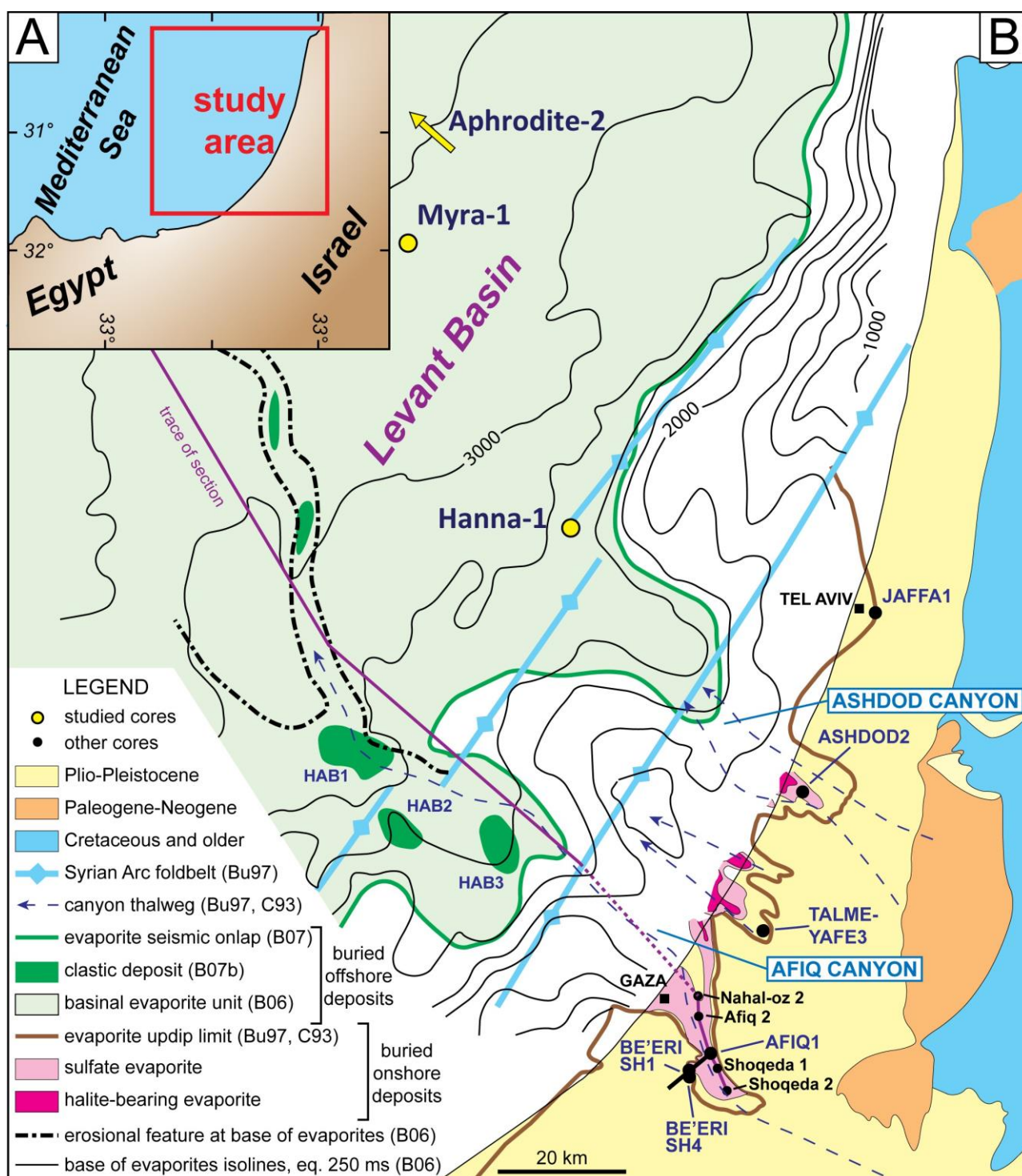


Figura 58 – Mappa geologica semplificata della costa del levantino (Mediterraneo orientale) con indicata la distribuzione delle evaporiti messiniane e la collocazione dei pozzi di sondaggio studiati (modificato da Lugli et al., 2013).

7.5. Discussione dei dati

I risultati delle analisi geochemico-isotopiche sono riportati in Tabella 3 (Appendice C), insieme alle informazioni relative ai campioni indagati. L'incertezza interna per quanto riguarda i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è indicata come doppio errore standard assoluto (2 S.E.).

I vari *stage* di evoluzione geochemica che caratterizzarono le acque del Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano sono delineati da valori isotopici di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ differenti a tal punto da non

permettere una significativa sovrapposizione tra valori isotopici del terzo stadio e quelli dei due *stage* precedenti. Questo aspetto può costituire un importantissimo strumento utile per considerazioni di tipo cronostratigrafico (Roveri et al., 2014b).

Il pattern di distribuzione dei pozzi di sondaggio indagati ha permesso di osservare la geometria del corpo salino del bacino levantino. I tre sondaggi risultano pressoché allineati in direzione NW-SE (Fig. 58B, 59A), ad una distanza dalla costa compresa tra 40 km (Hannah1) e circa 200 km (Aphrodite2). Dai log di pozzo risulta evidente l'ispessimento del corpo salino man mano che ci si allontana dal margine orientale del bacino, il quale raggiunge uno spessore totale di circa 1800 metri (Fig. 59B).

Per quanto riguarda il sondaggio Aphrodite2, i campioni provengono interamente dall'unità salina, come dimostrato anche dall'indagine petrografica dei frammenti utilizzati per ottenere il segnale geochimico, costituiti interamente da salgemma puro. Essi mostrano valori isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compresi all'interno del *range* geochimico riferito ai primi due stadi della crisi di salinità del Messiniano (0.708800 – 0.709080; Fig. 59B), ovvero quello costituito dai valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ottenuti dall'indagine geochimica delle unità PLG e RLG, sia in contesti *onshore* che *offshore* (Roveri et al., 2014b).

Proseguendo verso il margine di Israele, i campioni provenienti dal pozzo Myra1 hanno permesso di indagare il corpo salino principale, il quale, analogamente al sondaggio precedente, mostra valori compatibili con le prime due fasi MSC (Fig. 59B). In due casi, i valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ risultano significativamente più elevati del *range* oceanico (0.709235 ± 0.000008 , 0.709406 ± 0.000007). L'elevata radiogenicità di questi due campioni, che raggiungono valori non compatibili nemmeno con il segnale isotopico odierno, permette di ipotizzare la presenza di qualche tipologia di contaminazione che possa aver considerevolmente alterato il segnale geochimico originario. È stato possibile inoltre ottenere il dato geochimico riferito ai depositi sottostanti l'unità evaporitica (Fig. 59B). In particolare, i valori isotopici di due campioni provenienti dalla base del corpo salino, costituiti da un sedimento fine carbonatico, possono permettere di porre un vincolo temporale inferiore al deposito, in quanto risultano compatibili con il segnale relativo ai depositi pre-evaporitici o con quello del primo stadio della crisi di salinità (Roveri et al., 2014b).

Per quanto riguarda il sondaggio Hannah1, i campioni provenienti dall'unità salina, costituiti da frammenti di salgemma puro con rara presenza di anidrite e sedimento fine argilloso, mostrano un segnale perfettamente ascrivibile alla famiglia isotopica dei depositi della prima e seconda fase della crisi (Roveri et al., 2014b). Due campioni provenienti dalla porzione superiore del sondaggio, compresa tra 2100 e 1900 m di profondità, mostrano valori nettamente inferiori (0.708599 ± 0.000006 , 0.708636 ± 0.000006), compatibili con il segnale geochimico del terzo stadio della crisi di salinità (Fig. 59B). La presenza di una sottile unità anidritica posta al tetto del corpo salino è stata documentata dall'analisi petrografica dei cuttings e dai log di pozzo. I valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi alla porzione superiore del sondaggio Hannah1 potrebbero essere relazionabili con questa unità, depositatasi possibilmente durante il terzo stadio della crisi di salinità.

I dati isotopici provenienti dai tre pozzi di sondaggio relativi al deposito di salgemma mostrano tutti un segnale compatibile con il *range* delle prime due fasi della crisi, permettendo di ipotizzare la deposizione dell'unità salina durante questo periodo.

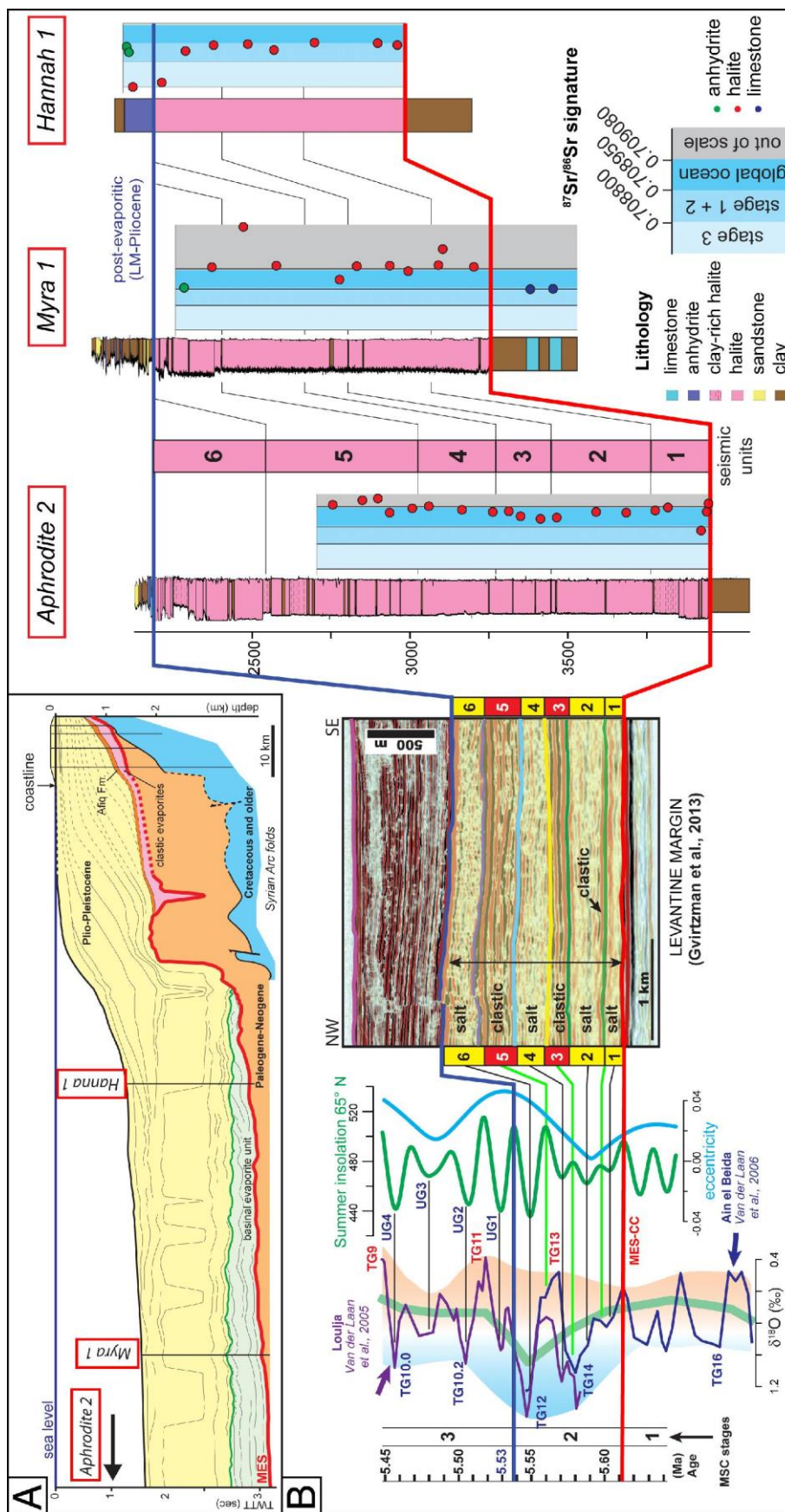


Figura 59 – A) Sezione geo-sismica schematica dell'area di studio, con la collocazione dei pozzi indagati (modificato da Lugli et al., 2013). B) Nuovi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ plottati rispetto ai log litologici dei tre pozzi di sondaggio studiati, i quali sono stati correlati con la sequenza evaporitica offshore del Mediterraneo orientale utilizzando il tuning proposto da Roveri et al., 2014b.

7.6. Conclusioni

I campioni a disposizione sono costituiti da cuttings, questo rende difficile ricostruire un quadro stratigrafico ad alta risoluzione e descrivere le caratteristiche sedimentologiche e petrografiche della successione evaporitica; tuttavia l'elevato numero di determinazioni isotopiche provenienti da tre differenti pozzi di sondaggio localizzati nel bacino levantino ha permesso di ottenere per la prima volta un profilo verticale del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ all'interno della successione messiniana *offshore* del Mediterraneo orientale.

I dati provenienti dall'unità salina sono compatibili con il segnale geochimico relativo alla prima e seconda fase MSC, permettendo di relegare la deposizione di questa unità a questo intervallo. La presenza di valori nettamente inferiori riferiti alla porzione superiore del pozzo Hannah1, unita alle interpretazioni dei log di pozzo, possono suggerire la presenza di una unità al tetto del corpo salino, costituita da evaporiti solfatiche depositatesi durante il terzo stadio della crisi di salinità.

Questi nuovi dati hanno fornito un importante supporto allo studio dei dati geognostici ed alle indagini sismiche per interpretare e ricostruire nella sua interezza la successione messiniana del bacino del Levante.

8. Indagine geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) di associazioni faunistiche del Messiniano superiore: evoluzione paleoidrologica del Mediterraneo durante la fase Lago Mare

8.1. Introduzione

In questo capitolo viene riportato uno studio affrontato durante il primo anno di dottorato, finalizzato a fornire un contributo per la miglior comprensione dell'evento Lago Mare che caratterizzò la fase finale del Messiniano. La diffusione di faune ipoaline durante l'ultimo stadio della crisi di salinità del Messiniano testimonia un drastico cambiamento nelle condizioni idrologiche ed ecologiche del Mediterraneo. Secondo le ricostruzioni più comunemente accettate (Roveri et al., 2014a, 2016; Fig. 2), il Mediterraneo, parzialmente o completamente isolato dall'Atlantico, si arricchisce di acque dolci di origine fluviale e/o provenienti dalla Paratetide, trasformandosi in questo modo in un grande bacino salmastro. Oltre alle faune ipoaline ad affinità paratetidea si rinvencono però anche tracce di organismi tipici di ambienti marini e/o che necessitano nel loro ciclo vitale di un passaggio in acque marine; si tratta essenzialmente di pesci (Carnevale et al., 2008) e foraminiferi planctonici. Il ritrovamento di queste faune, in particolar modo dei foraminiferi, complica le ricostruzioni paleoambientali per lo stadio finale della crisi di salinità, mettendo in discussione il quadro paleogeografico che prevede un Mediterraneo completamente isolato durante questa fase e, per molti autori, caratterizzato da un livello di base molto più basso di quello globale e costituito da bacini ipoalini non connessi tra loro. Il dibattito scientifico su questo argomento è molto acceso e gli scenari proposti sono molteplici. Questi microrganismi presentano generalmente dimensioni inferiori alla norma ("faune nane", Iaccarino e Bossio, 1999). Essi possono essere interpretati come forme *in situ*, sviluppatesi in ambienti fortemente stressati dal punto di vista chimico-fisico, tali da non permettere una normale crescita o comunque favorire particolari strategie adattative. Questo implicherebbe che le connessioni tra Mediterraneo e Atlantico non fossero completamente chiuse, perlomeno non in modo continuo. Un'ipotesi alternativa consiste nel considerare queste associazioni completamente rimaneggiate, ritenendo cioè che queste siano costituite da esemplari provenienti dallo smantellamento di successioni più antiche. Uno strumento utile per la discriminazione di queste faune è costituito dal rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato su gusci calcarei di questi organismi. Gli andamenti del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi all'oceano globale (McArthur et al., 2012) ed al Mediterraneo sono infatti noti e tra loro ben differenziati durante il tardo Miocene (Flecker et al., 2006; Roveri et al., 2014b), permettendo di fare considerazioni ed ottenere informazioni di tipo cronostratigrafico piuttosto accurate. Sono stati analizzati campioni provenienti dai depositi corrispondenti al periodo post-evaporitico. Si tratta di associazioni a foraminiferi planctonici e bentonici rinvenute in differenti successioni del Messiniano superiore, campionate e studiate in anni precedenti, in varie località del bacino del Mediterraneo (Fig. 60): Campea, Montepetra e Trave (Appennino Romagnolo), Ogliastro e Timpa dei Cavalieri (Bacino di Crotona, Calabria) Mar Balearico (carotaggio realizzato in merito al progetto ODP). Lo scopo di questa indagine è dunque quello di comprendere, grazie alla determinazione del segnale isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo ai foraminiferi ed al suo utilizzo come supporto alle considerazioni micropaleontologiche, se il Mediterraneo presentasse connessioni, seppur limitate, con l'oceano Atlantico anche durante il Messiniano superiore, rendendo così possibile la proliferazione di biota marini, seppure sporadicamente ed in condizioni sfavorevoli, all'interno del bacino.

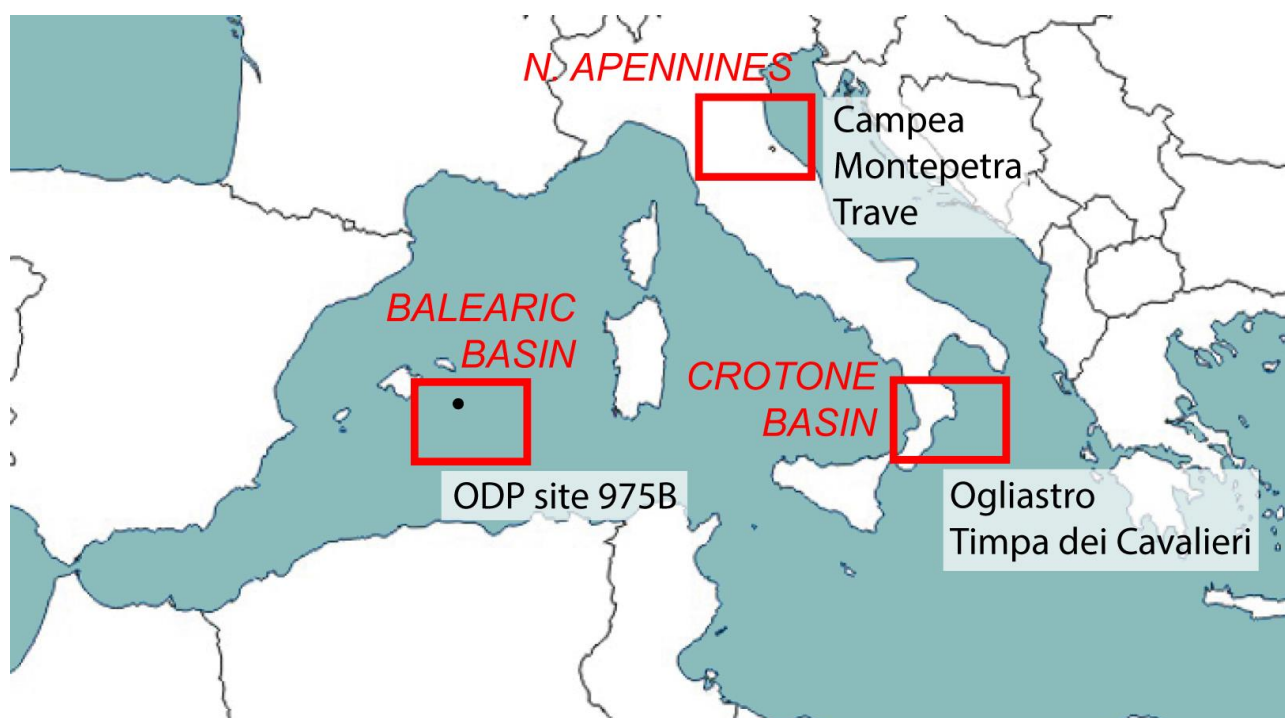


Figura 60 – Aree del Mediterraneo indagate per quanto riguarda varie successioni del periodo Lago Mare.

8.2. Periodo Lago Mare

8.2.1. Aspetti geologici e paleoecologici

La comprensione della successione di eventi che caratterizzò la terza fase della crisi di salinità del Messiniano (5.55 – 5.33 Ma; Roveri et al., 2014a; Fig. 2) ha costituito e costituisce tuttora una sfida scientifica notevole, in quanto, durante questo periodo, il Mediterraneo fu caratterizzato da scenari completamente differenti, sia per quanto riguarda gli eterogenei contesti deposizionali che dal punto di vista dell'evoluzione di peculiari condizioni ecologiche. Questa fase, che segue il momento di acme della crisi, è localmente caratterizzata dalla precipitazione di evaporiti primarie solfatiche, costituite da seleniti e cumuliti gessose alternate a sedimenti terrigeni (Gessi Superiori, UG; Manzi et al., 2009), che si depositarono principalmente in bacini di piccole dimensioni e poco profondi delle aree meridionali ed orientali (Sicilia, Cipro). Nelle altre zone del Mediterraneo, i sedimenti di questo periodo sono prevalentemente costituiti da depositi clastici e carbonatici di differente natura. Uno degli aspetti più singolari di questa fase della crisi di salinità è costituito dallo sviluppo generalizzato di condizioni ambientali ipoaline, testimoniate da associazioni fossili che suggeriscono una drastica modificazione delle condizioni idrologiche del bacino del Mediterraneo. Questo stadio è comunemente noto come periodo Lago Mare. Il termine “Lago-Mare” fu utilizzato per la prima volta da studiosi russi (Andrusov, 1890) ed in seguito tradotto in lingua francese (*Lac-Mer*) da Gignoux (1936). Esso veniva utilizzato per indicare ambienti a circolazione ristretta che si svilupparono durante l'evoluzione della Paratetide (ovvero l'area che comprendeva gli attuali Mar Caspio, Mar Nero e bacino Pannonico) tra Tortoniano e Messiniano inferiore, caratterizzati da bassa salinità a causa della scarsità di apporto di acque marine e degli ingenti afflussi di origine continentale. Queste condizioni permisero la proliferazione di faune tipiche di ambienti oligoalini e di tipo brackish. Lo sviluppo generalizzato di condizioni analoghe ed il riconoscimento di una associazione faunistica analoga (*Melanopsis beds*; Ruggieri, 1967) durante il Messiniano superiore, insieme ai nuovi dati

raccolti durante le campagne DSDP degli anni '70, suggerirono di utilizzare il termine Lago Mare per indicare gli ambienti di tipo ipo-oligoalino della parte terminale del Messiniano, successivi alla deposizione delle evaporiti (5.60 Ma) e precedenti ai depositi marini pliocenici (5.33 Ma).

La terza fase della crisi di salinità è quindi nota come periodo Lago Mare vide lo sviluppo di bacini endoreici salmastri in un Mediterraneo caratterizzato da scarse interazioni con l'oceano Atlantico, fattore che causò una peculiare situazione dal punto di vista paleoidrologico ed ecologico. Le condizioni di circolazione ristretta costituirono un notevole fattore di stress ecologico. Le faune ipoaline tipiche di questo periodo sono essenzialmente costituite da molluschi (*Congeria*, *Melanopsis*, *Dreissena*, *Limnocardium*), ostracodi (*Cyprideis*, *Tyrrenocythere*, Leptocytheridae, Candonidae) e dinocisti (*Galeacysta etrusca*, *Pyxidinospis psilata*, *Spiniferites cruciformis*) con affinità Paratetidea (Orszag-Sperber, 2006; Rouchy e Caruso, 2006; Roveri et al., 2008a). Le successioni non evaporitiche di questo periodo sono ben rappresentate nei sotto bacini dell'Appennino settentrionale e della Cordigliera Betica (Krijgsman et al., 2001; Fortuin e Krijgsman, 2003; Bassetti et al., 2004; Roveri et al., 2008a, 2009; Omodeo Salè et al., 2012; Fig. 5) e costituiscono un'unità stratigrafica che è stata suddivisa in due sequenze distinte: una sotto-unità inferiore (p-ev₁), caratterizzata da depositi fini che registrarono la transizione tra condizioni iper ed ipoaline, alla quale segue una sotto-unità superiore (p-ev₂) dominata da sedimenti silicoclastici più grossolani di tipo fluvio-deltaico, con la presenza di intercalazioni carbonatiche ("colombacci"; Roveri et al., 1998, 2001, 2008a). Questa brusca variazione di facies suggerisce importanti modificazioni nel regime delle precipitazioni e nell'attività fluviale a partire da circa 5.42 Ma, fattore che permette di suddividere il terzo stadio della crisi di salinità in due sotto periodi (3.1 e 3.2; Roveri et al., 2014a).

Lo studio dell'interazione idrologica tra il Mediterraneo ed altre masse d'acqua durante questa fase della MSC (Atlantico e Paratetide) è estremamente complesso. Lo sviluppo di ambienti ipoalini viene comunemente relazionata ad incursioni di acque non marine dalla Paratetide in un contesto di completo isolamento del Mediterraneo rispetto all'oceano Atlantico (Orszag-Sperber, 2006; Rouchy e Caruso, 2006; Roveri et al., 2008a). Nei sedimenti appenninici, questo aspetto viene confermato dalla proliferazione di flore e faune di acque salmastre con affinità Paratetidea, rappresentate da ostracodi (*Loxocorniculina djafarovi*) e dinocisti (*Galeacysta etrusca*), particolarmente consistente poco al di sotto della base della sotto-unità p-ev₂ (Roveri et al., 2008a). Tuttavia, oltre a faune di questo tipo sono stati rinvenuti esempi di associazioni biologiche tipiche di condizioni più prettamente marine in varie zone del Mediterraneo. La presenza di microfossili di origine marina all'interno dei depositi Lago Mare era stata notata già durante le campagne di perforazione DSDP (Cita, 1978). Secondo alcuni autori, la presenza di particolari associazioni a nannoplancton calcareo suggerisce l'incursione di acque atlantiche verso la Paratetide durante il Messiniano superiore. Il ritrovamento di resti di pesci marini sia eurialini diadromi (*Gobius*) che stenoalini (*Diaphus*, *Grammonus*) in alcune sezioni appenniniche, sia del versante tirrenico che adriatico, implicherebbe la necessità della presenza di bacini a condizioni marine durante il terzo stadio della crisi di salinità (Carnevale et al., 2008; Grunert et al., 2016). Gli sporadici ritrovamenti di foraminiferi planctonici di piccole dimensioni (faune "nane"), suggerirebbero la possibile persistenza, continua o episodica, di connessioni tra Mediterraneo ed Atlantico (Iaccarino e Bossio, 1999, 2008). Un ulteriore prova a supporto della possibile presenza di connessioni tra le due masse d'acqua è fornita da dati biogeochimici (Mezger, 2012). Il ritrovamento di queste associazioni ad habitat marino, in particolare

dei microforaminiferi planctonici, all'interno dei depositi post-evaporitici complica le ricostruzioni paleoambientali, mettendo in discussione la concezione di un Mediterraneo totalmente isolato dall'Atlantico durante il periodo immediatamente precedente al passaggio Messiniano-Zancleano. Parte della comunità scientifica le ritiene totalmente rimaneggiate, garantendo in questo modo solidità all'ipotesi di assoluto isolamento del bacino rispetto all'oceano globale. In altri casi, queste associazioni sono state alternativamente interpretate come incursioni occasionali di acque atlantiche all'interno del Mediterraneo, possibilmente favorite da variazioni eustatiche, oppure come prova per la conferma di un Mediterraneo che in alcune aree era già ritornato precedentemente alla trasgressione pliocenica (Aguirre e Sanchez-Almazo, 2004).

8.2.2. Geochimica isotopica dello Sr durante il terzo stadio della crisi di salinità

La curva di andamento del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nell'oceano globale risulta in incremento progressivo, anche se non a gradiente costante, a partire dalla parte terminale del Paleogene (base del Rupeliano) fino ai giorni nostri (McArthur et al., 2012; Fig. 8).

Considerando in dettaglio la porzione della curva oceanica relativa al periodo Messiniano, l'evoluzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ presenta un trend in leggero aumento per quanto riguarda l'intervallo compreso tra il limite Tortoniano-Messiniano (7.246 Ma, Hilgen et al., 2012) e l'inizio della crisi di salinità (5.971 Ma, Manzi et al. 2013), con valori compresi tra 0.708948 e 0.708996 ± 0.000025 . A partire da questo momento, l'andamento presenta una crescita più rapida per buona parte della crisi di salinità, fino a rallentare nuovamente il suo incremento con il passaggio Mio-Pliocene (5.333 Ma, Van Couvening et al., 2000) caratterizzato da un valore di 0.709025 ± 0.000025 . È importante notare come, grazie all'evoluzione geochimica in costante incremento, l'intervallo pre-MSC e quello relativo al Pliocene, considerando i margini di incertezza, non risultino sovrapponibili (Fig. 9).

La curva del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ riferita al Mediterraneo durante il tardo Miocene presenta un andamento completamente differente (Flecker e Ellam, 2006; Roveri et al., 2014b; Fig. 9). Partendo dall'*onset* della crisi di salinità, il rapporto cala in due momenti principali, a causa della diminuzione dell'apporto di acqua marina proveniente dall'Atlantico e dell'aumento di input dulcicoli di origine fluviale e provenienti dalla Paratetide. Il primo calo, più graduale, si ha durante la prima e la seconda fase dell'evento, ma risulta particolarmente evidente la deriva dei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rispetto alla curva globale durante il terzo stadio (FIG). L'ultimo stadio della MSC presenta i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maggiormente impoveriti rispetto alle coeve acque oceaniche, compresi tra 0.708800 e 0.708600 (Roveri et al., 2014b). Questi dati sono stati ottenuti da differenti tipologie di campioni (evaporiti, calcari, molluschi, ostracodi ed otoliti), che testimoniano come, durante questo periodo, l'influenza di sorgenti caratterizzate da un rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non marino abbia giocato un ruolo fondamentale nell'evoluzione geochimica del corpo idrico del Mediterraneo.

I vari stadi di evoluzione geochimica che caratterizzarono le acque del Mediterraneo durante la crisi di salinità del Messiniano sono quindi delineati da valori isotopici di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ differenti a tal punto da non permettere una significativa sovrapposizione tra valori isotopici del terzo stadio con quelli dei due *stage* precedenti. Questo aspetto può costituire un importante strumento per fini cronostratigrafici (Roveri et al., 2014b).

8.3. Successioni indagate – inquadramento geologico

La maggior parte dei campioni di microfossili indagati in questo studio provengono da successioni indagate e descritte dal punto di vista micropaleontologico e biostratigrafico dal Dr. R. Gennari all'interno del progetto di dottorato. Queste sono collocate in differenti aree del Mediterraneo centro-occidentale, in particolare nell'avanfossa nord-appenninica (Emilia-Romagna e Marche) e nel bacino di Crotona. Sono stati inoltre considerati esemplari di foraminiferi provenienti dal sito ODP 975B localizzato nel Mar Balearico (Fig. 60). Vengono di seguito brevemente contestualizzate geologicamente le successioni indagate, per le quali è stato considerato l'intervallo stratigrafico riferito alla porzione terminale del Messiniano superiore, corrispondente al periodo Lago Mare.

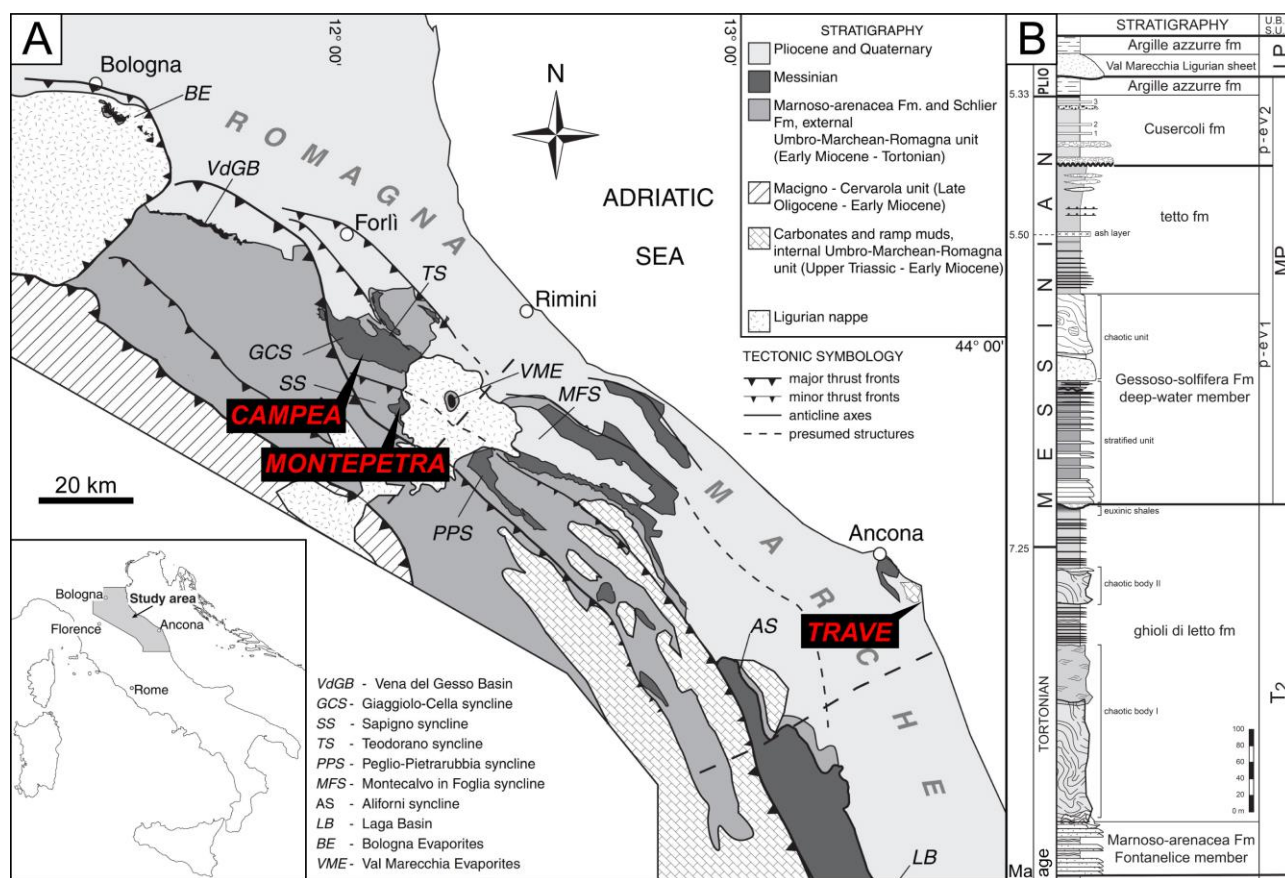


Figura 61 – A) Mappa geologica schematica e ubicazione di sezioni e sondaggi studiati nell'Appennino settentrionale (modificato da Manzi et al., 2005). B) Stratigrafia del settore orientale dell'Appennino Romagnolo (da Roveri et al., 2006).

8.3.1. Appennino Romagnolo

La formazione polifasica della catena appenninica ebbe inizio durante l'Eocene superiore come conseguenza della convergenza fra la placca Africana e quella Eurasiatica, che portò alla chiusura dell'oceano Ligure-Piemontese, all'apertura del bacino Alghero-Provenzale, a partire dal Oligocene superiore ed all'apertura del bacino Tirrenico a partire dal Miocene superiore. Le unità carbonatiche risalenti al Mesozoico e Cenozoico deposte sulla placca Adria (promontorio della placca Africana) formano l'ossatura dell'Appennino settentrionale; su di esse poggiano le unità di avanfossa, che si depositarono a partire dal Miocene inferiore (Ricci Lucchi, 1986). I depositi di avanfossa sono deformati da pieghe e thrust NE vergenti e sono estesamente affioranti nell'Appennino Romagnolo, ad Est della linea del Sillaro (Fig. 61). Ad ovest di tale struttura, le unità di avanfossa sono sepolte al

di sotto delle unità Liguridi, che sono state traslate verso E-NE durante la strutturazione della catena. L'Appennino Romagnolo viene suddiviso in due settori (occidentale ed orientale) dalla linea di Forlì, una zona di faglia disposta obliquamente rispetto al trend di avanzamento della catena. I due settori così definiti presentano un arrangiamento strutturale differente: i depositi del settore occidentale, di età compresa tra il Messiniano ed il Pleistocene, mostrano un andamento monoclinale debolmente immergente verso N-NE, mentre nel settore orientale, la stessa successione è stata deformata da anticlinali generate da sovrascorrimenti con vergenza appenninica. La linea di Forlì ha influito in modo significativo sull'evoluzione geologica di quest'area sin dal Tortoniano superiore (Ricci Lucchi, 1986; Roveri et al., 2002, 2003; Manzi et al., 2005).

La lettura in chiave fisico-stratigrafica dei depositi dell'avanfossa appenninica ha portato ad una riorganizzazione delle unità litostratigrafiche che rappresentano l'evento della MSC (Roveri et al., 1998, 2001, 2002, 2008a, c; Fig. 61B). L'intervallo stratigrafico Tortoniano superiore-Pliocene inferiore è in questo modo stato suddiviso in tre sintemi. La base del sintema inferiore, T₂, è rappresentata dai corpi arenacei del membro di Fontanelice al tetto della Formazione Marnoso-Arenacea (Roveri et al., 2002). Questo sintema comprende il limite Tortoniano-Messiniano e le seleniti primarie dell'unità PLG del bacino della Vena del Gesso (Lugli et al., 2010), affioranti nel settore occidentale dell'Appennino Romagnolo. La base del sintema seguente, MP, è definita da una *unconformity* (*Messinian erosional surface* – MES) associata alla fase tettonica intra-messiniana, durante la quale si verificò l'emersione di larga parte del settore occidentale della catena appenninica. Nel settore orientale dell'Appennino Romagnolo, il sintema MP è stato ulteriormente suddiviso in due unità di rango inferiore, denominate p-ev₁ e p-ev₂ (Roveri et al., 2008a) differenziate su base litologica e sedimentologica. L'unità p-ev₁ mostra evidenze di tettonica sinsedimentaria; essa infatti risulta presente solo all'interno di sinclinali, si rastrema in direzione degli alti topografici e contiene depositi caotici e slump gravitativi. La base di quest'unità è costituita da gessareniti stratificate che passano verso l'alto ad un'unità contenente intervalli caotici. Nella parte superiore prevalgono sedimenti di tipo argilloso, con sottili intercalazioni arenitico-siltose, interpretabili come sottili episodi torbiditici. Tra questi è stato rinvenuto un livello cineritico, datato a 5.5 ± 0.04 Ma (Odin et al., 1997). Il tetto della p-ev₁ mostra un trend *coarsening-upward*, con depositi arenacei più grossolani. L'unità p-ev₂, la cui base è marcata da una superficie erosiva, è caratterizzata dalla ripetizione ciclica di sequenze deposizionali costituite da corpi terrigeni, conglomeratico-arenacei a base netta ed intervalli pelitico-siltosi laminati. All'interno dell'unità sono presenti orizzonti scuri ricchi in materia organica, livelli pedogenizzati e calcari micritici inorganici noti con il nome di colombacci (Bassetti et al., 2004). La ripetizione delle sequenze deposizionali è determinata dall'attivazione e disattivazione di sistemi fluvio-deltizi dominati da regime a piene catastrofiche, processo legato ad una ciclicità climatica di tipo precessionale. Durante le fasi umide si assisteva alla disattivazione dei sistemi deposizionali a causa dell'aumento del livello di base, ed alla deposizione di facies laminate distali e dei colombacci, che costituirebbero la *maximum flooding surface* del sistema. Durante la transizione a condizioni più aride si verificava la fase regressiva della sequenza, caratterizzata da un progressivo aumento degli input terrigeni e dalla conseguente deposizione di sedimenti più grossolani. Il riconoscimento di almeno quattro sequenze deposizionali di questo tipo ripetute ha permesso di definire una durata massima per l'intervallo p-ev₂ di circa 90 ka (Roveri et al., 2006). Nell'areale Romagnolo sono ubicate tre delle successioni indagate, due delle quali costituite da sondaggi: sondaggio Campea, sondaggio Montepetra e sezione Trave (Fig. 61A).

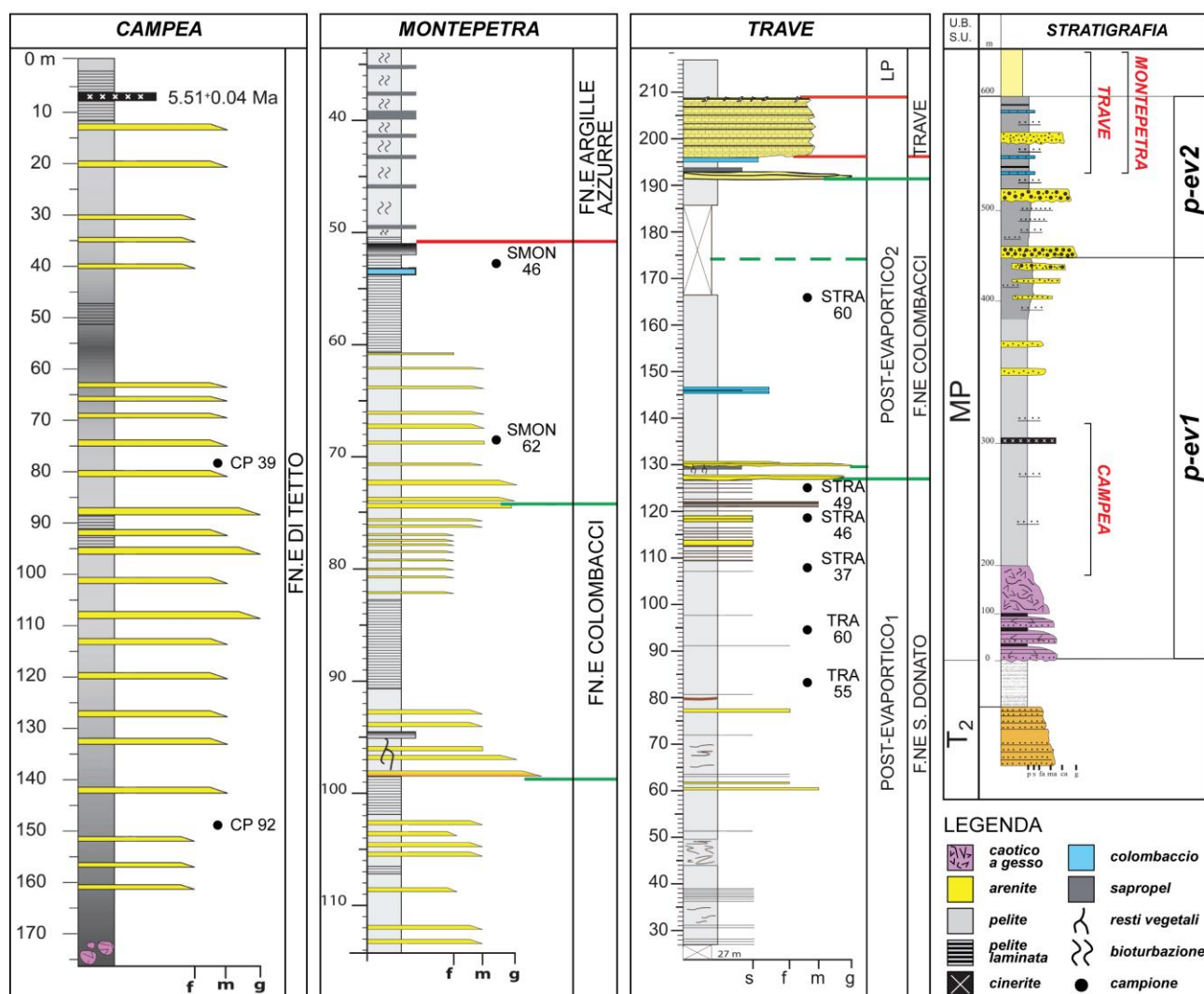


Figura 62 – Colonnine stratigrafiche delle tre successioni dell'Appennino romagnolo, con indicate le posizioni dei campioni analizzati. L'intervallo cronostratigrafico rappresentato dalle successioni è indicato in riferimento alla stratigrafia generale del settore orientale dell'Appennino romagnolo (modificato da Gennari, 2007).

8.3.1.1. Sondaggio Campea

Il sondaggio Campea, profondo 176 metri, è stato perforato sul fianco settentrionale della sinclinale Giaggiolo-Cella (Fig. 61). I depositi più profondi raggiunti sono livelli caotici costituiti da tre metri di peliti scure al cui interno si trovano clasti e lenti di gesso, costituenti il tetto delle gessareniti che delimitano la base della sotto-unità p-ev₁. I restanti 170 metri di sondaggio presentano un'alternanza di peliti laminate ed arenarie da fini a medie. Poco sopra la base del sondaggio ed a circa 50 metri sono presenti due orizzonti ricchi in materia organica. Nella parte alta del sondaggio le intercalazioni arenacee sono caratterizzate da granulometria da media a grossolana. Al tetto di queste è presente un livello cineritico che rappresenta un orizzonte stratigrafico guida per l'unità, poiché è tracciabile in tutto il bacino (Odin et al., 1997).

I due campioni analizzati per quanto riguarda questa successione, la cui collocazione stratigrafica è riportata in Figura 62, sono costituiti da foraminiferi planctonici, tra cui sono abbondanti gli esemplari di *Turborotalita quinqueloba* ed altri generi minormente rappresentati, tra cui *Sphaeroidinellopsis*, *Globigerinoides*, *Globigerina* e *Globorotalia*.

8.3.1.2. Sondaggio Montepetra

Il sondaggio Montepetra è stato perforato sul fianco nord della sinclinale di Sapigno (FIG) allo scopo di approfondire gli aspetti sedimentologici e micropaleontologici dei cicli litologici più alti dell'unità p-ev₂ e della transizione ai depositi marini dello Zancleano. La successione affiorante è stata studiata nelle vicinanze (sezione di Sapigno) da Bassetti et al. (2004) ed è stato possibile mettere in evidenza le caratteristiche sedimentologiche, le microfaune ad ostracodi ed il segnale isotopico degli orizzonti calcarei (colombacci) dell'intervallo Messiniano. La successione è costituita da alternanze cicliche di corpi arenacei e pelitici appartenenti alla parte superiore dell'unità p-ev₂ fino alla transizione dei depositi marini dello Zancleano. Il sondaggio ha recuperato 114 m di depositi; la porzione che comprende l'intervallo Messiniano è dominata da argille intercalate a pacchi di strati di arenarie medie gradate, correlabili con gli ultimi tre cicli deposizionali dell'unità p-ev₂. È inoltre presente un livello calcareo (colombaccio) a 50.8 metri di quota, al di sopra del quale, dopo un orizzonte di 1.5 metri di peliti laminate, si trova un livello scuro ricco in materia organica, che marca il tetto dell'intervallo Messiniano.

I due campioni selezionati provengono dal quarto ciclo deposizionale dell'unità p-ev₂. Il contenuto fossilifero è molto scarso e le dimensioni dei foraminiferi planctonici è sempre minore di 125 µm. I foraminiferi individuati sono per la maggior parte costituiti da Globigerinidi, ma sono presenti anche esemplari di *Neogloboquadrina acostaensis*, *T. quinqueloba*, *Globorotalia scitula*, *Orbulina universa*, *Globigerinella siphonifera* e *Globigerinoides* (Fig. 62).

8.3.1.3. Sezione Trave

La sezione Trave è collocata sul promontorio del Monte Conero (FIG). Secondo la ricostruzione morfostrutturale ipotizzata da Roveri et al. (2005), l'area è situata sulla rampa di avampaese adriatico la cui morfologia ad *horst* e *graben* è ereditata dalla tettonica distensiva mesozoica ed all'interno della quale il Monte Conero costituiva probabilmente un alto intra-bacinale durante il Messiniano. La successione rappresentata in sezione comprende la parte alta dell'unità p-ev₁ e l'unità p-ev₂. La base della sezione è costituita da tre intervalli caotici alternati a peliti con intercalazioni siltose che aumentano di spessore verso l'alto con un trend complessivamente coarsening-upward, fino ad un corpo gradato da conglomeratico ad arenaceo, con stratificazione incrociata e/o *hummocky cross-stratification* al tetto, che rappresenta la base dell'unità p-ev₂. Quest'ultima è rappresentata da quattro cicli litologici, costituiti corpi arenacei gradati di granulometria variabile e peliti, alle quali sono intercalati due orizzonti calcarei (colombacci). La sezione termina con le calcareniti del Trave, che segnano il passaggio alle argille plioceniche in facies marina (Roveri et al., 2005; Iaccarino et al., 2008).

I campioni indagati per quanto riguarda la sezione Trave sono sei; le relative posizioni stratigrafiche sono riportate in FIG. I foraminiferi raccolti per scopi geochimici sono costituiti da forme planctoniche, tra cui abbondanti Globigerinidi e più rari esempi di generi come *Globorotalia*, *Neogloboquadrina*, *Globigerinella*, *Turborotalita*, *Orbulina*, *Cassigerinellachipolensis* e *Paragloborotalia* cf. *partimlabiata* e *birnagae*. In alcuni casi gli esemplari presentavano segni di preservazione non ottimale (Fig. 62).

8.3.2. Bacino di Crotona

L'Arco Calabro costituisce l'elemento strutturale che lega la catena Appenninica, ad orientamento NO-SE, a quella Magrebeide, che si estende dalla Sicilia verso Ovest. Esso si differenzia a grande scala dalle catene Appenninica e Magrebeide poichè i bacini neogenici, che si svilupparono in quest'area a partire dal Langhiano, poggiano su un basamento formato da unità cristalline, piattaforme carbonatiche e unità terrigene, in parte metamorfosate. La morfologia dell'Arco Calabro è stata fortemente influenzata da due fattori principali: la vergenza alpina (Europea) che si conserva nel settore settentrionale e la vergenza africana che governa la parte meridionale (Van Dijk et al., 2000; Fig. 63). L'evoluzione del Mediterraneo centrale è strettamente legata al movimento verso SE dell'arco Calabro a partire dall'Eocene e dal conseguente sovrascorrimento sulla Placca Africana. In relazione all'Arco Calabro si possono riconoscere le aree bacinali che costituiscono questo settore del Mediterraneo centrale: nel settore di retro-arco si individuano i bacini del Mediterraneo Occidentale (Oligocene – Miocene inferiore) e del Tirreno (Miocene medio–Pleistocene); a Nord e a Sud sono situati i settori di avampaese Apulo e Ibleo, rispettivamente, che bordano il Bacino Ionico, formato da crosta oceanica in subduzione sotto il cuneo di accrezione calabro.

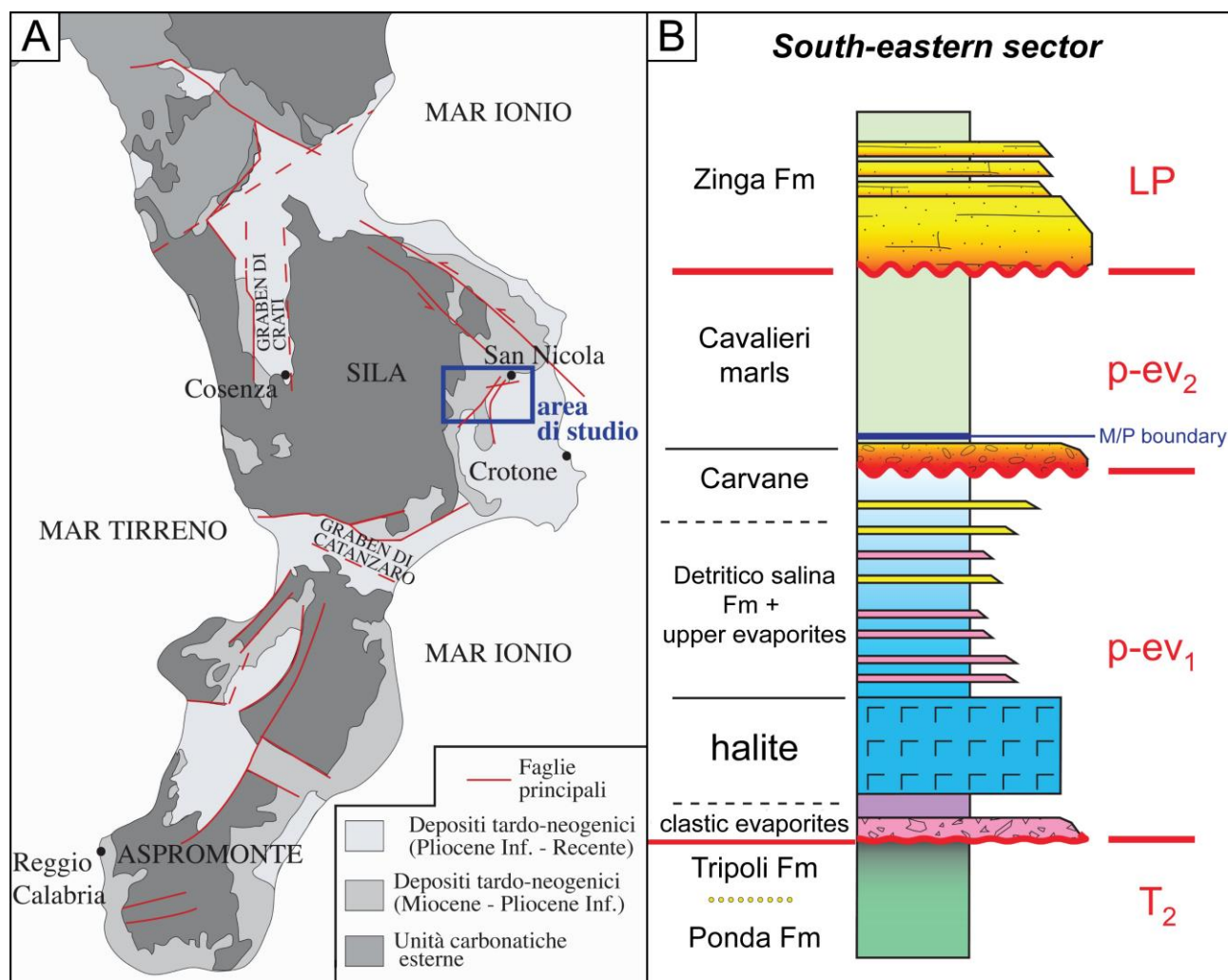


Figura 63 - A) Carta geologica schematica della Calabria (da Gennari, 2007). B) Stratigrafia del settore sud-orientale del bacino di Crotona (modificato da Roveri et al., 2008a).

Il bacino di Crotona si formò durante il Miocene, in corrispondenza del versante ionico dell'Arco Calabro, in un generale regime tettonico di tipo compressivo. La successione mio-pliocenica affiora nel settore nord-occidentale di quest'area.

La porzione messiniana è caratterizzata da depositi tripolacei ricchi in diatomi, troncata al tetto da una *unconformity* erosiva correlata con la MES. Proseguendo stratigraficamente è presente un'unità mista caratterizzata da una breccia carbonatica (Calcere di Base tipo 3; Manzi et al., 2011) e depositi di gesso clastico in chiaro *onlap* su questa superficie. Questi depositi sono sovrastati da un'unità comprendente lenti di salgemma, gessareniti e corpi caotici gessosi (Fm. Detritico salina). Questa sequenza risulta delimitata al tetto da depositi grossolani costituiti da arenarie e conglomerati di origine fluviale (Conglomerati delle Carvane), di spessore molto variabile e caratterizzati da geometrie lenticolari, la cui deposizione venne intensamente influenzata da fenomeni di tettonica salina. Questi depositi passano lateralmente e verticalmente a mudstone con associazioni faunistiche non marine, associabili alle tipiche biofacies dell'intervallo Lago Mare. Le marne plioceniche della Fm. dei Cavalieri sovrastano con contatto stratigrafico netto questi depositi post evaporitici (Roveri et al., 2008a; Fig. 63).

I depositi tardo Messiniani sono stati indagati in due sezioni del bacino di Crotona: sezione Ogliastro e Timpa dei Cavalieri.

8.3.2.1. Sezione Ogliastro

La sezione Ogliastro comprende l'intervallo di transizione tra il Miocene e il Pliocene. Il limite Messiniano-Zancleano è segnato alla base da un orizzonte scuro ricco in materia organica. La porzione messiniana della successione, è costituita da un corpo pelitico con intercalazioni arenacee ed uno strato conglomeratico al tetto.

I cinque campioni selezionati sono costituiti da foraminiferi planctonici in buono stato di preservazione. Quattro di questi, appartenenti all'intervallo Messiniano, sono costituiti da esemplari di dimensioni molto ridotte, mentre il quinto campione, proveniente dalla base dell'intervallo pliocenico, contiene foraminiferi planctonici di dimensioni normali. Tra i campioni selezionati sono stati riconosciuti esemplari di *T. quinqueloba*, *G. bulloides*, *O. universa*, *G. scitula*, *N. acostaensis* e *Globigerinoides spp* (Fig. 64).

8.3.2.2. Sezione Timpa dei Cavalieri

Questa sezione, analogamente alla precedente, registra il passaggio tra i depositi messiniani e le marne dello Zancleano basale, che in questo caso risulta marcato da un livello metrico di conglomerati che chiude la porzione messiniana della sezione, caratterizzata da un corpo pelitico all'interno del quale risultano intercalati vari livelli di arenarie ed un orizzonte di gessoarenite.

I campioni analizzati per quanto riguarda questa sezione sono due, costituiti entrambi da foraminiferi planctonici ben preservati, appartenenti ai generi *Globigerina*, *Globigerinoides*, *Neoglobobadrina*, ed *Orbulina*. Sono stati inoltre identificati rari esemplari di *Paragloborotalia peripheronda* (Fig. 64).

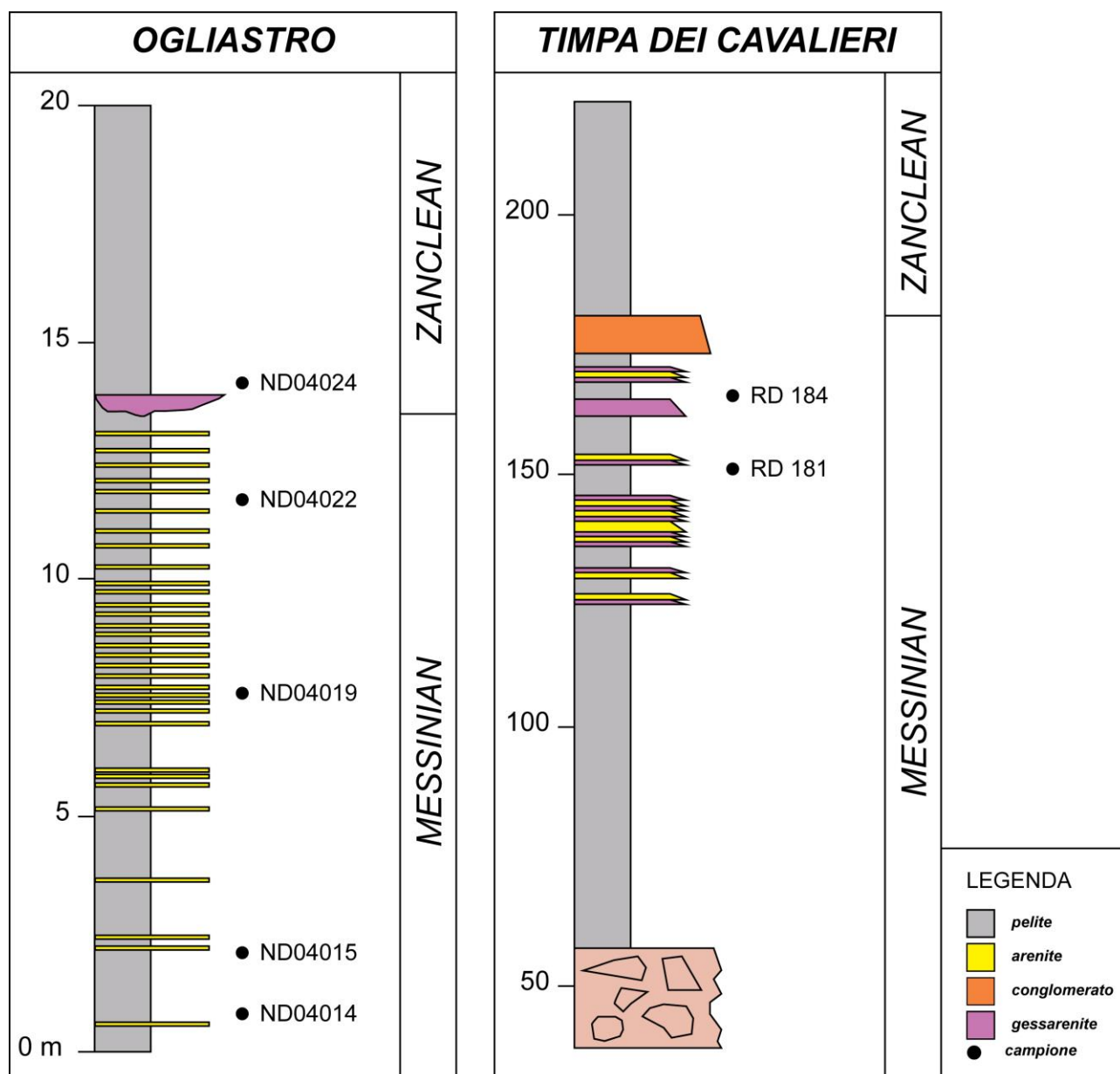


Figura 64 – Colonnine stratigrafiche delle due successioni del bacino di Crotona, con indicate le posizioni dei campioni analizzati (modificato da Gennari, 2007).

8.3.3. Mar Balearico - Sito ODP 975B

Il pozzo 975B è stato perforato alla fine degli anni '90 durante la campagna oceanografica *Ocean Drilling Program* (ODP). Il Leg 161 fu dedicato alla perforazione delle sequenze tardo messiniane dell'areale occidentale del Mediterraneo (Mar Tirreno, Mar Balearico, Mare di Alboran). Il pozzo 975B è localizzato nel bacino Balearico, ai piedi della piattaforma di Minorca (38°53.786'N, 4°30.596'E), ad una profondità di 2415 metri sotto il livello del mare. L'intervallo investigato, spesso 273 centimetri, si estende dal tetto delle evaporiti alla base dei depositi zancleani. Questo intervallo, costituito essenzialmente da argille micritiche laminate, è stato suddiviso in due porzioni: 975B 33X-2 e 975B 33X-3. La porzione 33X-2 costituisce la parte più superficiale del sondaggio recuperato e contiene il limite Mio-Pliocene. La parte inferiore (33X-3) è caratterizzata dalla presenza dei depositi del tardo Messiniano riconducibili, grazie alle associazioni fossili, al periodo Lago Mare (Iaccarino e Bossio, 1999).

Per quanto riguarda questa successione, sono stati indagati cinque campioni, due dei quali, costituiti da foraminiferi bentonici ben preservati dei generi *Bolivina* e *Rosalina*, provengono dalla porzione 33X-2. I restanti tre campioni sono relativi ai depositi del Messiniano terminale e sono totalmente costituiti da forme planctoniche (principalmente *T. quinqueloba*, *G. bulloides*, *N. acostaensis*, *G. scitula* e *Globoturborotalita decoraperta*), caratterizzate da esemplari di dimensioni inferiori alla media, ma caratterizzati da un buono stato di preservazione.

8.4. Materiali e metodi

In questo studio sono stati analizzati un totale di 22 campioni costituiti da foraminiferi; 20 dei quali caratterizzati da forme planctoniche, mentre i restanti due da forme bentoniche. I campioni di sedimento provenienti dalle differenti successioni indagate sono stati lavati in H₂O₂ 3% e successivamente setacciati con setacci a maglie di 125 µm e 63 µm. Una successiva fase di picking ha permesso di selezionare i singoli esemplari adatti alle determinazioni del rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Appendice B, paragrafo 4). Le età cronostratigrafiche dei campioni sono state attribuite sulla base di dati di letteratura e considerazioni basate sull'*age model* della crisi di salinità del Messiniano (Roveri et al., 2014a).

8.5. Discussione dei risultati isotopici

I risultati delle analisi geochimico-isotopiche sono riportati in Tabella 4 (Appendice C), insieme alle informazioni relative ai campioni indagati. L'incertezza interna per quanto riguarda i valori di ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr è indicata come doppio errore standard assoluto (2 S.E.).

I dati del rapporto isotopico ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ottenuti per i differenti campioni indagati presentano valori molto eterogenei tra loro, compresi tra 0.709050 e 0.708400. Due casi in particolare (SMON 62, CP 39) presentano intervalli di confidenza piuttosto elevati se confrontati con quelli relativi alla maggior parte dei campioni analizzati. Questo fattore è da attribuire esclusivamente alla scarsa quantità del materiale disponibile per le analisi isotopiche, che non ha permesso di ottenere un segnale sufficientemente elevato in grado di ridurre il più possibile l'incertezza analitica sul dato.

Contestualizzando questi valori rispetto alle relative successioni di provenienza e relazionandoli a considerazioni di tipo micropaleontologico sulle associazioni a foraminiferi utilizzate per ottenerli, è possibile trarre interessanti risultati riguardo alle condizioni paleoidrologiche dei bacini indagati durante la fase Lago Mare.

8.5.1. Sondaggio Campea

I due campioni analizzati presentano valori non riconducibili al *range* isotopico oceanico per il periodo indagato. Essi si collocano molto al di sotto della curva oceanica globale, ma non rientrano nemmeno nel *range* isotopico del terzo stadio della crisi di salinità (0.708800 – 0.708600; Roveri et al., 2014b). Conoscendo l'andamento nel tempo del rapporto ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr è possibile associare uno specifico valore isotopico, ottenuto da un campione che si suppone abbia registrato la firma isotopica marina caratteristica di un determinato istante geologico, alla sua relativa età, utilizzando il rapporto isotopico ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr come strumento di datazione assoluta (vedi capitolo 2, paragrafo 4). I valori di

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei campioni del sondaggio Campea sono in questo modo associabili al segnale isotopico tipico delle acque oceaniche risalenti al periodo Serravalliano (McArthur et al., 2012).

L'indagine micropaleontologica riferita ai depositi del sondaggio testimonia la presenza di associazioni a foraminiferi, costituite da generi caratterizzati da un'ampia distribuzione stratigrafica (*long-range*), frequentemente interessate da mixing tra comunità tipiche di habitat differenti (batiale ed infralitorale).

Le considerazioni geochimiche, unite ai dati micropaleontologici ed al fatto che la presenza di foraminiferi, generalmente scarsa lungo tutto l'intervallo litologico indagato, è sempre associata ad intercalazioni arenacee, permettono di considerare queste faune come rimaneggiate da depositi più antichi di differente natura e firma geochimica.

8.5.2. Sondaggio Montepetra

I due campioni indagati per quanto riguarda il sondaggio Montepetra presentano valori isotopici differenti e per questo motivo possono essere considerati in modo differente.

Il campione più alto stratigraficamente, datato a 5.340 Ma, presenta un rapporto isotopico di 0.708916 ± 0.000020 , non compatibile con lo stadio Lago Mare. Inoltre, le analisi micropaleontologiche suggeriscono che il contenuto fossilifero (estremamente scarso durante tutto l'intervallo della successione attribuito al periodo Messiniano) sia probabilmente rimaneggiato, a causa della presenza concomitante sia di foraminiferi che di altre associazioni biologiche (ostracodi e dinocisti) tipiche di condizioni ecologiche differenti.

Per quanto riguarda il secondo campione, datato a 5.374 Ma, esso presenta un valore isotopico (0.708750 ± 0.000051) pienamente attribuibile al *range* di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tipico del periodo Lago Mare: Il contenuto fossilifero di questo campione è caratterizzato da specie la cui distribuzione è compatibile con il periodo Messiniano. Questi fattori permettono di ipotizzare che questo campione contenga associazioni a foraminiferi sviluppatasi *in situ*.

8.5.3. Sezione Trave

I valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi ai campioni della sezione Trave, risalenti all'intervallo compreso tra la parte sommitale dell'unità p-ev1 e la base dello Zancleano, sono tutti (escluso uno) più bassi del limite inferiore del *range* isotopico del periodo Lago Mare (< 0.708600), suggerendo la loro affiliazione geochimica a periodi antecedenti la crisi di salinità (Burdigaliano). Un altro fattore che, sulla base dei dati geochimici permette di definire che questi campioni siano stati soggetti a rimaneggiamento, è l'analisi del trend isotopico dei campioni in funzione della loro posizione stratigrafica. Esaminando i campioni della sezione Trave è infatti possibile notare una progressiva diminuzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dai campioni più antichi a quelli più recenti, andamento opposto a quello che caratterizzò il segnale oceanico del Miocene, che risulta al contrario in progressivo aumento.

Le analisi micropaleontologiche riferite all'intera sezione mostrano la presenza di varie evidenze di rimaneggiamento dei foraminiferi planctonici, tra cui un generalizzato cattivo stato di preservazione

(gusci arrossati, con evidenti segni di abrasione), l'abbondanza della componente terrigena, che risulta dominante in molti punti della sezione e la corrispondenza tra la taglia granulometrica della componente clastica e le dimensioni dei foraminiferi. Inoltre, il ritrovamento di, seppur rari, esemplari attribuibili a specie risalenti al Miocene medio o a periodi antecedenti (come *Paragloborotalia cf. partimlabiata* e *birnagae*) associate a generi *long-range*, permette di supportare l'ipotesi di forme non *in situ*.

Per questi motivi, in accordo con l'incompatibilità dei dati geochimici con l'intervallo Lago Mare, le associazioni a foraminiferi di queste sezione vengono interamente considerate come rimaneggiate.

8.5.4. Sezione Ogliastro

Tre campioni della sezione Ogliastro mostrano valori isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ direttamente correlabili con il segnale oceanico di fine Messiniano e Zancleano basale. Altri due, provenienti dagli intervalli stratigrafici più bassi, risultano leggermente inferiori al *range* oceanico (FIG).

Per quanto riguarda il campione ND 0424, la posizione stratigrafica al di sopra dello strato nero, che solitamente segna la base del Pliocene ed i generi di foraminiferi rinvenuti, costituiti da esemplari morfologicamente ben sviluppati e compatibili con il Pliocene, permettono di datare questo campione allo Zancleano basale, in accordo con il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Nella sezione Ogliastro è inoltre possibile individuare un altro elemento utile per discriminare la presenza di forme *in situ* tra i foraminiferi delle associazioni indagate. Analizzando i nuovi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, è possibile identificare un chiaro aumento del segnale dai campioni più antichi a quelli più recenti. Questo può permettere di ipotizzare che vi sia stato un aumento progressivo di apporti di acqua oceanica, che progressivamente permettevano un innalzamento dei valori isotopici, fino a ristabilire nel Pliocene basale un segnale puramente oceanico. Questo fattore potrebbe suggerire che il bacino fosse caratterizzato da condizioni paleoidrologiche e paleogeografiche che sporadicamente o periodicamente permettevano l'ingresso di acque di origine atlantica.

I campioni che mostrano segnali isotopici minori potrebbero essere compatibili con periodi precedenti (Tortoniano superiore-Messiniano inferiore), ma l'assenza di generi chiaramente rimaneggiati (in tutti i campioni analizzati) non permette di escludere con certezza che queste siano forme *in situ* solo sulla base dei dati isotopici, che potrebbero rappresentare una condizione di evoluzione della massa d'acqua dovuta all'interazione con sporadiche ingressioni marine.

8.5.5. Sezione Timpa dei Cavalieri

I campioni della sezione Timpa dei Cavalieri provengono dallo stesso intervallo stratigrafico e sono datati a 5.374 Ma. Entrambi presentano un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analogo (0.708911, 0.708932 \pm 0.000010), che ricade ben al di sotto del *range* oceanico globale per questo periodo, ma ancora al di sopra dei valori tipici per il periodo Lago Mare. Relazionando i valori isotopici con la curva di evoluzione dell'acqua marina durante il Miocene, questi sarebbero compatibili con un'età Tortoniano inferiore (Mc Arthur et al., 2012).

Il rinvenimento di specie estinte nel Serravalliano (*P. peripheronda*), unito all'incompatibilità del segnale isotopico con intervalli relazionabili alla posizione cronostratigrafica del campione,

permettono di dedurre che i due campioni della sezione del Trave siano costituiti da associazioni rimaneggiate, risalenti al Miocene medio-inferiore.

8.5.6. Sito ODP 975B

Nei sedimenti del pozzo ODP 975B sono state rinvenute associazioni di foraminiferi estinte nel Mediterraneo durante il Messiniano, ma che proliferavano in Atlantico durante lo stesso periodo (Iaccarino et al., 2007). I campioni indagati mostrano valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compatibili con il *range* del terzo *stage* della curva mediterranea (campioni più recenti, costituiti da foraminiferi bentonici) o con il campo isotopico della curva oceanica (campioni più antichi, costituiti da forme planctoniche nane). Entrambi i casi presentano informazioni utili al fine di definire il materiale come non rimaneggiato.

In particolare, gli esemplari planctonici databili al periodo Lago Mare, che mostrano un segnale isotopico compatibile con quello della curva oceanica, possono essere costituiti da foraminiferi entrati dall'oceano Atlantico che hanno trovato nel Mediterraneo un habitat estremamente stressato, come confermato dal loro scarso sviluppo morfologico. Questi organismi non hanno potuto assumere il tipico segnale geochimico del terzo stadio MSC, probabilmente a causa della loro breve vita, del mancato sviluppo di carbonato di calcio durante la permanenza nel Mediterraneo, oppure della intensa stratificazione delle acque messiniane, che avrebbe mantenuto i foraminiferi in un certo intervallo della colonna d'acqua caratterizzato da rapporti simil-oceanici (dove le condizioni di vita erano per loro più sostenibili). I campioni che contengono un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compatibile con la curva mediterranea del terzo stadio MSC, costituiti da forme bentoniche, possono invece essere rappresentati da organismi che hanno trovato nel Mediterraneo un habitat sostenibile in cui proliferare, acquisendone il tipico valore isotopico altamente impoverito in ^{87}Sr .

8.6. Conclusioni

L'analisi di 22 campioni provenienti da diverse sezioni del Mediterraneo ha permesso di interpretare e contestualizzare la presenza di associazioni a foraminiferi planctonici e bentonici all'interno di depositi del periodo Lago Mare. È stato possibile distinguere i dati ottenuti in due diverse categorie.

Campioni con evidenze di rimaneggiamento

In particolare, alcuni campioni, provenienti dalle successioni Trave, Campea e Timpa dei Cavalieri, presentano evidenti tracce di rimaneggiamento, tra cui la presenza di mixing di specie caratteristiche di habitat estremamente differenti e l'abbondante componente terrigena che caratterizza gli intervalli nei quali sono state ritrovate queste associazioni, le quali comprendono in alcuni casi forme estinte in epoche precedenti al Messiniano. Inoltre, queste associazioni vantano valori isotopici correlabili ai periodi di distribuzioni della specie stessa e/o addirittura inferiori al *range* di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del terzo stadio della crisi di salinità.

Campioni non compatibili con rimaneggiamento

Per quanto riguarda le altre aree di indagine (ODP site 975B - Mar Balearico, Ogliastro, Montepetra), i campioni presentano valori compatibili con il *range* del terzo *stage* della curva mediterranea o con il *range* della curva oceanica. I campioni ritenuti risalenti all'intervallo Lago Mare che presentano un

segnale compatibile con quello oceanico (sezione Ogliastro, ODP site 975B), rappresenterebbero foraminiferi provenienti dall'Atlantico che non hanno assunto la firma isotopica tipica del Mediterraneo; ciò può essere dovuto alla breve vita dei foraminiferi, oppure alla stratificazione delle acque, che avrebbe mantenuto gli esemplari in un certo intervallo della colonna d'acqua, caratterizzato da una composizione isotopica simile a quella dell'oceano, all'interno del quale le condizioni erano sostenibili, seppur altamente stressate, come testimoniato dalla diffusa presenza di forme nane e juvenili.

I campioni che presentano un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compatibile con la curva mediterranea di quel periodo possono invece essere rappresentati da foraminiferi bentonici (campioni ODP site 975B) o planctonici (sondaggio Montepetra) che hanno trovato nel Mediterraneo un habitat sufficientemente sostenibile per permetterne la proliferazione. Per questi campioni è quindi possibile scartare un'appartenenza a periodi precedenti al Lago Mare, in quanto questa fase presenta valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ non sovrapponibili con gli altri stadi della crisi di salinità, né con altri periodi precedenti. Questo genere di fauna non riesce a prosperare nell'intera area del Mediterraneo a causa della grande differenziazione ecologica e proprio da ciò deriva la difficoltà di individuarne forme *in situ*.

Si può quindi affermare che il Mediterraneo, durante l'ultimo stadio della crisi, fosse saltuariamente connesso tramite una soglia all'oceano Atlantico, attraverso la quale i foraminiferi potevano periodicamente accedervi e trovare in alcuni casi le condizioni ambientali compatibili per la loro sopravvivenza.

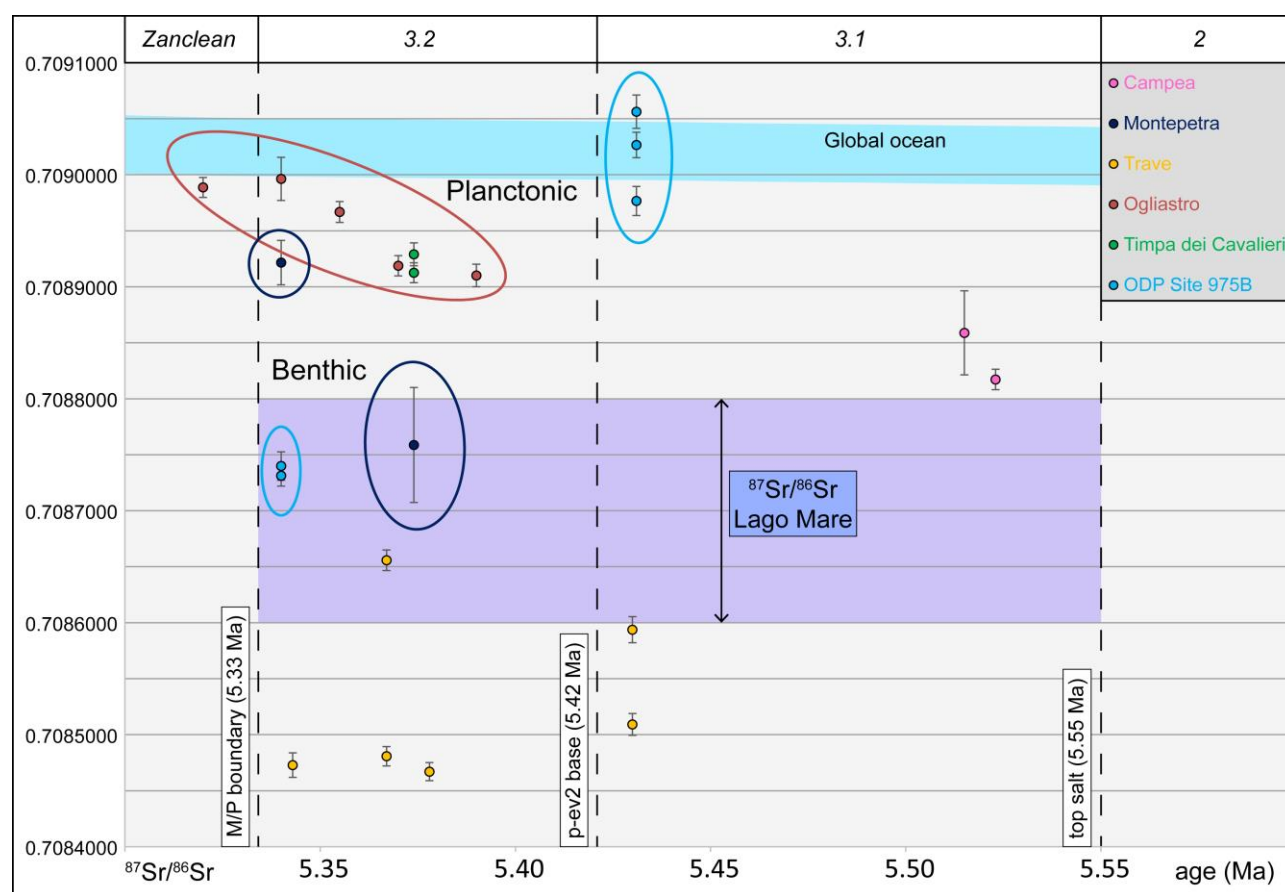


Figura 65 – Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi alle associazioni a foraminiferi rinvenute nei depositi Lago Mare del Mediterraneo.

9. Conclusioni

È stata effettuata un'indagine multidisciplinare relativa alle differenti unità deposte durante la crisi di salinità del Messiniano attraverso uno studio integrato di stratigrafia, analisi di facies, indagini petrografico-sedimentologiche, analisi geochemico-isotopiche (isotopi di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) ed osservazioni microbiologiche, al fine di interpretare e ricostruire le variazioni paleoceanografiche e paleoambientali che governarono l'evento messiniano e di riconoscere ed indagare la presenza di ciclicità deposizionali alla scala milankoviana e sub-milankoviana. Sono state indagate molteplici successioni del bacino del Mediterraneo, relative a tutte le diverse fasi della crisi di salinità. In particolare, l'attenzione è stata posta sui depositi marini del periodo pre-evaporitico (bacino di Sorbas, Spagna Sud-orientale), sulle evaporiti primarie inferiori (bacino della Vena del Gesso - Appennino settentrionale; bacini di Sorbas, Almeria-Nijar, Bajo Segura - Spagna sud-orientale; bacino di Murdjadjo - Algeria), sui corpi salini relativi all'acme della crisi (bacino di Caltanissetta - Sicilia; bacino levantino - *offshore* Israele) e sui depositi risalenti al periodo Lago Mare (Appennino Romagnolo, Calabria, Mar Balearico).

Messiniano pre-evaporitico

Il nuovo dataset isotopico ottenuto per quanto riguarda il bacino di Sorbas, oltre a rappresentare il primo profilo completo di stratigrafia isotopica dello Sr per il Mediterraneo occidentale a cavallo dell'*onset* della crisi di salinità, ha permesso di rilevare la presenza di peculiari oscillazioni geochemiche relative ai tre proxy isotopici indagati ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$). Queste suggeriscono un'influenza importante dei differenti forzanti milankoviani sul controllo dell'evoluzione geochemica del bacino, grazie al riconoscimento di due tipologie di fluttuazioni distinguibili: I) un'oscillazione alla scala precessionale e II) un trend a lungo termine con periodicità di 400 ka, influenzato dalla variazione dell'eccentricità terrestre. Questi fattori condizionavano la deposizione dei sedimenti e l'ecologia delle comunità planctoniche del bacino di Sorbas durante il periodo pre-evaporitico.

Questo studio ha permesso di evidenziare l'elevato potenziale del bacino di Sorbas per quanto riguarda la registrazione della variabilità idrologica a differente scala, suggerendo un importante controllo dei forzanti milankoviani sulle condizioni paleoclimatiche e paleoidrologiche che influenzarono la geochemica delle acque di bacini marginali durante la crisi di salinità del Messiniano. Dal periodo pre-evaporitico fino a buona parte del primo stadio, il Mediterraneo occidentale fu soggetto a cicliche fasi di diluizione durante gli emicicli precessionali umidi, ma non subì mai un completo isolamento idrologico ed oceanografico rispetto all'oceano globale.

1° Stadio MSC

I nuovi dati di geochemica isotopica dello Sr ottenuti per quanto riguarda la successione PLG del bacino della Vena del Gesso hanno permesso di ricostruire le condizioni paleoidrologiche che governarono l'evoluzione di quest'area durante la prima fase della crisi di salinità. L'analisi di numerosi campioni di gesso primario ha permesso di ottenere i profili del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il 1°, 4°, 6°, 9° ed 11° ciclo PLG. I nuovi valori testimoniano lo sviluppo di una singolare firma geochemica che devia progressivamente rispetto al tipico valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oceanico di quel periodo. Gli step cruciali di evoluzione di questo peculiare trend geochemico, coincidono con i minimi di eccentricità orbitale dell'ordine dei 100 ka e sono determinati da apporti variabili di acque dolci di

origine continentale. La variazione dell'eccentricità dell'orbita terrestre produce chiaramente conseguenze di minor aridità nei periodi di minimo, che corrispondono ai momenti di maggior deriva del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rispetto al segnale oceanico, che si abbassa in modo sempre maggiore e non riesce più ad equilibrarsi con i valori tipici oceanici per una progressiva diminuzione dell'influenza di acque atlantiche, sintomo di un progressivo isolamento del bacino. Questo fenomeno mostra un chiaro controllo orbitale alla scala milankoviana sulle variazioni paleoclimatiche dei vari contesti del Mediterraneo durante la prima fase dell'evento Messiniano.

Alla scala del singolo ciclo precessionale, i profili di evoluzione del proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei cicli investigati suggeriscono che la precipitazione del gesso avveniva inizialmente in seguito alla saturazione progressiva di acque marine fortemente influenzate da apporti continentali, che risultavano abbondanti durante la fase umida del ciclo precessionale caratterizzata dalla deposizione degli intervalli pelitici. Proseguendo verso il massimo precessionale, l'influenza di questi apporti risulta progressivamente meno evidente, con segnali isotopici in aumento, che confermano un progressivo inaridimento delle condizioni climatiche verso il picco di massima influenza precessionale.

Indagini di tipo sedimentologico e petrografico hanno permesso di identificare e studiare vari esempi di ciclicità litologica alla scala sub-milankoviana in differenti tipologie di cristalli di selenite provenienti da varie località del Mediterraneo (Benejuzar, San Miguel de Salinas, Monte Tondo, Monticino). Queste ciclicità sono rappresentate dall'alternanza di livelli pluricentimetrici di gesso associati ad un sottile velo di carbonato e, in altri casi particolari, da variazioni nell'abbondanza delle inclusioni solide all'interno dei singoli cristalli, che si manifestano come lamine millimetriche caratterizzate da contenuto variabile di detrito e microorganismi batterici filamentosi. Analisi spettrali condotte sullo spessore variabile di questi accrescimenti elementari suggeriscono una relazione con forzanti climatici ad altissima frequenza (ciclicità pluriennali), come ENSO (*El Niño Southern Oscillation*) e 22-HSC (*22 yr Hale solar magnetic cycle*), di periodicità rispettivamente di 3-7 e 23 anni. I risultati relativi allo studio micro-sedimentologico, la relazione tra numero di episodi discreti di crescita e spessore di un singolo bancone e la chiara compatibilità con un'influenza relativa a ciclicità climatiche alla scala pluriennale suggeriscono che queste fasi di crescita discrete rappresentino episodi di crescita annuali e che la durata relativa all'intervallo di ciclo precessionale costituito dalla deposizione del gesso possa essere ristretta ad un periodo di circa 3000 anni. Le analisi di geochimica isotopica dello Sr mostrano la presenza di oscillazioni geochimiche rilevabili anche alla scala sub-milankoviana, fino alla scala annuale, le quali possono essere relazionate a variazioni idrologiche locali di tipo stagionale, caratterizzate da apporti variabili di acque dolci continentali.

L'analisi di altri campioni ha permesso di caratterizzare geochimicamente ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) tre affioramenti di gessi primari inferiori dell'areale spagnolo sud-orientale (bacini di Almeria-Nijar e Bajo Segura). I risultati ottenuti mostrano valori molto simili per le differenti aree indagate, compatibili con il campo geochimico dell'unità PLG, suggerendo un'analoga evoluzione generale delle caratteristiche geochimiche del Mediterraneo durante il primo stadio della crisi di salinità.

L'indagine di numerosi cristalli di selenite primaria ha permesso di documentare, descrivere e caratterizzare composizionalmente la presenza di differenti comunità biologiche, quali alghe verdi, batteri filamentosi, diatomee, radiolari e foraminiferi, intrappolate all'interno dei gessi primari

inferiori, permettendo di confermare l'elevato potenziale delle evaporiti messiniane in termini di archivio geobiologico fossile.

2° Stadio MSC

L'indagine della unità inferiore della successione evaporitica della miniera di Realmonte ha permesso di identificare e valutare lo spessore e le caratteristiche di 268 cicli discreti di deposizione, caratterizzati dall'alternanza di minerali argillosi, polialite, salgemma e kainite. Grazie a mirate analisi chimico-composizionali di alcuni intervalli cruciali è stato possibile riconoscere differenti cicli deposizionali elementari, la definizione dei quali ha fornito un contributo significativo alla comprensione dell'influenza climatica sulla ciclicità deposizionale dei minerali evaporitici. Una marcata ciclicità ad altissima frequenza è stata identificata grazie all'indagine delle variazioni di tessiture del salgemma durante un singolo ciclo deposizionale, caratterizzate da alternanze di cristalli tabulari, indice di condizioni di maggior spessore della lama d'acqua, che sfumano in tessiture a cubi, zattere e piramidi, caratteristiche di condizioni più aride, che si ripetono a cadenza stagionale. Le fasi più umide, che marcano l'inizio di un ciclo di deposizione, si manifestano con la parziale dissoluzione dei minerali precipitati (salgemma e, quando presente, kainite) e la deposizione di sottili livelli di polialite e argilla, indici di una maggiore diluizione della salamoia evaporante, imputabili ad un maggiore contributo di acque dolci provenienti dal continente e quindi ad un maggiore tasso di precipitazioni. Il riconoscimento di una buona corrispondenza tra la frequenza degli spessori dei cicli misurati e la periodicità climatica relativa al ciclo delle macchie solari (11 SSC – 11 yr sunspot number solar cycle) suggerisce una possibile influenza di questa ciclicità climatica pluriennale (10-13 anni) sulla precipitazione più o meno abbondante delle evaporiti durante il picco di aridità stagionale.

L'elevato numero di determinazioni isotopiche relative a cuttings provenienti da tre differenti pozzi di sondaggio localizzati nel bacino levantino hanno permesso di ottenere per la prima volta informazioni riguardanti il proxy geochimico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dei depositi *offshore* del Mediterraneo orientale. I dati provenienti dall'unità salina sono compatibili con il segnale geochimico relativo alla prima e seconda fase MSC, permettendo di relegare la deposizione di questa unità a questo intervallo. La presenza di valori nettamente inferiori riferiti alla porzione superiore del pozzo Hannah1, unita alle interpretazioni dei log di pozzo, suggeriscono la presenza di una unità al tetto del corpo salino, costituita da evaporiti solfatiche depositatesi durante il terzo stadio della crisi di salinità. Benché i campioni derivino da cuttings, costituiscono l'unico modo al momento disponibile per ottenere informazioni di tipo petrografico e geochimico riguardo i depositi profondi, data l'assenza di sondaggi a carotaggio continuo ed hanno comunque permesso per la prima volta di ottenere una caratterizzazione geochimica dell'intero corpo salino deposto nei contesti profondi del Mediterraneo orientale. Questi nuovi dati hanno fornito un importante supporto allo studio dei dati geognostici ed alle indagini sismiche per interpretare e ricostruire nella sua interezza la successione messiniana del bacino levantino.

3° Stadio MSC

L'indagine geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) di numerosi campioni provenienti da successioni distribuite in varie aree del Mediterraneo ha permesso di interpretare e contestualizzare la presenza di associazioni a foraminiferi planctonici e bentonici rinvenute all'interno di depositi del periodo

Lago Mare. È stato possibile distinguere i dati ottenuti in due diverse categorie. La prima (successioni Trave, Campea e Timpa dei Cavalieri) riguarda esemplari che mostrano evidenti tracce di rimaneggiamento e risultano caratterizzati da un segnale isotopico compatibile con l'età biostratigrafica, che possono per questi motivi essere considerati come rimaneggiati. La seconda (ODP site 975B - Mar Balearico, Ogliastro, Montepetra), composta in prevalenza da forme nane e juvenili, è caratterizzata da valori isotopici compatibili con la firma isotopica del Mediterraneo durante l'intervallo Lago Mare o con il segnale dell'oceano globale di quel periodo, che permettono di considerare queste associazioni *in situ*. Questi risultati suggeriscono che, durante la fase terminale della crisi di salinità, Mediterraneo ed Atlantico potessero essere saltuariamente comunicanti, fattore che permetteva l'influsso di organismi che trovavano habitat adatti per la loro proliferazione, seppur in condizioni stressate, in determinate regioni dell'eterogeneo contesto ecologico del Mediterraneo post-evaporitico.

Nuovo database $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il tardo Miocene

La grande quantità di valori isotopici ottenuta da differenti contesti deposizionali distribuiti nell'intero bacino del Mediterraneo ha permesso di infittire il database del proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo al tardo Miocene, con l'importante aggiunta di nuovi dati per il periodo pre-evaporitico del Mediterraneo occidentale e inediti dati relativi ai depositi salini profondi dell'area orientale. L'intervallo corrispondente alla prima fase della crisi di salinità è stato ulteriormente implementato, rendendo più evidente il momento di chiaro distacco tra il *range* oceanico globale e la curva dello Sr del Mediterraneo (FIG). L'ampliamento di questo database ha contribuito e contribuirà alla sempre più precisa costruzione di una curva del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dell'acqua marina che caratterizzava il Mediterraneo tardo miocenico, contraddistinta da un'evoluzione complessa, dissociata dal generale trend oceanico globale. La costruzione di una curva di grande dettaglio basata su dati provenienti esclusivamente dell'areale Mediterraneo/Atlantico è di fondamentale importanza per il riconoscimento e lo studio di ciclicità geochimiche influenzate dalle oscillazioni climatico-orbitali durante questo complesso intervallo della storia geologica del nostro pianeta.

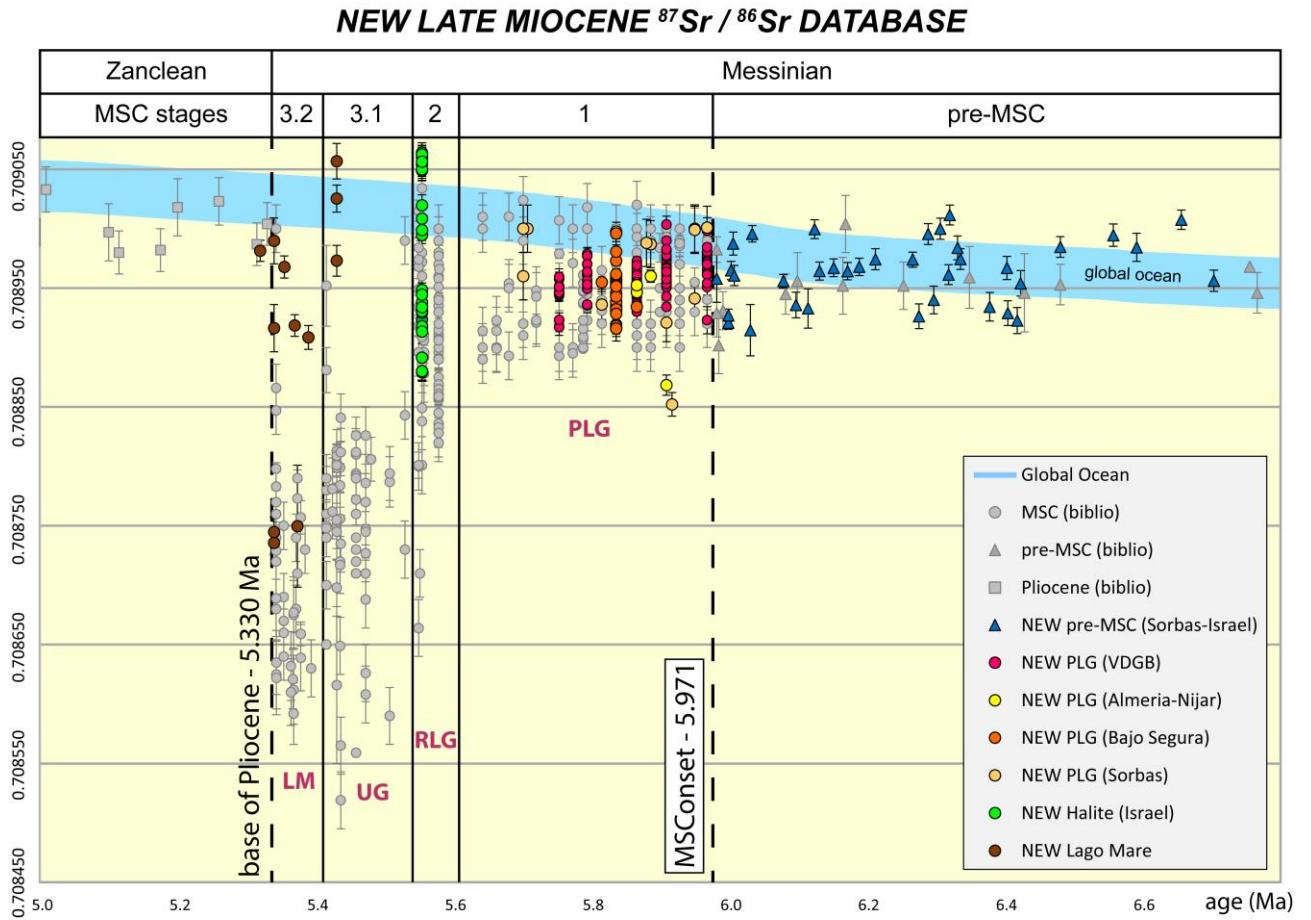


Figura 66 – Nuovo database del proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per il Mediterraneo durante il tardo Miocene, aggiornato con i nuovi dati ottenuti durante il dottorato.

Appendice A – Metodologie analitiche e strumentazioni

I materiali studiati, oggetto di indagine petrografica, sedimentologica e geochemico isotopica, sono costituiti da campioni di varia natura, raccolti nel corso di numerose campagne geologiche volte ad indagare differenti contesti ed aree dell'intero bacino del Mediterraneo. In particolare, sono stati analizzati campioni di foraminiferi (sia planctonici che bentonici), molluschi, ostracodi, rocce carbonatiche, gesso, anidrite, salgemma ed altri minerali solubili. La provenienza e le caratteristiche di ogni specifico gruppo di campioni, indagato in merito ai macro-argomenti trattati all'intero di questo progetto di ricerca, verranno descritte in seguito, all'interno di capitoli dedicati.

L'indagine geochemica di ampio respiro condotta su molteplici tipologie di campioni provenienti dai più diversificati contesti evaporitici del Messiniano superiore ha necessitato di una corposa ed accurata fase di affinamento delle metodologie di preparazione dei campioni, in funzione delle determinazioni isotopiche ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$). In particolare, per quanto riguarda la geochemica isotopica dello Sr, la possibilità di poter co-gestire, e quindi usufruire di un laboratorio di geochemica isotopica presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Modena e Reggio Emilia, ha permesso di poter testare e definire le differenti metodologie analitiche per l'indagine di campioni carbonatici (foraminiferi, ostracodi, precipitati chimici), solfato calcici (gesso primario e secondario, anidrite) e di altri minerali evaporitici (salgemma, kainite), garantendo la possibilità di investigare in toto le differenti unità della crisi di salinità del Messiniano. La presenza poi, presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università di Modena e Reggio Emilia e presso il laboratorio di geochemica isotopica dell'università degli Studi di Parma, di strumentazioni in grado di raggiungere un'eccezionale sensibilità analitica, fondamentale per gli scopi di questo progetto di ricerca, ha garantito la possibilità di interpretare e comprendere i complessi meccanismi che regolavano le condizioni fisico-chimiche delle acque durante la crisi di salinità del Messiniano.

Di seguito vengono illustrate le principali tecniche analitiche e le principali metodologie applicate per i diversi scopi scientifici di questo dottorato di ricerca.

A.1. Analisi petrografiche e sedimentologiche al microscopio ottico

La scelta di qualsiasi tipologia di campione al fine di determinarne la composizione isotopica è sempre preceduta da un'accurata indagine petrografica al microscopio ottico. È di fondamentale importanza avere un controllo sulla composizione mineralogica del campione che si vuole indagare geochemicamente, al fine di evidenziare aree maggiormente adatte a tale scopo, rivelare la presenza di mineralizzazioni secondarie e valutare il grado di preservazione della natura originaria. L'osservazione qualitativa al microscopio ottico e l'indagine petrografico/sedimentologica in sezione sottile hanno costituito una costante per quanto riguarda tutti i differenti target di studio di questo progetto di ricerca, in quanto risultano essere estremamente necessarie e in molti casi sufficienti per discriminare i campioni più adatti alle indagini geochemiche. Sono state preparate numerose sezioni di rocce carbonatiche, nonché di carbonati biogenici (essenzialmente gusci) per poterne studiare composizione mineralogica, caratteristiche sedimentologiche e grado di preservazione. In merito allo studio sedimentologico di grande dettaglio effettuato sulla successione salina della miniera di Realmonte, sono state preparate oltre 80 sezioni sottili di campioni di sale, utilizzando particolari

accorgimenti per non alterare le caratteristiche sedimentologiche originarie dei campioni. Le differenti fasi mineralogiche presenti comprendono anche sali estremamente solubili (kainite), facilmente soggetti a dissoluzione e ricristallizzazione anche al solo contatto con l'umidità ambientale. Successivamente le sezioni sono state indagate attraverso l'utilizzo del microscopio ottico, allo scopo di descrivere le differenti facies sedimentologiche che si alternano in accordo con la variazione delle condizioni fisico-chimiche del paleoambiente deposizionale. Le indagini al microscopio ottico sono state fondamentali anche per documentare e descrivere le differenti associazioni biologiche rinvenute all'interno delle evaporiti primarie inferiori.

A.2. Analisi di microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica a scansione è una delle migliori tecniche analitiche per l'indagine dello stato di preservazione dei campioni per le analisi isotopiche, particolarmente utile se supportata da una dettagliata descrizione petrografica al microscopio ottico (Mc Arthur, 1994). Sono state effettuate numerose analisi di microscopia elettronica a scansione su differenti campioni, attraverso l'utilizzo di un ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*) *Quanta200 – FEI, Oxford instruments*, equipaggiato con un sistema *Oxford EDX INCA300* ad energia dispersiva dei raggi X, e di un SEMFEG (*Scanning Electron Microscope-Field Emission Guns*) *Nova NanoSEM 450 – FEI company, Bruker corporation*, situati presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. È stato possibile osservare le caratteristiche di differenti campioni al fine di osservare aspetti diagnostici per eventuali effetti diagenetici subiti, fattore fondamentale per considerare affidabili i risultati delle indagini isotopiche. Inoltre, grazie alla possibilità di ottenere spettri e mappe composizionali, è stato possibile risolvere numerosi dubbi riguardo a differenti associazioni mineralogiche difficilmente riconoscibili per mezzo delle sole indagini al microscopio ottico. La microscopia elettronica a scansione è stata utilizzata per indagare in dettaglio le caratteristiche morfologiche delle inclusioni biologiche intrappolate all'interno dei cristalli di selenite primaria.

A.3. Analisi di geochemica isotopica: isotopi dello stronzio

L'acquisizione di una certa esperienza nell'utilizzo di due diversi tipi di spettrometro di massa inorganica (spettrometro a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific*; spettrometro multicollettore, *HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune*) ha permesso di poter ottenere un elevatissimo numero di determinazioni isotopiche relative al proxy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in modo del tutto autonomo, senza la necessità di delegare a tale scopo il personale tecnico del centro, diminuendo in modo molto significativo i costi della singola analisi. Al termine del terzo anno di dottorato sono oltre 370 i campioni analizzati, corrispondenti ad un tempo macchina di oltre 700 ore e ad oltre 1000 ore di laboratorio per la preparazione dei campioni.

A.3.1. Tipologia, scelta e preparazione dei campioni

L'interpretazione di dati geochemico-isotopici ricopre un ruolo fondamentale nella totalità dei temi affrontati durante questo dottorato di ricerca, ed è per questo motivo che ogni campione analizzato ha necessariamente attraversato una accurata fase di selezione, controllo e preparazione chimica, in funzione delle relative determinazioni isotopiche. Sono diverse le tipologie di materiali geologici indagate, differenti per genesi, caratteristiche fisico-chimiche e processi di trasformazione post-formazione, fattori che richiedono una serie di specifiche cautele metodologiche. È assolutamente

fondamentale assicurarsi che il dato analitico ottenuto da un determinato minerale sia il più possibile veritiero e rappresenti effettivamente quelle che erano le condizioni geochimiche durante la sua formazione, in modo da poter ritenere affidabile l'interpretazione del dato. Per poter essere sicuri di questo, le analisi spettrometriche sono sempre precedute da una minuziosa fase di preparazione chimica, che segue una scrupolosa scelta dei migliori campioni da analizzare, attentamente selezionati per le loro caratteristiche di preservazione. Di seguito verranno descritte tutte le metodologie di preparazione chimica, differenti a seconda della tipologia di campione da indagare, che sono state messe a punto, testate ed utilizzate per ottenere tutti i dati analitici presentati in questo elaborato di tesi.

La parte che compete alla preparazione e trattamento chimico del campione in funzione delle determinazioni isotopiche è stata svolta presso il laboratorio di geochimica isotopica del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.

Tutte le operazioni relative al trattamento chimico dei campioni, così come la preparazione dei reagenti utilizzati durante tutte le fasi di analisi, sono state svolte sotto cappa a flusso laminare, per prevenire qualsiasi tipo di contaminazione ambientale. Le soluzioni utilizzate sono state preparate usando esclusivamente acqua de-ionizzata super pura *TYPE1* (i parametri fisici e chimici soddisfano le specifiche di purezza *ASTM TYPE1* e *ISO3696 GRADE I*), ottenuta da un sistema di purificazione *Milli-Q (Millipore, Bedford, MD)*. Dopo ogni sessione di preparazione chimica ed analisi, la strumentazione da laboratorio utilizzata è stata minuziosamente pulita seguendo procedure di pulitura standard da laboratorio di chimica isotopica. In particolare, i beakers in teflon utilizzati per contenere le soluzioni di Sr pronte per le determinazioni isotopiche sono stati accuratamente puliti con un bagno di acqua regia (3:1, HCl e HNO₃), trattati ad alta temperatura con 16M HNO₃ e risciacquati varie volte con acqua *MilliQ* prima di essere utilizzati. Tutte le procedure chimiche che seguono l'isolamento degli ioni Sr da ogni singolo campione, nonché di preparazione e diluizione della soluzione acida necessaria, vengono effettuate in camera bianca, al fine di ridurre al minimo possibili effetti di contaminazione esterna.

A.3.1.1. Carbonati biogenici e bulk rock carbonatici

I campioni indagati che ricadono sotto questa categoria sono essenzialmente rappresentati da gusci di molluschi, ostracodi, carbonati marini e bulk rock carbonatici.

A seconda del grado di preservazione iniziale, la superficie esterna dei campioni appartenenti a questa tipologia viene preventivamente pulita in modo meccanico attraverso l'utilizzo di pennelli, spazzole e spatole, in modo da eliminare la presenza di evidenti residui di incrostazione carbonatica o di altra natura. Seguono uno o più lavaggi ad ultrasuoni in acqua *MilliQ* a temperatura ambiente, accompagnati da abbondanti risciacqui per eliminare il materiale asportato. Dopo aver selezionato la porzione dalla quale si vuole ottenere il materiale per le analisi geochimiche, si procede all'abrasione della parte più superficiale dell'area campione, attraverso l'utilizzo di un micro trapano dotato di punte in acciaio inossidabile di differente diametro. Si ottengono 20 mg di polvere, cercando di assicurarsi che la dimensione delle particelle prelevate dal campione sia più o meno omogenea. La polvere viene quindi trasferita all'interno di *microcentrifuge tubes* sterili.

La procedura applicata per il trattamento della polvere è quella descritta da Li et al., (2011), con leggere modifiche sulla concentrazione dei reagenti utilizzati.

Il campione in polvere viene in seguito lavato attraverso l'utilizzo di 2 ml di acqua *MilliQ*. La provetta viene agitata manualmente ed in seguito inserita in centrifuga. L'acqua viene poi asportata con una pipetta e l'operazione viene ripetuta per altre due volte. Successivamente, l'umidità residua viene fatta evaporare su piastra riscaldante, per poi procedere alla pesatura del campione. Si procede poi con la fase di *leaching*, costituita da un primo step (*pre-leaching*) nel quale, per mezzo di 1.5 ml di acido acetico (CH_3COOH) 0.3%, si compie un primo attacco acido. Questo primo trattamento ha lo scopo di rimuovere gli ioni Sr eventualmente presenti nei siti di scambio ionico e/o legati a componenti diagenetiche e detritiche solubili. Il tempo di reazione, in funzione della rimozione di circa 20% del materiale iniziale, è di 2 minuti, seguito da un passaggio in centrifuga di altri 2 minuti. L'acido viene poi rimosso con una pipetta. Il campione viene lavato con 2 ml di acqua *MilliQ* per neutralizzare l'effetto di eventuali residui di acido e lasciato asciugare su piastra riscaldante. Una volta completamente secco, il campione viene pesato per controllare la quantità di materiale dissolto durante questa prima fase di *leaching*. Si procede poi con un'altra fase di dissoluzione parziale del campione, sempre per mezzo di acido acetico 0.3%, al fine di dissolvere circa il 40% del materiale. Il campione viene nuovamente centrifugato e l'acido acetico viene prelevato e trasferito in nuove provette accuratamente pulite, all'interno delle quali, per mezzo di evaporazione su piastra riscaldante, viene fatta riprecipitare la frazione dissolta (*leachate*). Questa viene successivamente dissolta totalmente in 3 ml 3M HNO_3 e trasferita in un becker in teflon accuratamente pulito. A questo punto, il campione è pronto per la fase di estrazione dello Sr (paragrafo 3.4.2.).

A.3.1.2. Foraminiferi

Il target di indagine di uno dei principali temi trattati durante questo dottorato di ricerca è costituito da micro-foraminiferi. La procedura di preparazione nel caso di campioni di questa tipologia prevede inizialmente una fase iniziale di controllo e scelta dei singoli foraminiferi, analizzando il trattenuto $> 150 \mu\text{m}$ risultato del processo di lavaggio e setacciatura del campione raccolto in campagna. Questa fase è costituita da screening visivo allo stereo microscopio e hand-picking. La fase di scelta, oltre a prevedere criteri basati sulla tassonomia dei foraminiferi, specifici per lo studio che si vuole condurre, richiede un lungo, ma necessario, processo di valutazione visiva delle condizioni dei gusci. In questa fase, gli esemplari caratterizzati da evidenti incrostazioni carbonatiche sulla superficie esterna del guscio, riempimenti di calcite e qualsiasi altro tipo di fattore di disturbo, vengono precauzionalmente esclusi dalla scelta, per tutelare quanto più possibile l'affidabilità del segnale geochimico ottenuto dall'analisi isotopica degli stessi. Questa valutazione allo stereo microscopio è stata accompagnata, in alcuni casi, anche da un'indagine al microscopio elettronico a scansione. Si selezionano quindi un certo numero di esemplari per ogni campione. Il quantitativo è in funzione, oltre che del contenuto di Sr nei foraminiferi, della tipologia di analisi geochimica prevista. Nel caso delle determinazioni $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, il tipo di spettrometro utilizzato è in grado di ottenere un segnale significativo e di raggiungere un'ottima precisione analitica anche nel caso di concentrazione dei campioni estremamente scarsa. Per cui, dopo vari test iniziali, è stato stabilito che un quantitativo tra 0.5 e 1 mg è più che sufficiente (indicativamente 100 esemplari). Dopo aver raccolto gli esemplari, questi vengono trasferiti all'interno di un *microcentrifuge tube* da 2 ml accuratamente pulito. Segue un lavaggio ad ultrasuoni in acqua *MilliQ* a temperatura ambiente, dalla durata di 10-15 minuti. Questa

fase ha lo scopo di far staccare eventuali particelle di detrito dalla superficie dei foraminiferi e contribuisce alla rottura dei gusci ed alla conseguente fuoriuscita di eventuali riempimenti sfuggiti durante la scrematura iniziale degli esemplari. L'acqua viene eliminata con una pipetta, facendo estrema attenzione a non prelevare anche gli esemplari. Segue una fase di lavaggio in acqua *MilliQ* e successiva centrifugazione, al fine di eliminare l'acqua. Il campione viene poi fatto sciugare su piastra riscaldante fino a completa essiccazione. A questo punto, si procede con una fase di *leaching*, una dissoluzione parziale, attraverso l'utilizzo di un acido debole, della parete esterna ed interna dei gusci, volta principalmente all'eliminazione di eventuali impurità carbonatiche e del nannoplancton calcareo, potenziale fonte di contaminazione per quanto riguarda la determinazione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Reinhardt et al., 2000).

Si procede quindi con l'aggiunta di 0.5 ml di 0.01M HCl; si lascia agire l'acido per 60 secondi tenendo agitato il campione e si prosegue con una centrifugazione di 60 secondi. Le tempistiche sono state stabilite in seguito a numerosi test e controlli sull'efficienza del processo di dissoluzione parziale. Si elimina l'acido (e di conseguenza la frazione dissolta) con una pipetta e si risciacqua il campione con 1 ml di acqua *MilliQ*. Dopo aver eliminato l'acqua, il campione viene fatto seccare su piastra riscaldante. Dopo la fase di *leaching*, il campione viene dissolto completamente utilizzando 1 ml di acido acetico 5N, reagente adatto per evitare la dissoluzione di eventuali contaminanti silicoclastici ancora (seppur improbabilmente) presenti. In seguito, si procede con una centrifugazione cautelativa, per controllare, ed eventualmente rimuovere qualsiasi residuo insolubile. Si fa quindi riprecipitare la frazione dissolta, facendo evaporare totalmente il campione su piastra riscaldante. Questo viene successivamente dissolto in 3 ml 3M HNO₃ e trasferito in un becker in teflon accuratamente pulito. A questo punto, il campione è pronto per la fase di estrazione dello Sr (paragrafo 3.4.2.).

A.3.1.3. Solfato di calcio (gesso – anidrite)

Sono numerosi i campioni di gesso, sia primario che secondario, analizzati durante il corso di questi tre anni di progetto di ricerca. La procedura utilizzata è stata leggermente modificata da quella riportata in Roveri et al., 2014b e viene qui di seguito descritta. Un singolo cristallo di gesso viene selezionato dal campione di roccia ed isolato meccanicamente dallo stesso. Da questo, viene ricavata una porzione, la quale viene meccanicamente pulita con spazzola e spatola per eliminare la presenza di incrostazioni superficiali ed in seguito lavata con acqua deionizzata. Si procede poi con l'apertura meccanica del cristallo lungo l'asse principale di sfaldatura in modo da esporre una superficie fresca. Con un micro trapano a punta sottile (0.5 mm) si va a polverizzare una piccola porzione del cristallo, scelta in base all'assenza di inclusioni solide evidenti come particelle detritiche. La polvere così ottenuta risulta molto omogenea dal punto di vista del diametro delle particelle. Si pesano poi 10 mg di polvere (20 mg nel caso di gesso secondario, il quale presenta solitamente un contenuto più scarso di Sr) e si trasferiscono all'interno di un *microcentrifuge tube* da 2 ml accuratamente pulito. Viene effettuata una prima fase di *leaching*, per mezzo di 0.1 ml di ammonio acetato 1M. Il campione viene agitato per qualche secondo e centrifugato per 90 secondi. L'ammonio acetato è in grado di eliminare lo Sr libero non incorporato nel gesso (quindi non rappresentativo del segnale primario), nonché di asportare con efficienza eventuali atomi di Rb, associati in decine-centinaia di ppm ai minerali argillosi s.l. (Mc Arthur et al., 2012). Si elimina quindi l'ammonio acetato e si procede con un risciacquo del campione in acqua *MilliQ*, successiva centrifugazione ed asciugatura a bassa temperatura (50-60° C) su piastra riscaldante. Infine, si procede con la totale dissoluzione del

campione in 3 ml 3M HNO₃ che, in seguito ad una centrifugazione cautelativa per controllare eventuale presenza di particelle non dissolte, viene trasferito in un becker in teflon accuratamente pulito. A questo punto il campione è pronto per la fase di estrazione dello Sr (paragrafo 3.4.2.).

A.3.1.4. Salgemma (alite) e kainite

È stata definita e testata una metodologia idonea all'estrazione dello Sr in minerali evaporitici estremamente solubili, come il salgemma e la kainite. La principale difficoltà nel caso di questa tipologia di minerali evaporitici riguarda l'estrema solubilità in acqua, fattore che rende non poco complicata la fase di preparazione chimica all'estrazione cromatografica dello Sr, soprattutto per quanto riguarda le tempistiche di reazione dei reagenti. La procedura di pre-trattamento di un campione di salgemma (o kainite) è di seguito descritta. Si ricavano meccanicamente dei frammenti grossolani dalla roccia, in un quantitativo di almeno 300 mg. I singoli frammenti vengono controllati allo stereo microscopio al fine di escludere dal materiale d'analisi eventuali frammenti visibilmente impuri dal punto di vista di incrostazioni superficiali o della presenza di associazioni mineralogiche indesiderate. Dopo la fase di pesatura, i frammenti vengono trasferiti in un *microcentrifuge tube* da 2.0 ml. Si procede con una fase di *leaching*, simile a quella descritta per i campioni di gesso e riportata in Roveri et al., 2014b. Questa fase ha lo scopo di dissolvere e pulire la superficie esterna dei singoli frammenti di sale, nonché di eliminare eventuali tracce di Rb e Sr liberi. Si aggiungono quindi 0.5 ml di ammonio acetato 1M, si agita per qualche secondo e si procede con una centrifugazione di 90 secondi. L'ammonio acetato viene estratto con una pipetta e si aggiungono 0.5 ml di acqua *MilliQ* per risciacquare il campione ed eliminare le ultime tracce di ammonio acetato. Si centrifuga nuovamente per 60 secondi, si elimina l'acqua e si fa seccare completamente il campione su piastra riscaldante. Una volta completamente essiccato, il campione viene nuovamente pesato, per controllare l'ammontare di campione eliminato durante la fase di *leaching* ed essere sicuri di avere sufficiente materiale per le analisi isotopiche. In seguito alla fase di *leaching*, il campione subisce una dissoluzione selettiva. In particolare, attraverso l'aggiunta di 2 ml di acqua *MilliQ*, ci si assicura di dissolvere solamente le fasi mineralogiche solubili in acqua (quindi salgemma ed eventuali minerali maggiormente solubili). Per questo motivo, è assolutamente necessaria una fase di controllo petrografico relativa alla natura del campione, in modo da aver ben chiaro quali minerali verranno dissolti durante questa fase. Agitare e scaldare il campione accelera la fase di dissoluzione. La soluzione salina così ottenuta (acqua *MilliQ* e sale dissolto), separata per mezzo di centrifugazione dal residuo insolubile, viene trasferita in un nuovo *microcentrifuge tube* da 2.0 ml accuratamente pulito e fatta completamente evaporare su piastra riscaldante per far riprecipitare il sale. Si procede poi con una pesatura, che permetterà di conoscere l'effettivo quantitativo finale di sale che verrà analizzato. Infine, si procede con la totale dissoluzione del campione in 3 ml 3M HNO₃ che, in seguito ad una centrifugazione cautelativa per controllare eventuale presenza di particelle non dissolte, viene trasferito in un becker in teflon accuratamente pulito. A questo punto il campione è pronto per la fase di estrazione dello Sr (paragrafo 3.4.2.).

A.3.2. Procedura standard per l'estrazione cromatografica dello stronzio

A questo punto della procedura il campione, di qualsiasi natura esso sia, risulta totalmente dissolto in 3 ml di 3M HNO₃. La sequenza di operazioni descritta in seguito viene applicata allo stesso modo per ogni differente tipologia di campione.

Questa fase consiste nell'isolamento chimico degli ioni di stronzio da tutti gli altri elementi ad esso associati (Na, K, Ca, Mg, Ba ed elementi in tracce) portati in soluzione a seguito delle fasi precedentemente descritte, al fine di ottenere una soluzione concentrata, pronta per essere analizzata allo spettrometro. Questa operazione avviene per adsorbimento selettivo dello Sr mediante l'ausilio di una speciale resina, in grado di trattenere e in questo modo separare gli ioni Sr da tutti gli altri elementi e di rilasciarli a contatto con acqua.

La resina utilizzata per l'estrazione cromatografica dello stronzio è la *Eichrom Sr-SPEC resin SR-B50-A* (100-150 μm), costituita da micro-sferule dal diametro tra 100 e 150 μm di un supporto polimerico inerte, ricoperte da 4,4'(5')-bis(t-butil-cicloesano)-18-crown-6, un composto organico in grado di trattenere e rilasciare selettivamente certi elementi chimici in funzione della concentrazione di acido nitrico usato come eluente (Horwitz et al., 1992, Pin et al., 1994). Per certe molarità, la resina risulta selettiva esclusivamente per lo Sr, mentre gli altri elementi non risultano efficientemente adsorbiti da essa. In Fig. 67 è possibile notare come, all'aumentare della molarità dell'acido nitrico, i coefficienti di ripartizione degli altri elementi maggiormente associati allo Sr decrescano. 3M HNO_3 permette una efficiente selezione dello Sr, ed in questa metodologia viene utilizzato come agente eluente.

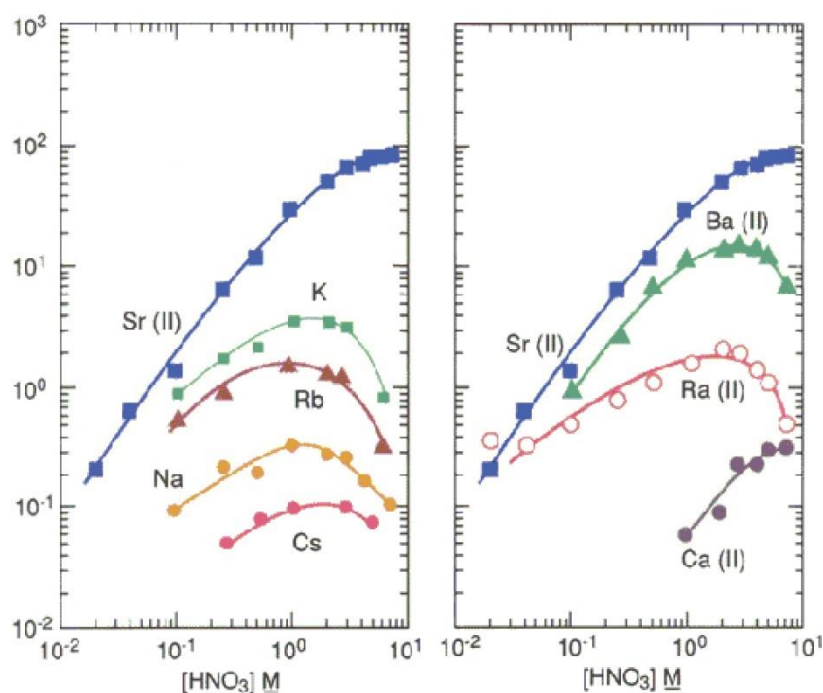


Figura 67 – Andamento dei coefficienti di ripartizione di alcuni elementi in funzione della molarità dell'acido nitrico a 23-25° per la resina Sr- SPEC (da Horwitz et al., 1992).

La resina viene posizionata all'interno di particolari colonnine in polipropilene, costituite da un serbatoio, all'interno del quale è possibile versare i vari reagenti necessari, e da una sezione a volume noto (300 μL) delimitata da un dischetto poroso in teflon. Questa ultima porzione della colonnina viene manualmente riempita di resina, attraverso la quale, sfruttando la gravità, verrà fatta filtrare la soluzione contenente il campione ed i reagenti utilizzati per le varie fasi di separazione. Il dischetto in teflon ha il duplice compito di confinare la resina all'interno della colonnina e di evitare che eventuali particelle non dissolte completamente possano rimanere nella soluzione finale. La

procedura di estrazione cromatografica per mezzo di HNO_3 con agente eluente è descritta in Palmiotto et al., 2013.

Una volta caricata la resina, questa viene lavata per mezzo di un passaggio di 1 ml di 3M HNO_3 e, una volta che l'acido è completamente percolato, una sequenza di tre passaggi di 1 ml di acqua *MilliQ*, al fine di rilasciare eventuali (seppur improbabili) tracce di Sr ed altri elementi adsorbiti da essa. Segue una fase di pre-condizionamento, durante la quale, attraverso il passaggio di 1 ml di 3M HNO_3 si predispongono la resina ad accogliere il campione che verrà successivamente caricato, portando la concentrazione dell'ambiente di adsorbimento alla stessa concentrazione a cui si trova il campione. Vengono quindi versati i 3 ml di 3M HNO_3 contenenti il campione. Una volta che tutta la soluzione è filtrata, si procede con tre passaggi da 1 ml di 3M HNO_3 , fondamentali per il rilascio e l'asportazione degli elementi interferenti (in particolare Ca, Rb e terre rare). La concentrazione dell'acido utilizzata fa sì che i cationi di Sr rimangano ben saldi alla resina. Infine, si procede con una sequenza di cinque passaggi di 0.5 ml di acqua *MilliQ*, allo scopo di eluire lo Sr dalle particelle di resina, raccogliendolo all'interno di beakers in teflon accuratamente puliti. Questa soluzione acquosa altamente concentrata, contenente esclusivamente ioni Sr, viene fatta evaporare quasi totalmente su piastra riscaldante in teflon, per poi essere diluita con HNO_3 4% alla concentrazione desiderata (vedi paragrafo sulla misura delle concentrazioni con ICP). A questo punto, il campione risulta pronto per le analisi allo spettrometro di massa.

A.3.3. Principi di spettrometria di massa inorganica e strumentazione

La possibilità di poter misurare le abbondanze assolute e relative di differenti isotopi di uno stesso elemento chimico è garantita da alcuni principi fisici che governano la spettrometria di massa, tecnica analitica alla base di numerosi e differenti ambiti di ricerca scientifica, che qui di seguito verrà descritta.

Il principio cardine della tecnica analitica della spettrometria di massa si basa sulla possibilità di rivelare, discriminare e quindi quantificare ioni diversi costituenti una miscela sulla base del loro differente rapporto massa/carica (m/z), accelerandoli e forzandoli attraverso un campo elettrico e magnetico e valutando le differenti deflezioni da questo indotte sugli ioni stessi.

Le analisi isotopiche vengono effettuate utilizzando tre principali tipologie di spettrometri di massa. In particolare, gli elementi che possono essere facilmente introdotti in fase gassosa all'interno dello strumento (come per esempio Cl e Br), vengono tipicamente analizzati utilizzando spettrometri di massa a sorgente gassosa (*Gas Source Mass Spectrometers*). Differentemente, gli elementi appartenenti alle categorie dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi vengono analizzati per mezzo di spettrometri di massa a ionizzazione termica (*TIMS – Thermal-Ionization Mass Spectrometers*) o spettrometri di massa multi collettori al plasma accoppiati induttivamente (*MC-ICP-MS – Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers*). Le differenze principali tra queste tre tipologie di strumenti riguardano essenzialmente le modalità di introduzione del campione e come questo viene ionizzato (Albarède & Beard, 2004).

Di seguito verranno brevemente descritte struttura e funzionamento di uno spettrometro appartenente alla terza tipologia strumentale citata, alla quale appartiene lo strumento utilizzato per le analisi isotopiche durante questo dottorato di ricerca.

Uno strumento di questo tipo è composto da quattro elementi fondamentali (Fig. 68):

- sistema di introduzione del campione;
- sorgente ionizzante al plasma;
- interfaccia tra sorgente ionizzante ed analizzatore;
- analizzatore e detector.

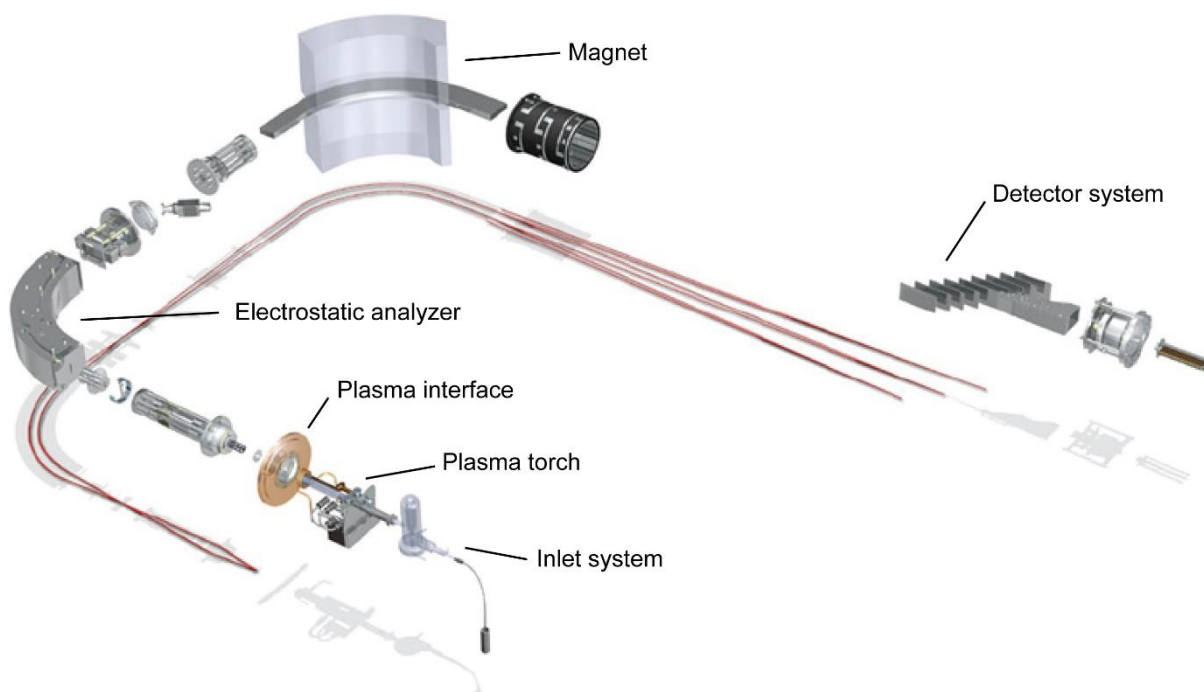


Figura 68 – Struttura di uno spettrometro multicollectore al plasma accoppiato induttivamente (da Thermo Electron Corp., 2003).

A.3.3.1. Sistema di introduzione del campione

La spettrometria di massa si basa sulla discriminazione di masse caricate elettricamente. Per questo motivo occorre un sistema che permetta al campione che si intende analizzare (analita) di raggiungere una sorgente ionizzante al plasma e di poter essere ionizzato dalla stessa.

Il metodo di introduzione più comune consiste nella aspirazione del campione in soluzione liquida e la sua successiva trasformazione in aerosol. Solitamente, prima di venire introdotto all'interno dello spettrometro, l'analita si trova diluito in una soluzione di acido nitrico (nel caso dello spettrometro utilizzato per le analisi qui discusse, HNO_3 ultrapuro diluito al 4%). Si utilizza questo composto come solvente per il fatto che gli elementi che lo compongono (H, N, O) sono anche i costituenti principali dell'atmosfera, pertanto, il suo utilizzo non introduce nella sorgente ionizzante ulteriori elementi chimici estranei se non quelli che entrerebbero comunque attraverso i gas atmosferici. La nebulizzazione del campione avviene attraverso un nebulizzatore (*nebulizer*) che crea un aerosol (composto da particelle del campione stesso e da gas Argon) introdotto successivamente in una camera di nebulizzazione detta *spray chamber*. Da qui, dopo che le particelle più grandi sono state

rimosse per condensazione, l'aerosol viene vincolato per mezzo di un flusso di gas Argon verso la sorgente ionizzante.

È possibile inoltre sfruttare un sistema di iniezione particolare, in grado di migliorare la qualità dell'aerosol introdotto nel plasma e di conseguenza l'efficienza di rivelazione e la precisione analitica. La dimensione delle particelle dell'aerosol è di fondamentale importanza nel processo di ionizzazione. In particolare, l'efficienza di ionizzazione aumenta al diminuire della dimensione delle particelle costituenti l'aerosol. L'efficienza di ionizzazione garantita da un aerosol prodotto da una *spray chamber* standard risulta sufficiente nel caso di cospicue quantità di analita (di norma comprese tra 150 e 250 ppb).

Nel caso di campioni estremamente poco concentrati, una miglior efficienza di ionizzazione risulta spesso necessaria per ottenere segnali di rivelazione sufficientemente elevati e non avere ripercussioni sulla precisione delle misurazioni. In questi casi è possibile utilizzare il sistema di introduzione *ESI Apex desolvating system*, che prevede sia una micro-nebulizzazione della soluzione, che una sua successiva de-solvatazione mediante condensazione in una cella di Peltier. Il tutto contribuisce ad ottimizzare il trasporto del campione verso il plasma, migliorando la qualità dell'aerosol e quindi l'efficienza della ionizzazione e permettendo di ottenere risultati estremamente precisi anche per campioni a concentrazioni inferiori di 30 ppb.

A.3.3.2. Sorgente ionizzante

L'analita viene introdotto nel plasma mediante una torcia di Fassel. La torcia è costituita solitamente da tre cilindri aperti concentrici di sezione differente in vetro al quarzo, ognuno dei quali viene attraversato da un flusso variabile di gas Ar (Fig. 69). Attraverso il cilindro centrale, comunicante con la *spray chamber*, scorre l'aerosol contenente l'analita in un flusso di gas Ar (*sample gas*). L'argon immesso nel cilindro intermedio (*auxiliary gas*) serve a stabilizzare e a dare forma al plasma di Ar. Attraverso il cilindro più esterno, quello con sezione maggiore, scorre un ingente flusso (con portata tipica di 12-15 L/min) di Ar (*cooling gas*), che ha la funzione di raffreddare la torcia per prevenire la sua fusione a causa delle elevate temperature raggiunte dal plasma (~ 8000 K). La porzione terminale della torcia è inserita all'interno di una bobina (*load coil*) solitamente in rame, connessa ad un generatore di radiofrequenze in grado di produrre un campo elettromagnetico variabile. Grazie all'elevata energia prodotta, gli elettroni vengono "strappati" agli atomi di Ar, i quali vengono così ionizzati. Gli ioni così prodotti e gli elettroni provenienti dagli atomi di Ar sono sottoposti ad un campo magnetico indotto dalla bobina e sono in continua collisione tra loro a causa delle loro energie cinetiche acquisite. Si genera così un plasma composto da atomi e ioni positivi di Ar ed elettroni, che viene mantenuto stabile dalle elevate temperature. Viene utilizzato gas Ar per la produzione del plasma per la sua elevata energia di ionizzazione: elementi con un potenziale di ionizzazione minore a 7 eV vengono completamente ionizzati, mentre è garantito un rendimento di ionizzazione attorno al 90% per elementi caratterizzati da un potenziale di ionizzazione fino a 10.5 eV. Pertanto è garantita la possibilità di poter ionizzare con efficienza la maggior parte delle specie chimiche, che hanno potenziali di ionizzazione minori di Ar. Il flusso di Ar contenente il nostro analita entra in questo plasma, dove viene vaporizzato ed atomizzato. Infine, gli atomi vengono ionizzati a causa della collisione con gli elettroni presenti all'interno del plasma ed accelerati dal campo magnetico variabile prodotto dalla bobina (Albarède & Beard, 2004).

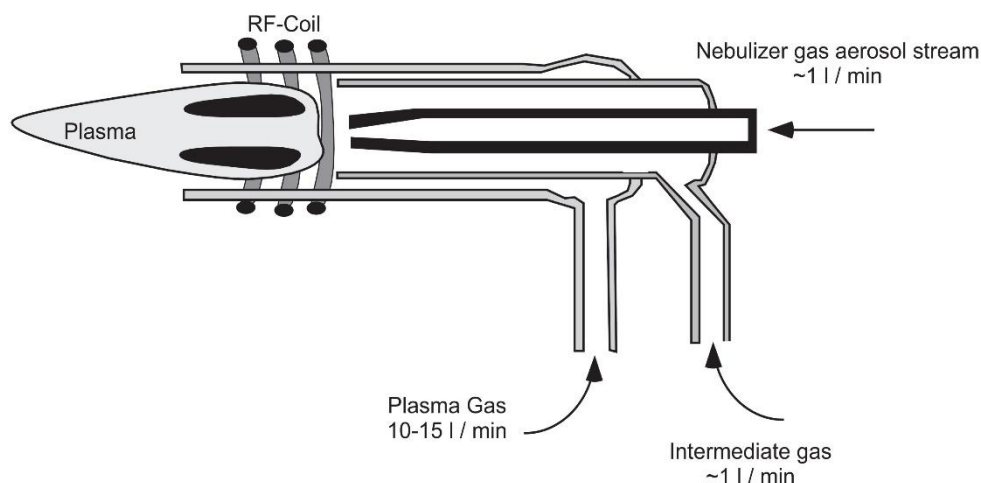


Figura 69 – Schematizzazione di una tipica torcia di Fassel utilizzata negli MC-ICP-MS (da Albarede e Beard, 2004).

A.3.3.3. Interfaccia sorgente ionizzante-analizzatore

Il trasferimento degli ioni prodotti nella torcia al plasma verso la parte più interna dello strumento avviene per gradiente di pressione. La torcia opera in condizioni di pressione atmosferica, mentre all'interno dello spettrometro viene mantenuto un livello di vuoto costante per mezzo di una serie di pompe. La riduzione di pressione avviene in stadi gradualmente, attraverso un'interfaccia costituita da due coni metallici. Questi coni, costituiti solitamente da Nichel, presentano un piccolo orifizio centrale che viene attraversato dal fascio ionico uscente dalla torcia. Il primo dei due coni (*sampler cone*) introduce ad una camera in cui è stato effettuato un primo vuoto, detta camera di espansione, dove avviene appunto una brusca espansione del fascio a causa dell'improvvisa variazione di pressione. L'apertura del secondo cono (*skimmer cone*) è ubicata in modo tale che solo la componente centrale del flusso ionico appena espanso attraversi il cono e prosegua oltre. Una volta attraversato il secondo cono, il fascio di ioni entra in una zona ad alto vuoto e prosegue verso l'analizzatore.

A.3.3.4. Analizzatori e detector

Il fascio ionico incontra una serie di lenti, le quali hanno lo scopo di far convergere il fascio in una direzione preferenziale e conferirgli una forma tale da impedire la dispersione degli ioni presenti in esso.

Una volta focalizzato, il fascio passa attraverso degli analizzatori, il cui compito è quello di discriminare gli ioni in base al loro rapporto m/z , causando una deflazione del loro percorso sfruttando il principio fisico secondo cui gli ioni più leggeri avranno una massa inerziale minore e tenderanno quindi ad essere deviati di più dei corrispettivi isotopi pesanti. Questi vengono quindi accelerati, dapprima all'interno di un campo elettromagnetico (primo analizzatore) e poi all'interno di un campo elettrostatico (prodotto dal secondo analizzatore). L'opportuna deflazione indotta dagli effetti combinati dei due analizzatori contribuisce ad una maggiore focalizzazione dei percorsi degli ioni verso i detector, che ne misureranno le relative abbondanze. La peculiarità degli spettrometri di massa multi-collettori risiede nel fatto che, a differenza di quelli a singolo collettore, risulta possibile misurare contemporaneamente le abbondanze di diversi isotopi grazie alla presenza di più rilevatori, caratteristica fondamentale per ottenere una grande precisione ed affidabilità nella determinazione di rapporti isotopici, oltre che per il monitoraggio di altre specie isotopiche necessarie per la correzione

del dato ottenuto. Nel caso di uno *HR-MC-ICP-MS Neptune*, sono montati nove detector (coppe di Faraday), otto mobili ed uno fisso centrale, equipaggiati con differenti amplificatori di corrente, i quali hanno il compito di convertire il numero di ioni che li raggiungono in un segnale elettrico direttamente proporzionale alla loro quantità. Una volta che lo ione impatta il sensore del detector, la sua carica viene neutralizzata producendo una corrente elettrica, la cui intensità è proporzionale alla quantità di ioni che l'hanno prodotta, fornendo così il risultato desiderato. Il tutto è collegato ad un computer che per mezzo di appropriati software dedicati allo strumento registra in continuo i risultati forniti dai detector.

A.3.4. Analisi $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune

Le determinazioni del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ effettuate durante i tre anni di dottorato e discusse in questo lavoro di tesi sono state ottenute per mezzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune - High Resolution Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) situato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (Fig. 71).



Figura 70 – Lo spettrometro HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune utilizzato per le analisi isotopiche $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.



Figura 71 – Lo spettrometro ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific utilizzato per la determinazione delle concentrazioni di Sr.

A.3.4.1. Misurazione delle concentrazioni e diluizione dei campioni

Dopo essere stato sottoposto a vari processi di preparazione chimica (descritti nel paragrafo 3.4) ogni singolo campione, costituito da una soluzione di HNO₃ 4% contenente esclusivamente cationi di Sr, deve essere diluito ad una nota ed opportuna concentrazione. Una elevata concentrazione dei campioni, sarebbe responsabile di una eccessiva intensità di segnale e potrebbe mandare in saturazione i detector dello spettrometro: generalmente, se si opera con la tipologia di introduzione campione standard (Nebulizer + spray chamber), campioni con concentrazioni maggiori di 500 ppb possono produrre un segnale superiore ai 50 V rispetto alla massa ⁸⁸Sr, voltaggio oltre il quale i dispositivi di sicurezza degli amplificatori di segnale accoppiati ai detector bloccano il sistema. Tuttavia, una eccessiva diluizione risulterebbe in un segnale troppo debole, che comprometterebbe la qualità del dato in termini di incertezza di misura. È quindi necessario assicurarsi che i campioni siano opportunamente concentrati affinché ciò non accada.

Per diluire in maniera opportuna la soluzione, è necessario preventivamente conoscerne, o quantomeno stimarne, la concentrazione. Questa può essere stimata basandosi sul quantitativo di materiale portato in soluzione prima dell'estrazione ed isolamento dello Sr e conoscendo la concentrazione relativa a questo elemento tipica della tipologia di campione indagato (in base a dati di letteratura e/o ad analisi pregresse).

Nel caso in cui l'incertezza riguardo alla stima della concentrazione dei campioni sia elevata, risulta strettamente necessario indagare in modo analitico da un punto di vista quantitativo la concentrazione reale dei campioni, per evitare imprevisti durante le analisi allo spettrometro multi collettore. La concentrazione dei campioni da analizzare, oltre che per la problematica di saturazione del segnale, è necessaria per discriminare quale sia il sistema di introduzione campione più adatto (vedi paragrafo 3.4.3.1.).

Per l'analisi quantitativa del contenuto di Sr, operazione svolta per la totalità dei campioni analizzati nel corso dei tre anni di dottorato, è stato utilizzato uno spettrometro di massa a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific* (Fig. 71). Le esatte concentrazioni vengono calcolate in funzione di una calibrazione. Questa viene ottenuta dalla misurazione di una serie di soluzioni a concentrazione conosciuta, attraverso l'analisi delle quali è possibile ricavare la relazione lineare che lega la concentrazione nota di una soluzione all'intensità di segnale misurata relativa all'elemento (o agli elementi) target d'indagine. Questa relazione deve risultare lineare, ovvero, un aumento della concentrazione deve determinare un incremento proporzionale dell'intensità di segnale misurata. Una volta effettuato questo tipo di calibrazione, sarà possibile valutare la concentrazione di una soluzione ignota basandosi sull'intensità di segnale ad essa associata. Una volta misurata la concentrazione reale del campione, si procede con una accurata diluizione in volume. I campioni sono così pronti per l'introduzione all'interno dello spettrometro multi-collettore per le effettive determinazioni isotopiche.

A.3.4.2. Misura dei rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

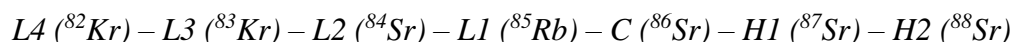
La sequenza di analisi non è casuale, ma viene definita dall'operatore allo scopo preventivo di monitorare effetti che inevitabilmente affliggono qualsiasi misura effettuata attraverso uno spettrometro di massa, i quali verranno trattati in seguito. Una singola sessione di analisi è composta da standard, costituiti da una soluzione in acido nitrico 4% a concentrazione nota di standard isotopico NIST SRM 987 (Moore et al., 1982), soluzioni contenenti solamente HNO_3 4% (soluzioni "bianche") ed ovviamente i campioni da indagare. L'acido nitrico che in una sessione di analisi viene misurato nelle soluzioni di "bianco" è lo stesso utilizzato per la diluizione di standard e campioni. Queste tre tipologie di soluzioni vengono misurate secondo un ordine ben preciso, noto come "*sequenza di bracketing*", la quale prevede l'alternanza di soluzioni standard e campioni, ognuno dei quali preceduto e succeduto da una soluzione di bianco.

... - Bianco – Standard – Bianco – Campione 1 – Bianco – Standard – Bianco – Campione 2 - ...

Nel caso specifico di questa tipologia di spettrometro di massa, una singola sessione di analisi può contenere fino a 120 campioni differenti.

È inoltre di fondamentale importanza la modalità di configurazione dei detector e le masse da monitorare ad essi associate (*cup configuration*). *HR-MC-ICP-MS – Thermo ScientificTM Neptune* possiede nove coppe di Faraday, ognuna delle quali è in grado di monitorare una differente massa. La coppa centrale (C) è fissa, mentre le altre otto (quattro "*low cups*", L1 - 4 e quattro "*high cups*", H1 - 4) sono in grado di muoversi. La scelta delle masse da monitorare è in funzione di alcuni processi di correzione del dato analitico, discussi in seguito.

La configurazione dei detector utilizzata per la maggior parte delle determinazioni isotopiche discusse in questa tesi prevede l'utilizzo simultaneo di sette detector, ed è di seguito indicata:



Per ogni standard, bianco e campione, lo spettrometro opera in *static multi-collection mode* ed esegue 100 cicli di misura delle intensità relative alle masse monitorate dai detector, ognuno dei quali con un tempo fisso di integrazione pari a 8.389 s (per una durata di circa 15 minuti per ogni soluzione indagata). I risultati di ognuno dei 100 cicli di misura vengono raccolti e tabulati da un software di calcolo, che fornisce in diretta le intensità (in V) di ogni massa monitorata, i rapporti isotopici $^{87}Sr/^{86}Sr$ e $^{88}Sr/^{86}Sr$ e le relative medie, deviazioni standard e errori statistici. Questa serie di dati grezzi necessita di una serie di correzioni matematiche, al fine di considerare possibili interferenze che possono influenzare le determinazioni isotopiche e raffinare il dato ottenuto

A.3.4.3. Principali fattori che influenzano le determinazioni isotopiche

Ogni determinazione isotopica effettuata con uno spettrometro di massa è interessata da una serie di fenomeni, la cui presenza è correlata ai principi di funzionamento sui quali si basa lo strumento, nonché al tipo di tecniche analitiche utilizzate. Quelli che seguono, rappresentano i principali fattori che influenzano la qualità di un dato ottenuto per mezzo della tecnica di spettrometria di massa (Vroon et al., 2008; Meija et al., 2012).

Quantità di ioni misurata dai detector (ions counting)

La quantità effettiva di ioni che raggiungono i detector dello strumento, la quale determina la qualità analitica del dato ottenuto, non dipende esclusivamente dalla concentrazione di atomi di Sr presenti in un campione, ma è strettamente correlata alla capacità ionizzante della torcia al plasma con cui lo strumento stesso è equipaggiato, nonché alla qualità dell'aerosol prodotto dal sistema di introduzione campione.

Rumore di fondo (background)

Come già descritto precedentemente, i campioni preparati per le analisi allo spettrometro multicollettore si trovano allo stato liquido, in una soluzione di HNO₃ 4%. Tutte le procedure chimiche che seguono l'isolamento degli ioni Sr da ogni singolo campione, nonché di preparazione e diluizione della soluzione acida necessaria, vengono effettuate in camera bianca, al fine di ridurre al minimo possibili effetti di contaminazione esterna. È per questo motivo ragionevole ritenere che, misurando la composizione isotopica del solo acido HNO₃ 4% utilizzato per le diluizioni, il risultato sia un segnale nullo per quanto riguarda specie isotopiche dello Sr. In realtà, lo strumento fornisce un segnale, estremamente debole, ma mai nullo, che occorre monitorare. Il motivo per cui questo segnale (nell'ordine dei millesimi di V) risulta presente è da ricondurre al cosiddetto "effetto memoria", il quale consiste nella permanenza di residui di materiale analizzato in precedenti sessioni di misura in certe componenti della macchina, in particolare nel sistema di introduzione campione (Waight et al., 2002). Parte di questo materiale residuale può essere preso in carico da una soluzione introdotta successivamente, producendo segnali che si sovrappongono a quelli generati dalla soluzione stessa. Questo effetto è costantemente monitorato in termini di manutenzione dello strumento e la sua entità risulta spesso trascurabile. Ciò nonostante, durante una sessione di analisi vengono utilizzati degli

accorgimenti per monitorare ed eliminare l'effetto di questo segnale di fondo (vedi paragrafo successivo).

Interferenze isobariche (isobaric interferences)

La spettrometria di massa si basa sulla discriminazione di masse differenti e sulla misura della loro abbondanza, non vi è però alcuna discriminazione basata sulla natura chimica di una particolare massa. Uno spettrometro non è quindi in grado di riconoscere le differenti specie chimiche, ma opera solo in termini di differenze di rapporti massa/carica. Questo significa che se nella macchina sono introdotte sostanze, la cui massa atomica e/o molecolare è identica a quella delle specie chimiche che costituiscono gli analiti di nostro interesse, il segnale in uscita dalla macchina per un determinato isotopo sarà in realtà una sommatoria di un certo numero di masse, i cui singoli segnali si sovrappongono. Nel caso specifico degli isotopi dello Sr, la separazione chimica dell'elemento per mezzo di resina selettiva contribuisce a rimuovere con estrema efficienza la maggior quantità di specie chimiche presenti nella matrice originale del campione, tra le quali potrebbero essere presenti atomi o molecole che possono avere la stessa massa di uno o più isotopi dello Sr, e/o formare altre molecole di uguale massa molecolare (essenzialmente Ca, Rb, terre rare come Sc ed Y). Gli elementi maggiormente responsabili di effetti di interferenza isobarica per quanto riguarda le determinazioni isotopiche $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono Rb e Kr, in quanto l'isotopo ^{87}Rb interferisce con ^{87}Sr , così come ^{86}Kr con ^{86}Sr . Il ^{87}Rb è presente nei materiali geologici in quantità differenti. Per quanto riguarda i carbonati ad esempio, si tratta di concentrazioni piuttosto scarse (ma non per questo trascurabili ai fini delle analisi) per via della scarsa tendenza di ^{87}Rb ad essere accettato nella struttura atomica dei carbonati e per la sua bassa concentrazione negli oceani (attorno a 0.1 mg/L, McArthur et al., 2012). Il ^{86}Kr deriva dal Kr che può essere presente come impurità nel gas Ar utilizzato nella torcia al plasma. I dati isotopici ottenuti vanno quindi elaborati tenendo conto di questi effetti, eliminando l'influenza di masse simili sui segnali in uscita.

Frazionamento isotopico strumentale (mass bias effect)

L'effetto *mass bias* è legato ad una discriminazione effettuata dallo strumento sulle diverse masse misurate. Negli spettrometri a sorgente ionizzante al plasma è stato osservato come i valori dei rapporti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurati siano significativamente arricchiti in ^{87}Sr rispetto ai valori reali (Albarède & Beard, 2004). Uno dei punti critici alla base di questo fenomeno risiede nell'interfaccia tra sorgente ionizzante ed analizzatore: una volta che il plasma contenente l'analita ionizzato attraversa lo *skimmer cone*, il potenziale elettrico generato dalle lenti di convergenza fa sì che alcuni elettroni vengano strappati dal fascio ionico, causando una instabilità di carica all'interno del fascio stesso. Infatti, il plasma è sostanzialmente costituito da una miscela di particelle cariche che si neutralizzano a vicenda e la perdita di elettroni comporta uno squilibrio di carica, responsabile di fenomeni di repulsione che interessano i cationi presenti nel fascio. In questo processo, gli ioni ^{87}Sr , poiché più pesanti, sono dispersi meno facilmente di quelli di ^{86}Sr , fenomeno conosciuto come "*space charge effect*" (Albarède & Beard, 2004). Per questo motivo il fascio ionico che giunge all'analizzatore risulta impoverito di ioni ^{86}Sr , determinando quindi un rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ misurato più elevato di quello reale. Sebbene quella appena descritta appaia essere una delle cause principali (Albarède & Beard, 2004), questo tipo di frazionamento isotopico potrebbe essere indotto da altre parti anche

esterne allo spettrometro, come per esempio il sistema di desolvatazione APEX o una resina per la separazione cromatografica scarsamente efficiente.

Risulta quindi necessario l'utilizzo di specifiche procedure di correzione per fronteggiare sia questo problema (*mass bias*) che gli altri descritti in questa sezione (*background* e interferenze isobariche).

A.3.4.4. Procedure di correzione del dato analitico

Come descritto in precedenza, sequenza di analisi e configurazione dei detector sono strettamente correlate alle procedure di correzione dei dati forniti dallo spettrometro, relative ai diversi effetti descritti nel precedente paragrafo.

Background correction

L'analisi del "bianco" ha lo scopo di quantificare il cosiddetto segnale di *background*. Grazie alla sequenza di bracketing, il background viene misurato prima e dopo ogni standard/campione. La media dei due segnali misurati viene sottratta al segnale del rispettivo standard/campione. Questo tipo di correzione matematica viene effettuato automaticamente dallo spettrometro al termine di ogni tripletta bianco - standard/campione - bianco.

Mass bias correction

Per correggere questo effetto che interessa tutte le differenti masse atomiche indagate, occorre prima di tutto quantificare l'entità con cui questo fenomeno può aver inficiato il dato analitico. A questo scopo viene monitorato il rapporto isotopico $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Questo rapporto è costante in natura, poiché i due isotopi dello Sr in questione non subiscono nel tempo effetti di decadimento, ed ha un valore accettato pari a 8.375209 (Steiger & Jäger, 1977). Si va quindi a valutare quanto questo rapporto misurato dallo strumento durante l'analisi di ogni singolo standard/campione si discosta dal valore reale ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{true}}$), valutando così l'entità del frazionamento avvenuto. Quindi, considerando che il bias che ha interessato il rapporto $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ abbia la stessa entità di quello che ha interessato il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e gli altri rapporti utili per le correzioni ($^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$, $^{86}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$), si calcola l'entità dell'effetto sul rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ applicando la seguente legge esponenziale:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{final}} = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{measured corrected for Rb and Kr}}}{\left(\frac{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{measured corrected for Kr}}}{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{true}}}\right)^f} \quad (1)$$

dove f è un fattore correttivo uguale al rapporto tra i logaritmi dei rapporti tra le masse da correggere (87/86) e le masse del rapporto usato per correggere (88/86):

$$f = \frac{\ln\left(\frac{m^{87}\text{Sr}}{m^{86}\text{Sr}}\right)}{\ln\left(\frac{m^{88}\text{Sr}}{m^{86}\text{Sr}}\right)} \quad (2)$$

Prima di correggere il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per l'effetto di frazionamento isotopico durante l'analisi, occorre che questo sia a sua volta corretto per le interferenze isobariche che affliggono sia le due masse in considerazione, che quelle che costituiscono il rapporto costante $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Interferenze isobariche: Rb correction

Come già spiegato in precedenza, ^{87}Rb interferisce con ^{87}Sr . È quindi necessario conoscere l'entità di questa interferenza. Misurando la quantità di ^{85}Rb con uno dei detector (nel nostro caso, la Faraday cup L1), è possibile calcolare la quantità di ^{87}Rb sulla base del fatto che il rapporto $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ è costante in natura, ed è pari a 0.385666. È sufficiente moltiplicare il rapporto $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ per la quantità misurata di ^{85}Rb per ottenere la quantità di ^{87}Rb presente, ovvero quella che andrebbe ad interferire con il conteggio degli isotopi ^{87}Sr di standard/campioni. Come nel caso del rapporto costante $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, anche il rapporto $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ subisce un frazionamento all'interno della macchina. Occorre quindi correggere per l'effetto *mass bias* anche $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$, basandosi sempre sul *mass bias* quantificato del rapporto $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, assumendo che l'entità del bias subito dai due rapporti sia la medesima. Per ottenere il rapporto reale $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ si ricorre alla seguente formula:

$$\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}}\right)_{\text{corrected for mass bias effect}} = \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}}\right)_{\text{true}} * \left(\frac{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{measured corrected for Kr}}}{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{true}}}\right)^a \quad (3)$$

dove il fattore a è definito come:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{m^{87}\text{Rb}}{m^{86}\text{Rb}}\right)}{\ln\left(\frac{m^{88}\text{Sr}}{m^{86}\text{Sr}}\right)} \quad (4)$$

Conoscendo in questo modo il rapporto $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ corretto per l'effetto *mass bias*, è possibile calcolare la quantità di ^{87}Rb da sottrarre al segnale misurato relativo all'isotopo ^{87}Sr :

$$^{87}\text{Rb}_{\text{calculated}} = \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}}\right)_{\text{corrected for mass bias effect}} * ^{85}\text{Rb}_{\text{measured}} \quad (5)$$

Quindi, la reale quantità di ^{87}Sr presente nel nostro standard/campione sarà pari alla differenza tra ^{87}Sr misurato e ^{87}Rb interferente calcolato:

$$^{87}\text{Sr}_{\text{real}} = ^{87}\text{Sr}_{\text{measured}} - ^{87}\text{Rb}_{\text{calculated}} \quad (6)$$

Questo valore di ^{87}Sr sarà da utilizzare nell'equazione (1) per il calcolo del valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ finale corretto per *mass bias* e interferenze isobariche.

Interferenze isobariche: Kr correction

Analogamente a quanto accade per ^{87}Rb e ^{87}Sr , ^{86}Kr costituisce un isotopo interferente nei confronti di ^{86}Sr . Il concetto matematico, così come le formule utilizzate, per questa correzione è lo stesso di quello utilizzato per il Rb. Anche in questo caso non è possibile calcolare la quantità di ^{86}Kr da sottrarre conoscendo solamente il ^{83}Kr (la cui abbondanza viene rivelata dalla Faraday cup L3) sulla base del solo rapporto isotopico $^{86}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$ costante in natura (pari a 1.505657), per il fatto che anche questo subisce un frazionamento strumentale. Per questo motivo, occorre prima ricavare il rapporto isotopico $^{86}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$ corretto per l'effetto *mass bias*, relazionandosi sempre al bias quantificato per $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$:

$$\left(\frac{^{86}\text{Kr}}{^{83}\text{Kr}}\right)_{\text{corrected for mass bias effect}} = \left(\frac{^{86}\text{Kr}}{^{83}\text{Kr}}\right)_{\text{true}} * \left(\frac{\left(\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{measured}}}{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{true}}}\right)^b \quad (7)$$

dove il fattore b è definito come:

$$b = \frac{\ln\left(\frac{m\ ^{86}\text{Kr}}{m\ ^{83}\text{Kr}}\right)}{\ln\left(\frac{m\ ^{88}\text{Sr}}{m\ ^{86}\text{Sr}}\right)} \quad (8)$$

Si utilizza il rapporto così ottenuto per calcolare la quantità di ^{86}Kr presente:

$$^{86}\text{Kr}_{\text{calculated}} = \left(\frac{^{86}\text{Kr}}{^{83}\text{Kr}}\right)_{\text{corrected for mass bias effect}} * ^{83}\text{Kr}_{\text{measured}} \quad (9)$$

Quindi, la reale quantità di ^{86}Sr presente nel nostro standard/campione sarà pari alla differenza tra ^{86}Sr misurato e ^{86}Kr interferente calcolato:

$$^{86}\text{Sr}_{\text{real}} = ^{86}\text{Sr}_{\text{measured}} - ^{86}\text{Kr}_{\text{calculated}} \quad (10)$$

Questo valore di ^{86}Sr sarà da utilizzare nell'equazione (1) sia per il calcolo del valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ che per il rapporto $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

L'equazione (1) calcola così il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corretto per tutti gli effetti descritti.

Correzione per lo standard e riproducibilità analitica

La misurazione di soluzioni standard durante la sessione di analisi ha l'importante scopo di monitoraggio della qualità dell'analisi e conferma dell'affidabilità dei dati isotopici ottenuti.

Lo standard isotopico maggiormente utilizzato nel caso di determinazioni del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è il NIST SRM 987, che possiede un valore certificato di 0.71034 ± 0.00026 (*National Institute of Standards and Technology*) ed un valore comunemente accettato nel caso di determinazioni per mezzo di strumenti MC-ICP-MS di 0.71026 ± 0.00002 (Stein et al., 1997; Ehrlich et al., 2001; Balcaen et al., 2005; Durante et al., 2013).

La sequenza di bracketing è fondamentale anche per questo processo di correzione. La sequenza di analisi prevede la collocazione di uno standard prima e dopo ogni campione da indagare. Questo permette di monitorare in un intervallo di tempo relativamente breve (considerando la durata di analisi di una singola soluzione, circa 75 minuti tra l'analisi di uno standard e quello successivo) possibili derive strumentali dello strumento, che si manifesterebbero come eccessive e rilevanti differenze tra due standard di misura. Il processo di correzione per lo standard consiste nell'utilizzare i valori ottenuti per i due standard misurati prima e dopo ogni campione per calcolare un fattore di correzione noto come "*C-factor*", calcolato come il rapporto tra il valore accettato dello standard di misura NIST 987 (0.710260) e la media aritmetica tra il valore dello standard misurato prima e quello misurato dopo uno specifico campione:

$$C_{factor} = \frac{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (NIST SRM 987)_{true}}{\frac{Std_{prec} + Std_{succ}}{2}}$$

Al valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo ad ogni campione viene così associato e moltiplicato questo fattore di correzione specifico, ottenendo così il rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ finale.

A questo valore viene poi associato un errore interno (riproducibilità interna), che consiste nel doppio del valore dell'errore standard assoluto (2 S.E.) calcolato sulla media dei 100 cicli di misura del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per ogni singolo campione, oltre ad una riproducibilità esterna, rappresentata dal doppio della deviazione standard (2σ) calcolata sui valori $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativi agli standard analizzati durante una specifica sessione di analisi.

I valori delle costanti di massa atomica e dei rapporti isotopici utilizzati per le correzioni analitiche sono riportati nella tabella seguente.

^{83}Kr	82.914134
^{86}Kr	85.910614
^{85}Rb	84.91171
^{87}Rb	86.909184
^{84}Sr	83.913428
^{86}Sr	85.909273
^{87}Sr	86.90889
^{88}Sr	87.905625
$^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}_{true}$	0.385666
$^{86}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}_{true}$	1.505657
$^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{true}$	8.375209

A.4. Analisi di geochimica isotopica: isotopi stabili (Ossigeno e Carbonio)

In merito alle analisi relative a foraminiferi, sono state effettuate anche indagini degli isotopi stabili, determinando i valori di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di calcite primaria costituente il guscio di questi microfossili. In previsione delle analisi, almeno 30 esemplari di foraminiferi vengono selezionati e trattati utilizzando gli stessi criteri e le stesse metodologie utilizzate per quanto riguarda la geochimica dello Sr (paragrafo 3.4.1.2.).

Le analisi spettrometriche sono state effettuate presso il laboratorio di geochimica isotopica del dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Parma, grazie alla collaborazione del dott. Enrico Maria Selmo. Lo strumento utilizzato è un *ThermoFinnigan GasBench II*, equipaggiato con un auto campionatore *CTC Combi-Pal*, collegato ad uno spettrometro di massa *ThermoFinnigan Delta^{Plus} XP*. I rapporti isotopici ottenuti vengono riportati come $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ per mille, relativi al valore di riferimento VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), assegnando allo standard esterno NBS 19 un valore di -2.20‰ per $\delta^{18}\text{O}$ e un valore di +1.95‰ per $\delta^{13}\text{C}$.

A.5. Analisi di spettroscopia Raman

Sono state effettuate analisi di spettroscopia Raman, focalizzate al riconoscimento delle caratteristiche spettroscopiche relative a varie tipologie di inclusioni solide intrappolate all'interno delle seleniti primarie messiniane. Le analisi sono state effettuate presso il Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) di Orleans, dotato di un dispositivo Raman confocale accoppiato con un microscopio ottico *Olympus BX51* e ad un microscopio a forza atomica *WITec Alpha500 RA*. Questo strumento è in grado di ottenere mappe composizionali dalle dimensioni di pochi micron a diversi centimetri. Il sistema laser confocale può limitare l'analisi a meno di un micron di profondità garantendo grande precisione, oltre alla possibilità di ottenere una mappatura in tre dimensioni.

A.6. Analisi del contenuto di DNA

Al fine di valutare l'eventuale presenza di DNA preservato all'interno dei campioni di gesso, sono stati effettuati tentativi di estrazione, amplificazione e sequenziamento del segnale genomico relativo alle comunità microbiologiche rinvenute nelle evaporiti primarie inferiori. Queste indagini di tipo microbiologico sono state effettuate presso i laboratori di microbiologia del dipartimento di Bioscienze dell'Università degli Studi di Parma, grazie alla supervisione della prof Anna Maria Sanangelantoni. Le operazioni di sequenziamento del genoma sono state affidate ad un laboratorio privato.

A.6.1. Sterilizzazione del campione

Il campione di gesso raccolto in campagna è soggetto ad una fase costituita da diversi step di sterilizzazione e riduzione delle dimensioni. Questo allo scopo di isolare e sterilizzare progressivamente una porzione sempre più piccola del campione stesso, per prevenire qualsiasi tipo di contaminazione esterna, estremamente probabile durante questa fase. Queste operazioni vengono svolte con attrezzature da laboratorio sterilizzate in autoclave ed acqua microbiologicamente pura, in ambiente da lavoro sterile.

Dopo la selezione di un cristallo di gesso adatto a tale scopo, si procede con una prima fase di lavaggio, utilizzando acqua microbiologicamente pura per pulire la superficie esterna del campione.

Successivamente, il campione viene sottoposto a due cicli di ultrasuoni, dalla durata di 10 minuti ciascuno, in acqua microbiologicamente pura, utilizzando un *VWR ultrasonic cleaner USC*. Dopo un'ulteriore lavaggio per eliminare le particelle distaccatesi dalla superficie esterna, il cristallo di gesso viene trasferito in un becher contenente una soluzione al 2% di ipoclorito di sodio e mantenuto in agitazione per 10 minuti. Successivamente, il cristallo viene aperto meccanicamente con l'utilizzo di un bisturi sterile, al fine di prelevarne una porzione interna che non sia mai stata a contatto con gli agenti esterni. Questo "sotto campione" viene sottoposto nuovamente agli step di pulitura e sterilizzazione precedentemente descritti. Al termine di questa fase, il campione così trattato costituirà il target per l'estrazione del genoma. Il frammento viene conservato all'interno di contenitori sterili non trasparenti, per impedire il diretto contatto con qualsiasi fonte luminosa che, data la trasparenza del gesso, potrebbe contribuire alla degradazione della materia organica eventualmente presente.

A.6.2. Estrazione, amplificazione e sequenziamento del DNA

Il frammento sterilizzato viene ridotto in polvere. Per ogni campione sono state adottate due metodologie di macinatura: i) una macinatura a mano con mortaio e pestello in agata sterilizzati in autoclave, ii) una abrasione attraverso l'utilizzo di un micro trapano con punta sterile. Questo poiché, anche se estremamente più precisa ed in grado di ottenere una polvere estremamente fine ed omogenea, nonché più veloce, la riduzione in polvere con trapano può comportare la rottura delle cellule a causa dell'azione meccanica e della temperatura raggiunta dalla punta durante l'abrasione. D'altra parte, la macinatura a mano può comportare una maggiore eterogeneità dimensionale delle particelle ottenute, che potrebbe influire sull'azione dei reagenti utilizzati per l'estrazione.

Per l'estrazione del DNA è stato utilizzato il *FastDNA®Spin Kit for soil DNA extraction, MP Biomedicals*, in grado, attraverso l'utilizzo in sequenza di vari reagenti, di eliminare contaminanti ed agenti inibitori della PCR ed ottenere, se presente, una soluzione di puro DNA, pronto per l'amplificazione via PCR. Il protocollo relativo all'estrazione viene di seguito descritto.

Prima di tutto, si inseriscono 500 mg di campione polverizzato in una provetta *Lysing Matrix E tube*, all'interno della quale vengono poi aggiunti 978 µl di fosfato di sodio. Si procede con l'aggiunta di 122 µl di *MT Buffer* e si omogenizza il tutto con un passaggio di 40 secondi all'interno di un sistema *FastPrep®*. La soluzione viene in seguito centrifugata ad una velocità di 14000 x g per 15 minuti, al fine di separare ed eliminare particelle detritiche indesiderate. Si trasferisce il *supernatant* (soluzione senza residuo di fondo) in un *microcentrifuge tube* sterile da 2.0 ml, all'interno del quale si aggiungono 250 µl di una soluzione di PPS (*Protein Precipitation Solution*). Il tutto viene miscelato agitando a mano per 10 volte. Si centrifuga nuovamente 14000 x g per 5 minuti e si trasferisce il supernatant in una provetta da 15 ml. Si aggiunge 1.0 ml di *Binding Matrix*, composta da particelle molto piccole in grado di legarsi chimicamente al DNA. Si agita la provetta per 2 minuti per favorire il legame tra molecole di genoma e la matrice e si lascia successivamente riposare per 3 minuti per far adagiare sul fondo il residuo. Si trasferiscono in seguito 600 µl di questa miscela in un *SPIN™ Filter*, costituito da due provette concentriche separate da un filtro che permette alla componente liquida, in seguito a centrifugazione, di essere filtrata e trattenuta nella porzione inferiore (*catch tube*). Si centrifuga quindi il tutto a 14000 x g per 1 minuto. Dopo aver eliminato la porzione intrappolata nel *catch tube*, si ripete la centrifugazione del rimanente quantitativo di miscela. Si aggiungono in seguito 500 µl di *SEWS-M* e si riporta delicatamente in sospensione la matrice. Si centrifuga nuovamente a 14000 x g per 1 minuto, si svuota il *catch tube* e si centrifuga una seconda volta a

14000 x g per 2 minuti per rimuovere gli ultimi residui di liquido dalla matrice. Si trasferisce la provetta con filtro in un nuovo *catch tube* sterile e si fa asciugare il filtro per 5 minuti a temperatura ambiente. Si procede con l'aggiunta di 50-100 µl di DES (*DNase/Pyrogen-Free Water*) e si risospendono delicatamente le particelle di matrice, alle quali dovrebbero essere legati eventuali frammenti di DNA. La DES ha lo scopo di portare staccare i frammenti di DNA legati alle particelle di *Binding Matrix* e portarli in soluzione. Infine si centrifuga un'ultima volta a 14000 x g per 1 minuto, in modo che la soluzione finale contenente il DNA venga trasferita attraverso il filtro all'interno del *catch tube* sterile. Questa soluzione viene conservata alla temperatura di 4° C fino alla fase successiva, ovvero l'amplificazione per mezzo di PCR (*Polymerase Chain Reaction*) a procedura standard. L'eventuale quantitative di DNA amplificato viene inviato presso un laboratorio esterno per la fase di sequenziamento e determinazione del genoma rinvenuto.

Appendice B – Condizioni sperimentali delle sessioni di analisi geochemico-isotopiche

B.1. Stratigrafia isotopica del bacino di Sorbas: evoluzione paleoceanografica all'inizio della crisi di salinità del Messiniano

B.1.1. Analisi del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Foraminiferi

La metodologia utilizzata per quanto riguarda le analisi del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo ai foraminiferi è quella descritta in Appendice A, paragrafo 3.1.2. Gli ioni di Sr sono stati isolati da ogni singolo campione seguendo la procedura descritta in Appendice A, paragrafo 3.2.

I campioni sono stati analizzati in due sessioni di analisi distinte (28 campioni durante giugno 2014 e 9 campioni durante agosto 2015). I rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono stati ottenuti attraverso l'utilizzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo ScientificTM Neptune*) situato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. Il contenuto di Sr di ogni singolo campione è stato preventivamente misurato per mezzo di uno spettrometro di massa a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific*. I campioni sono stati poi diluiti a 35 ppb ed introdotti all'interno dello spettrometro attraverso un sistema di desolvatazione ad alta sensibilità (ESI_APEX IR). La sensibilità dello strumento rispetto a 35 ppb di Sr è risultata pari a 14V relativamente alla massa ^{88}Sr ed il livello di bianco (HNO_3 4%) è risultato inferiore a 0.03V. Lo standard isotopico NIST SRM 987, con un valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ accettato pari a 0.710260 ± 0.00002 (Ehrlich et al., 2001) è stato utilizzato come standard esterno. Campioni, standard e bianchi sono stati analizzati in modalità *static multi-collection mode*, in un singolo blocco di 100 cicli di analisi, con un tempo di integrazione pari a 8.389 secondi per ciclo. I campioni sono stati analizzati secondo una sequenza di bracketing, al fine di poter correggere il segnale per qualsiasi deriva di tipo strumentale (Appendice A, paragrafo 3.4.4). Infine, i valori ottenuti per lo standard esterno misurato prima e dopo ogni campione sono stati utilizzati per il calcolo del fattore di correzione "C", che è stato moltiplicato per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del rispettivo campione. Le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710279 ± 0.000013 (2 S.D., doppia deviazione standard, n = 30) per quanto riguarda la sessione di giugno 2014 e un valore di 0.710260 ± 0.000009 (2 S.D., n = 11) per la sessione analitica di agosto 2015. In entrambi i casi, la riproducibilità interna relativa alle analisi individuali dello standard è risultata compresa tra 0.000005 e 0.000008 (2 S.E. doppio errore standard assoluto). Per tutti i campioni analizzati, lo strumento ha fornito un valore medio di riproducibilità interna pari a 0.000009 (2 S.E.), con un valore minimo di 0.000006 ed uno massimo di 0.000022.

Evaporiti

Le evaporiti (gessi primari e carbonati) sono state analizzate presso il SUERC (Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Scozia) e preparate seguendo la procedura descritta in Roveri et al. (2014b). I cristalli di selenite e i carbonati sono stati polverizzati utilizzando un mortaio. I campioni sono stati trattati con 1M ammonio acetato ed in seguito dissolti in acido nitrico. La separazione cromatografica è stata effettuata utilizzando la resina Eichrom Sr SPEC. Gli elementi interferenti sono stati eliminati utilizzando 8M HNO_3 come eluente, mentre gli ioni Sr sono stati

separati utilizzando 0.01M HNO₃. I campioni sono stati analizzati utilizzando un *VG Sector 54-30 multi collector thermal ionization mass spectrometer*, mantenendo una intensità di 1V ± 10% per quanto riguarda la massa ⁸⁸Sr. Il frazionamento di massa dello strumento è stato corretto utilizzando il valore di 0.1194 per il rapporto isotopico stabile ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr e una legge esponenziale. Lo spettrometro ha operato in *peak-jumping mode*, in 15 blocchi da 10 analisi, i quali hanno fornito un'incertezza interna < 0.000020 (2 S.E.). Le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710249 ± 0.000016 (2 S.D., n = 17) durante questa sessione di analisi. La riproducibilità interna per tutti i campioni analizzati è risultata compresa tra 0.000014 e 0.000020 (2 S.E.).

Molluschi

I campioni qui considerati sono costituiti da bivalvi calcitici (frammenti di ostreidi), fatta eccezione per il campione H2, il quale è costituito da un guscio di pectinide. Tre campioni sono stati analizzati presso il *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement* (Francia) in marzo 2013. I singoli frammenti di guscio sono stati preparati utilizzando la metodologia descritta nel paragrafo 3.1.1 del capitolo 4 di questo lavoro di tesi. Gli ioni di Sr sono stati isolati da ogni singolo campione seguendo la procedura descritta nel paragrafo 3.2 del capitolo 4. I rapporti isotopici ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr sono stati ottenuti attraverso l'utilizzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune^{Plus}*). I campioni sono stati diluiti a 60 ppb ed introdotti all'interno dello spettrometro attraverso un sistema di desolvatazione ad alta sensibilità (ESI_APEX IR). La sensibilità dello strumento rispetto a 60 ppb di Sr è risultata pari a 12V relativamente alla massa ⁸⁸Sr ed il livello di bianco (0.5M HNO₃) è risultato inferiore a 0.02V. Il frazionamento di massa dello strumento è stato corretto utilizzando il valore di 0.1194 per il rapporto isotopico stabile ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr e una legge esponenziale. Solo minori correzioni per ⁸⁷Rb rispetto a ⁸⁷Sr e ⁸⁶Kr rispetto a ⁸⁶Sr sono state effettuate e nessuna correzione riguardo ai dimeri di Ca ed agli argidi è risultata necessaria. Misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710018 ± 0.000015 (2 S.D., n = 7). Le soluzioni dei tre campioni sono state analizzate due volte (20-21 marzo 2013) ed i risultati riportati in Tabella 1 rappresentano il valore medio tra le due sessioni analitiche.

I restanti due campioni sono stati analizzati presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) in luglio 2016 attraverso l'utilizzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune*). I campioni sono stati preparati utilizzando la metodologia descritta Appendice A, paragrafo 3.1.1. Gli ioni di Sr sono stati isolati da ogni singolo campione seguendo la procedura descritta in Appendice A, paragrafo 3.2. Il contenuto di Sr di ogni singolo campione è stato preventivamente misurato per mezzo di uno spettrometro di massa a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific*. I campioni sono stati poi diluiti a 200 ppb ed introdotti all'interno dello spettrometro attraverso il sistema di introduzione campione standard (*nebulizer-spray chamber*). La sensibilità dello strumento rispetto a 200 ppb di Sr è risultata pari a 8V relativamente alla massa ⁸⁸Sr ed il livello di bianco (HNO₃ 4%) è risultato inferiore a 0.01V. Lo standard isotopico NIST SRM 987 è stato utilizzato come standard esterno. Campioni, standard e bianchi sono stati analizzati in modalità *static multi-collection mode*, in un singolo blocco di 100 cicli di analisi, con un tempo di integrazione pari a 8.389 secondi per ciclo. I campioni sono stati analizzati secondo una sequenza di bracketing, al fine di poter correggere il segnale per qualsiasi deriva di tipo strumentale (Appendice A, paragrafo 3.4.4). Infine, i valori ottenuti per lo standard esterno misurato prima e dopo ogni campione sono stati utilizzati per il calcolo del fattore di correzione "C", che è

stato moltiplicato per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del rispettivo campione. Le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710262 ± 0.000015 (2 S.D., $n = 12$) durante questa sessione di analisi. Per tutti i campioni analizzati, lo strumento ha fornito un valore medio di riproducibilità interna pari a 0.000010 (2 S.E.), con un valore minimo di 0.000009 ed uno massimo di 0.000013 .

B.1.2. Analisi degli isotopi stabili (carbonio e ossigeno)

Per quanto riguarda le analisi isotopiche di carbonio ed ossigeno, almeno 30 esemplari di foraminiferi sono stati selezionati, lavati ad ultrasuoni in acqua *MilliQ* ed attaccati con 0.01M HCl , utilizzando la stessa procedura descritta per le analisi di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I campioni così preparati sono stati analizzati presso il laboratorio di geochimica isotopica del dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Parma, utilizzando un *ThermoFinnigan GasBench II* equipaggiato con un auto-campionatore *CTC Combi-Pal*, collegato ad un *ThermoFinnigan Delta^{Plus} XP isotope ratio mass spectrometer*. I rapporti isotopici del carbonato ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) sono riportati come $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ per mille riferendosi al VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), assegnando un valore di $\delta^{18}\text{O}$ pari a -2.20‰ e un valore di $\delta^{13}\text{C}$ pari a $+1.95\text{‰}$ allo standard esterno NBS 19. La precisione analitica basata su analisi ripetute degli standard è risultata migliore di $\pm 0.23 \text{‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ e $\pm 0.10 \text{‰}$ per $\delta^{13}\text{C}$.

B.2. Gessi Primari Inferiori: ciclicità sedimentologica, geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e indagine del contenuto biologico

B.2.1 Analisi del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

La metodologia utilizzata per la preparazione dei campioni di gesso in funzione della determinazione del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è quella descritta in Appendice A, paragrafo 3.1.3. Gli ioni di Sr sono stati isolati da ogni singolo campione seguendo la procedura descritta in Appendice A, paragrafo 3.2.

I campioni sono stati analizzati in sei sessioni di analisi distinte, distribuite durante i tre anni di dottorato. I rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono stati ottenuti attraverso l'utilizzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo ScientificTM Neptune*) situato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. Il contenuto di Sr di ogni singolo campione è stato preventivamente misurato per mezzo di uno spettrometro di massa a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific*. I campioni sono stati poi generalmente diluiti tra le 200 e le 250 ppb ed introdotti all'interno dello spettrometro attraverso il sistema di introduzione campione standard (*nebulizer-spray chamber*). La sensibilità dello strumento rispetto a 200 ppb di Sr relativamente alla massa ^{88}Sr è stata mantenuta maggiore di 10V ed il livello di bianco (HNO_3 4%) è risultato inferiore a 0.03V durante tutte le sessioni di analisi. Lo standard isotopico NIST SRM 987, con un valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ accettato pari a 0.710260 ± 0.000020 (Ehrlich et al., 2001) è stato utilizzato come standard esterno. Campioni, standard e bianchi sono stati analizzati in modalità *static multi-collection mode*, in un singolo blocco di 100 cicli di analisi, con un tempo di integrazione pari a 8.389 secondi per ciclo. I campioni sono stati analizzati secondo una sequenza di bracketing, al fine di poter correggere il segnale per qualsiasi deriva di tipo strumentale (Appendice A, paragrafo 3.4.4). Infine, i valori ottenuti per lo standard esterno misurato prima e dopo ogni campione sono stati utilizzati per il calcolo del fattore di correzione "C", che è stato moltiplicato per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del rispettivo campione.

Sessione 1 (3 novembre 2014, VDG - PLG 4, 26 campioni): le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710257 ± 0.000016 (2 S.D., doppia deviazione standard, $n = 32$).

Sessione 2 (10 febbraio 2015, VDG - PLG 6, 35 campioni): le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710263 ± 0.000019 (2 S.D., $n = 44$).

Sessione 3 (17 settembre 2015, Almeria - PLG, 6 campioni): le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710282 ± 0.000010 (2 S.D., $n = 20$).

Sessione 4 (30 novembre 2015, VDG - PLG 9+11, 10+11 campioni): le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710271 ± 0.000011 (2 S.D., $n = 22$).

Sessione 5 (21 marzo 2016, VDG - PLG 1, 17 campioni): le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710262 ± 0.000022 (2 S.D., $n = 21$).

Sessione 6 (10 maggio 2016, Bajo Segura - PLG, 24 campioni): le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710271 ± 0.000021 (2 S.D., $n = 28$).

Durante tutte le sessioni, la riproducibilità interna relativa alle analisi individuali dello standard è risultata compresa tra 0.000004 e 0.000010 (2 S.E. doppio errore standard assoluto). Per tutti i campioni analizzati, lo strumento ha fornito un valore medio di riproducibilità interna pari a 0.000008 (2 S.E.), con un valore minimo di 0.000005 ed uno massimo di 0.000012.

B.3. Il corpo salino profondo del bacino levantino (*offshore* Israele): caratterizzazione geochimico isotopica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

B.3.1. Analisi del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

In funzione delle determinazioni isotopiche, i campioni sono stati preparati in laboratorio seguendo le metodologie descritte in Appendice A, paragrafi 3.1.4 (salgemma), 3.1.3 (anidrite) e 3.1.1 (carbonato). Gli ioni di Sr sono stati isolati da ogni singolo campione seguendo la procedura descritta in Appendice A, paragrafo 3.2.

I risultati sono stati ottenuti nel corso di tre differenti sessioni analitiche. In particolare, i campioni di Hannah1, Myra1 ed Aphrodite2 sono stati analizzati rispettivamente nei mesi di ottobre 2015, novembre 2015 e luglio 2016. I rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono stati ottenuti attraverso l'utilizzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo ScientificTM Neptune*) situato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. Il contenuto di Sr di ogni singolo campione è stato preventivamente misurato per mezzo di uno spettrometro di massa a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific*. I campioni sono stati poi diluiti a 200 ppb ed introdotti all'interno dello spettrometro attraverso il sistema di introduzione campione standard (*nebulizer-spray chamber*). La sensibilità dello strumento rispetto a 200 ppb di Sr è risultata superiore a 10V relativamente alla massa ^{88}Sr ed il livello di bianco (HNO_3 4%) è risultato inferiore a 0.03V durante tutte le sessioni analitiche. Lo standard isotopico NIST SRM 987, con un valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ accettato pari a 0.710260 ± 0.00002 (Ehrlich et al., 2001) è stato utilizzato come standard esterno. Campioni, standard e bianchi sono stati analizzati in modalità *static multi-collection mode*, in un singolo blocco di 100 cicli di analisi, con un tempo di integrazione pari a 8.389 secondi per ciclo. I campioni sono stati analizzati

secondo una sequenza di bracketing, al fine di poter correggere il segnale per qualsiasi deriva di tipo strumentale (Appendice A, paragrafo 3.4.4). Infine, i valori ottenuti per lo standard esterno misurato prima e dopo ogni campione sono stati utilizzati per il calcolo del fattore di correzione “C”, che è stato moltiplicato per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del rispettivo campione.

Le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710266 ± 0.000010 (2 S.D., doppia deviazione standard, $n = 20$) per quanto riguarda la sessione di ottobre 2015, 0.710277 ± 0.000013 (2 S.D., $n=12$) per la sessione di novembre 2015 e 0.710260 ± 0.000032 (2 S.D., $n=20$) per la sessione di luglio 2016. Nel caso di tutte le sessioni analitiche, la riproducibilità interna relativa alle analisi individuali dello standard è compresa tra 0.000005 e 0.000010 (2 S.E. doppio errore standard assoluto). Per tutti i campioni analizzati, lo strumento ha fornito un valore medio di riproducibilità interna pari a 0.000008 (2 S.E.) con un valore minimo di 0.000006 ed un valore massimo di 0.000015.

B.4. Analisi petrografiche e sedimentologiche al microscopio ottico

B.4.1. Analisi del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

La metodologia utilizzata per quanto riguarda le analisi del rapporto isotopico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo ai foraminiferi è quella descritta in Appendice A, paragrafo 3.1.2. Gli ioni di Sr sono stati isolati da ogni singolo campione seguendo la procedura descritta in Appendice A, paragrafo 3.2.

Le analisi isotopiche sono state effettuate durante il mese di novembre 2014. I rapporti isotopici $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono stati ottenuti attraverso l'utilizzo di uno spettrometro multi collettore al plasma ad alta risoluzione (*HR-MC-ICP-MS – Thermo Scientific™ Neptune*) situato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. Il contenuto di Sr di ogni singolo campione è stato preventivamente misurato per mezzo di uno spettrometro di massa a quadrupolo *ICPMS X Series II, Thermo Fisher Scientific*. I campioni sono stati poi diluiti a 30 ppb ed introdotti all'interno dello spettrometro attraverso un sistema di desolvatazione ad alta sensibilità (ESI_APEX IR). La sensibilità dello strumento rispetto a 30 ppb di Sr è risultata pari a 8V relativamente alla massa ^{88}Sr ed il livello di bianco (HNO_3 4%) è risultato inferiore a 0.04V. Lo standard isotopico NIST SRM 987, con un valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ accettato pari a 0.710260 ± 0.000002 (Ehrlich et al., 2001) è stato utilizzato come standard esterno. Campioni, standard e bianchi sono stati analizzati in modalità *static multi-collection mode*, in un singolo blocco di 100 cicli di analisi, con un tempo di integrazione pari a 8.389 secondi per ciclo. I campioni sono stati analizzati secondo una sequenza di bracketing, al fine di poter correggere il segnale per qualsiasi deriva di tipo strumentale (Appendice A, paragrafo 3.4.4). Infine, i valori ottenuti per lo standard esterno misurato prima e dopo ogni campione sono stati utilizzati per il calcolo del fattore di correzione “C”, che è stato moltiplicato per il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del rispettivo campione. Le misure ripetute dello standard isotopico NIST SRM 987 hanno fornito un valore medio di 0.710252 ± 0.000015 (2 S.D., doppia deviazione standard, $n = 29$) per quanto riguarda questa sessione di analisi. La riproducibilità interna relativa alle analisi individuali dello standard è risultata compresa tra 0.000006 e 0.000010 (2 S.E. doppio errore standard assoluto). Per tutti i campioni analizzati, lo strumento ha fornito un valore medio di riproducibilità interna pari a 0.000015 (2 S.E.), con un valore minimo di 0.000008 ed uno massimo di 0.000051.

Appendice C – Tabelle

Tabella 1: Valori geochimico isotopici per il bacino di Sorbas

Sample	Basin	Section	Age (kyr)	Cycle	Lithofacies/type	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2 S.E.	δ ¹⁸ O (‰)	δ ¹³ C (‰)
RA 1	Sorbas	Rio Aguas	5708.0	PLG13	Massive selenite	0.709000	0.000020	-	-
RA 2	Sorbas	Rio Aguas	5702.0	PLG13	Branching selenite	0.709000	0.000020	-	-
RA 4B	Sorbas	Rio Aguas	5702.0	PLG13	Gypsum laminite	0.708960	0.000020	-	-
HX16-4	Sorbas	Hueli	5837.0	PLG8	Mollusk shell	0.708928	0.000011	-	-
H1	Sorbas	Hueli	5887.0	PLG5	Limestone	0.708987	0.000020	-	-
H3	Sorbas	Hueli	5881.0	PLG5	Massive selenite	0.708988	0.000020	-	-
H2	Sorbas	Hueli	5887.0	PLG5	Mollusk shell	0.709071	0.000013	-	-
LY 18	Sorbas	Los Yesos	5910.0	PLG4	Mollusk shell	0.708921	0.000016	-	-
TE 5	Sorbas	Perales	5951.0	PLG2	Massive selenite	0.709000	0.000020	-	-
ET-11-20	Sorbas	Perales	5951.0	PLG2	Massive selenite	0.708999	0.000020	-	-
ET-11-10	Sorbas	Perales	5969.0	PLG1	Massive selenite	0.709001	0.000018	-	-
HX15-3	Sorbas	Hueli	5969.0	PLG1	Mollusk shell	0.709002	0.000009	-	-
PER-A	Sorbas	Perales	5983.0	UA34	Mollusk shell	0.708958	0.000020	-	-
PER-2280	Sorbas	Perales	6003.8	UA33	Marl	0.708965	0.000008	-1.72	-2.98
PER-2270	Sorbas	Perales	6006.9	UA33	Marl	0.708987	0.000010	-4.58	-4.19
PER-2260	Sorbas	Perales	6008.4	UA33	Sapropel	0.708961	0.000009	-4.26	-3.41
MAB-5770	Sorbas	Perales	6031.8	UA32	Sapropel	0.708915	0.000022	-	-
MAB-5760*	Sorbas	Perales	6034.5	UA 31	Marl	0.708996	0.000007	-3.80	-3.26
MAB-5600	Sorbas	Perales	6079.8	UA30	Marl	0.708956	0.000006	0.97	-2.93
MAB-5530	Sorbas	Perales	6098.0	UA 29	Marl	0.708936	0.000011	-0.07	-2.04
MAB-5460	Sorbas	Perales	6115.5	UA28	Marl	0.708933	0.000017	-1.89	-4.57
MAB-5430	Sorbas	Perales	6125.1	UA28	Marl	0.709000	0.000008	-3.59	-2.57
MAB-5390*	Sorbas	Perales	6132.2	UA27	Marl	0.708964	0.000008	-	-
MAB-5300*	Sorbas	Perales	6152.6	UA26	Marl	0.708967	0.000007	-	-
MAB-5210	Sorbas	Perales	6173.1	UA25	Marl	0.708964	0.000007	0.44	-2.18
MAB-5150*	Sorbas	Perales	6190.0	UA24	Marl	0.708968	0.000007	-	-
MAB-5050	Sorbas	Perales	6213.4	UA23	Marl	0.708974	0.000009	1.11	-2.23
50h20*	Sorbas	Perales	6267.6	UA21	Marl	0.708974	0.000006	-	-
MAB-4090	Sorbas	Perales	6276.8	UA21	Sapropel	0.708926	0.000010	-0.31	-1.14
MAB-4060	Sorbas	Perales	6290.0	UA20	Marl	0.708996	0.000009	0.60	-2.63
MAB-4020	Sorbas	Perales	6298.0	UA20	Sapropel	0.708940	0.000012	-0.60	-1.34
MAB-3980	Sorbas	Perales	6307.7	UA19	Marl	0.709000	0.000009	0.27	-3.22
MAB-3950*	Sorbas	Perales	6319.6	UA19	Sapropel	0.708961	0.000008	-	-
47s40*	Sorbas	Perales	6321.4	UA19	Sapropel	0.709012	0.000008	-0.67	-1.85
MAB-3920	Sorbas	Perales	6332.5	UA18	Marl	0.708984	0.000010	0.09	-2.43
MAB-3910	Sorbas	Perales	6336.8	UA18	Sapropel	0.708974	0.000009	-0.90	-1.19
MAB-3820	Sorbas	Perales	6379.4	UA16	Marl	0.708934	0.000012	0.73	-2.38
MAB-3730	Sorbas	Perales	6404.3	UA15	Marl	0.708967	0.000010	-0.87	-1.78
MAB-3710	Sorbas	Perales	6405.6	UA15	Sapropel	0.708929	0.000010	0.15	-0.96
MAB-3670	Sorbas	Perales	6419.3	UA14	Marl	0.708923	0.000011	-	-
MAB-3650	Sorbas	Perales	6424.4	UA14	Sapropel	0.708954	0.000011	-	-

MAB-3440	Sorbas	Perales	6481.9	UA11	Marl	0.708985	0.000009	1.72	-1.96
MAB-3370	Sorbas	Perales	6503.1	UA10	Sapropel	0.709248	0.000007	-	-
MAB-3240	Sorbas	Perales	6534.1	UA8	Marl	0.709173	0.000009	-	-
MAB-3160	Sorbas	Perales	6558.9	UA7	Sapropel	0.708995	0.000009	-0.24	-1.58
MAB-3040	Sorbas	Perales	6592.7	UA5	Marl	0.708984	0.000012	2.25	-1.91
WOUT-210	Sorbas	Perales	6627.5	UA4	Sapropel	0.709103	0.000010	-	-
WOUT-170	Sorbas	Perales	6642.7	UA3	Marl	0.709116	0.000009	-	-
WOUT-100	Sorbas	Perales	6657.8	UA3	Sapropel	0.709008	0.000008	0.88	-1.00
PER-2510	Sorbas	Perales	6705.0	UA1	Sapropel	0.708956	0.000009	2.03	-1.16

Tabella 2: Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per i PLG di Vena del Gesso, Almeria-Nijar e Bajo Segura

Sample	Basin	Section	Age (kyr)	Cycle	Lithofacies/type	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 S.E.
MO15_1-3-1	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708966	0.000010
MO15_1-3-2	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708975	0.000010
MO15_1-3-3	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708979	0.000009
MO15_1-3-4	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708975	0.000010
MO15_1-3-5	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708977	0.000008
MO15_1-3-6	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708951	0.000010
MO15_1-3-7	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708962	0.000009
MO15_1-3-8	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708980	0.000011
MO15_1-3-9	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708998	0.000011
MO15_1-3-10	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708984	0.000009
MO15_1-3-11	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708961	0.000010
MO15_1-3-12	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708954	0.000010
MO15_1-3-13	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708973	0.000012
MO15_1-3-14	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708971	0.000010
MO15_1-3-15	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708972	0.000010
MO15_1-3-16	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708970	0.000011
MO15_1-3-17	Vena del Gesso	Monticino	5969.0	PLG1	Giant selenite	0.708923	0.000011
MT14_4_3_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Giant selenite	0.708964	0.000012
MT14_4_3_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708943	0.000008
MT14_4_3_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708952	0.000008
MT14_4_3_4	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Banded selenite	0.708934	0.000006
MT14_4_3_5	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708956	0.000007
MT14_4_3_6	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Banded selenite	0.708981	0.000007
MT14_4_3_7	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Banded selenite	0.708970	0.000007
MT14_4_3_8	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708974	0.000007
MT14_4_3_9	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708951	0.000007
MT14_4_3_10	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708971	0.000007
MT14_4_3_11	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708954	0.000006
MT14_4_3_12	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708968	0.000006
MT14_4_3_13	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708967	0.000007
MT14_4_3_14	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708965	0.000007
MT14_4_3_15	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708967	0.000005
MT14_4_3_16	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708967	0.000006
MT14_4_3_17	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708990	0.000007
MT14_4_4_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Banded selenite	0.708977	0.000007
MT14_4_4_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Banded selenite	0.708960	0.000005
MT14_4_4_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Banded selenite	0.708977	0.000007
MT14_4_3_18	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708954	0.000006
MT14_4_3_19	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708963	0.000006
MT14_4_3_20	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.709004	0.000007
MT14_4_3_21	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708983	0.000007
MT14_4_3_22	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708957	0.000005
MT14_4_3_23	Vena del Gesso	Mt Tondo	5910.0	PLG4	Massive selenite	0.708964	0.000007

MT14 6_3_1_A	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708950	0.000006
MT14 6_3_1_B	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708968	0.000006
MT14 6_3_1_C	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708948	0.000006
MT14 6_3_1_D	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708938	0.000007
MT14 6_3_2_A	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708956	0.000006
MT14 6_3_2_B	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708958	0.000007
MT14 6_3_2_C	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708946	0.000006
MT14 6_3_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708963	0.000007
MT14 6_3_4	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708954	0.000008
MT14 6_3_5	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708930	0.000007
MT14 6_4_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Banded selenite	0.708942	0.000007
MT14 6_4_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Banded selenite	0.708954	0.000008
MT14 6_4_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Banded selenite	0.708961	0.000008
MT14 6_5_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708964	0.000006
MT14 6_5_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708972	0.000008
MT14 6_5_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708954	0.000007
MT14 6_5_4	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708958	0.000006
MT14 6_5_5	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708964	0.000008
MT14 6_5_6	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708948	0.000006
MT14 6_5_7	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708944	0.000007
MT14 6_5_8	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708945	0.000008
MT14 6_5_9	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708957	0.000007
MT14 6_5_10	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708953	0.000007
MT14 6_5_11	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708959	0.000007
MT14 6_5_12	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708970	0.000009
MT14 6_5_13	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708966	0.000007
MT14 6_5_14	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708949	0.000007
MT14 6_5_15	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708973	0.000007
MT14 6_5_16	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708958	0.000007
MT14 6_5_17	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708955	0.000007
MT14 6_5_18	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708969	0.000007
MT14 6_5_19	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708959	0.000007
MT14 6_5_20	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708954	0.000006
MT14 6_5_21	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708961	0.000007
MT14 6_5_22	Vena del Gesso	Mt Tondo	5867.0	PLG6	Branching selenite	0.708955	0.000006
MT15 9_3_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Massive selenite	0.708936	0.000006
MT15 9_3_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Massive selenite	0.708936	0.000006
MT15 9_3_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Massive selenite	0.708961	0.000006
MT15 9_4_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Banded selenite	0.708949	0.000006
MT15 9_4_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Banded selenite	0.708957	0.000006
MT15 9_4_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Banded selenite	0.708953	0.000005
MT15 9_5_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Branching selenite	0.708979	0.000006
MT15 9_5_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Branching selenite	0.708977	0.000007
MT15 9_5_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Branching selenite	0.708970	0.000006
MT15 9_5_4	Vena del Gesso	Mt Tondo	5795.0	PLG9	Branching selenite	0.708964	0.000008

MT15 11_3_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Massive selenite	0.708917	0.000007
MT15 11_3_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Massive selenite	0.708923	0.000006
MT15 11_3_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Massive selenite	0.708944	0.000005
MT15 11_4_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Banded selenite	0.708952	0.000006
MT15 11_4_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Banded selenite	0.708947	0.000006
MT15 11_5_1	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Branching selenite	0.708951	0.000006
MT15 11_5_2	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Branching selenite	0.708945	0.000006
MT15 11_5_3	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Branching selenite	0.708946	0.000007
MT15 11_5_4	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Branching selenite	0.708958	0.000006
MT15 11_5_5	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Branching selenite	0.708951	0.000007
MT15 11_5_6	Vena del Gesso	Mt Tondo	5754.0	PLG11	Branching selenite	0.708960	0.000007
AL 15-1	Almeria-Nijar	El cigaron I	5837.0	PLG7	Massive selenite	0.708955	0.000006
AL 15-2	Almeria-Nijar	El cigaron I	5837.0	PLG7	Massive selenite	0.708997	0.000006
AL 15-3	Almeria-Nijar	El cigaron I	5867.0	PLG6	Massive selenite	0.708947	0.000006
AL 15-4	Almeria-Nijar	El cigaron I	5887.0	PLG5	Massive selenite	0.708960	0.000005
AL 15-5	Almeria-Nijar	El cigaron I	5910.0	PLG4	Displacive selenite	0.708868	0.000009
AL 16-10	Almeria-Nijar	El cigaron I	5867.0	PLG6	Displacive selenite	0.708953	0.000010
BEN 15-X-4-1	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708973	0.000008
BEN 15-X-4-2	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708981	0.000009
BEN 15-X-4-3	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708919	0.000008
BEN 15-X-4-4	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708943	0.000008
BEN 15-X-4-5	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708918	0.000009
BEN 15-X-4-6	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708946	0.000008
BEN 15-X-4-7	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708957	0.000009
BEN 15-X-4-8	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708931	0.000009
BEN 15-X-4-9	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708958	0.000008
BEN 15-X-4-10	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708952	0.000008
BEN 15-X-4-11	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708952	0.000008
BEN 15-X-4-12	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708935	0.000009
BEN 15-X-4-13	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708931	0.000009
BEN 15-X-4-14	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708938	0.000011
BEN 15-X-4-15	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708961	0.000011
BEN 15-X-4-16	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708916	0.000010
BEN 15-X-4-17	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708932	0.000010
BEN 15-X-4-18	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708943	0.000008
BEN 15-1	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Sciabola	0.708996	0.000010
BEN 15-8	Bajo Segura	Benejuzar	5816.0	PLG8	Sciabola	0.708955	0.000008
BEN 2	Bajo Segura	Benejuzar	5837.0	PLG7	Massive selenite	0.708952	0.000008
MIG 15-1	Bajo Segura	S.Miguel de Salinas	5867.0	PLG6	Sciabola	0.708934	0.000007
MIG 15-2	Bajo Segura	S.Miguel de Salinas	5837.0	PLG7	Sciabola	0.708929	0.000007
MIG 15-X1	Bajo Segura	S.Miguel de Salinas	5837.0	PLG7	Selenite palmata	0.708962	0.000007

Tabella 3: Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per i depositi evaporitici *offshore* del bacino levantino

Sample	Basin	Borehole	Depth (m)	Lithofacies/type	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 S.E.
H1.11 1927	Levantine	Hannah 1	1927	Anhydrite	0.708918	0.000007
H1.11 1933	Levantine	Hannah 1	1933	Anhydrite	0.708879	0.000007
H1.11 1945	Levantine	Hannah 1	1945	Halite	0.708599	0.000006
H1.13 2035	Levantine	Hannah 1	2035	Halite	0.708636	0.000006
H1.13 2113	Levantine	Hannah 1	2113	Halite	0.708880	0.000009
H1.17 2203	Levantine	Hannah 1	2203	Halite	0.708929	0.000008
H1.19 2311	Levantine	Hannah 1	2311	Halite	0.708938	0.000008
H1.21 2395	Levantine	Hannah 1	2395	Halite	0.708891	0.000006
H1.23 2521	Levantine	Hannah 1	2521	Halite	0.708949	0.000006
H1.27 2722	Levantine	Hannah 1	2722	Halite	0.708945	0.000014
H1.29 2785	Levantine	Hannah 1	2785	Halite	0.708930	0.000006
M1.1 2380	Levantine	Myra 1	2380	Anhydrite	0.708934	0.000008
M1.2 2465	Levantine	Myra 1	2465	Halite	0.709094	0.000006
M1.4 2570	Levantine	Myra 1	2570	Halite	0.709406	0.000007
M1.5 2575	Levantine	Myra 1	2675	Halite	0.709105	0.000007
M1.7 2875	Levantine	Myra 1	2875	Halite	0.708995	0.000007
M1.8 2930	Levantine	Myra 1	2930	Halite	0.709102	0.000007
M1.9 3035	Levantine	Myra 1	3035	Halite	0.709105	0.000006
M1.10 3095	Levantine	Myra 1	3095	Halite	0.709064	0.000006
M1.11 3195	Levantine	Myra 1	3195	Halite	0.709112	0.000008
M1.12 3205	Levantine	Myra 1	3205	Halite	0.709235	0.000008
M1.13 3306	Levantine	Myra 1	3306	Halite	0.709096	0.000008
M1.14 3365	Levantine	Myra 1	3365	Mudstone	0.708921	0.000005
M1.15 3396	Levantine	Myra 1	3396	Mudstone	0.708927	0.000005
APH 2	Levantine	Aphrodite 2	2750	Halite	0.709107	0.000010
APH 3	Levantine	Aphrodite 2	2840	Halite	0.709142	0.000009
APH 4	Levantine	Aphrodite 2	2890	Halite	0.709156	0.000009
APH 5	Levantine	Aphrodite 2	2930	Halite	0.709049	0.000009
APH 6	Levantine	Aphrodite 2	3000	Halite	0.709084	0.000009
APH 7	Levantine	Aphrodite 2	3050	Halite	0.709101	0.000014
APH 8	Levantine	Aphrodite 2	3150	Halite	0.709074	0.000009
APH 9	Levantine	Aphrodite 2	3250	Halite	0.709056	0.000008
APH 10	Levantine	Aphrodite 2	3300	Halite	0.709060	0.000008
APH 11	Levantine	Aphrodite 2	3340	Halite	0.709020	0.000009
APH 12	Levantine	Aphrodite 2	3400	Halite	0.708999	0.000009
APH 13	Levantine	Aphrodite 2	3450	Halite	0.709009	0.000008
APH 14	Levantine	Aphrodite 2	3570	Halite	0.709054	0.000010
APH 15	Levantine	Aphrodite 2	3670	Halite	0.709050	0.000009
APH 16	Levantine	Aphrodite 2	3760	Halite	0.709062	0.000010
APH 17	Levantine	Aphrodite 2	3800	Halite	0.709089	0.000012
APH 18	Levantine	Aphrodite 2	3901	Halite	0.708914	0.000010
APH 19	Levantine	Aphrodite 2	3919	Halite	0.709056	0.000014
APH 20	Levantine	Aphrodite 2	3925	Halite	0.709118	0.000015

Tabella 4: Valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ per foraminiferi provenienti da varie successioni Lago Mare

Sample	Basin	Section	Age (kyr)	Lithofacies/type	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 S.E.
CP 39	Adriatic foredeep	Campea	5515.0	Foraminifers	0.708860	0.000038
CP 92	Adriatic foredeep	Campea	5523.0	Foraminifers	0.708817	0.000009
SMON 46	Adriatic foredeep	Montepetra	5340.0	Foraminifers	0.708916	0.000020
SMON 62	Adriatic foredeep	Montepetra	5374.0	Foraminifers	0.708750	0.000051
STRA 37	Adriatic foredeep	Trave	5378.0	Foraminifers	0.708462	0.000008
STRA 46	Adriatic foredeep	Trave	5367.0	Foraminifers	0.708479	0.000009
STRA 49	Adriatic foredeep	Trave	5367.0	Foraminifers	0.708651	0.000009
STRA 61	Adriatic foredeep	Trave	5343.0	Foraminifers	0.708474	0.000011
TRA 55	Adriatic foredeep	Trave	5430.0	Foraminifers	0.708594	0.000012
TRA 60	Adriatic foredeep	Trave	5430.0	Foraminifers	0.708505	0.000010
ND 0414	Crotone	Ogliastro	5390.0	Foraminifers	0.708909	0.000010
ND 0415	Crotone	Ogliastro	5370.0	Foraminifers	0.708919	0.000009
ND 0419	Crotone	Ogliastro	5355.0	Foraminifers	0.708968	0.000009
ND 0422	Crotone	Ogliastro	5340.0	Foraminifers	0.708990	0.000019
ND 0424	Crotone	Ogliastro	5320.0	Foraminifers	0.708981	0.000009
RD 181	Crotone	Timpa dei Cavalieri	5374.0	Foraminifers	0.708921	0.000011
RD 184	Crotone	Timpa dei Cavalieri	5374.0	Foraminifers	0.708918	0.000009
975B 1	Balearic sea	ODP site 975B	5431.0	Foraminifers	0.709057	0.000015
975B 2	Balearic sea	ODP site 975B	5431.0	Foraminifers	0.709025	0.000011
975B 3	Balearic sea	ODP site 975B	5431.0	Foraminifers	0.708973	0.000013
975B 4	Balearic sea	ODP site 975B	5340.0	Foraminifers	0.708736	0.000009
975B 5	Balearic sea	ODP site 975B	5340.0	Foraminifers	0.708745	0.000013

Bibliografia

- Aguirre, J., Sanchez-Almazo, I. M., 2004. The Messinian post-evaporitic deposits of the Gafares area (Almeria-Nijar basin, SE Spain). A new view of the “Lago-Mare” facies. *Sedimentary Geology* 168, 71–95.
- Albarède, F., Michard, A., 1987. Evidence for slowly changing $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in runoff from freshwater limestones of southern France. *Chemical Geology* 64, 55–65.
- Albarède F., Beard B., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 113–152.
- Andrusov, N. 1890. Kerchenskiy izvestnyak i ego fauna. *Zapiski Imperatorskago S.-Petersburgskago Mineralogicheskago Obshchestva*. 2, 26, 193-344.
- Arash Rad, F., Aksoz, N., Amin Hejazi, M., 2011. Effect of salinity on cell growth and β -carotene roduction in *Dunaliella* sp. Isolates form Urmia Lake in northwest of Iran. *African Journal of Biotechnology* 10, 2282-2289.
- Bąbel, M., 2004. Models for evaporite, selenite and gypsum microbialite deposition in ancient saline basins. *Geologica Polonica Acta* 54, 313–337.
- Bache, F., Popescu, S.-M., Rabineau, M., Gorini, C., Suc, J.-P., Clauzon, G., Olivet, J.-L., Rubino, J.-L., Melinte-Dobrinescu, M.C., Estrada, F., Londeix, L., Armijo, R., Meyer, B., Jolivet, L., Jouannic, G., Leroux, E., Aslanian, D., Reis, A.T.D., Mocochain, L., Dumurdžanov, N., Zagorchev, I., Lesić, V., Tomić, D., Namık Çağatay, M., Brun, J.-P., Sokoutis, D., Csato, I.T., Ucarkus, G., Çakır, Z., 2012. A two-step process for the reflooding of the Mediterranean after the Messinian Salinity Crisis. *Basin Research* 24, 125–153.
- Balcaen, L., De Schrijver, I., Moens, L., Vanhaecke, F., 2005. Determination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in USGS silicate reference materials by multi-collectro ICP-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242, 251-255.
- Bar, O., 2009. The shaping of the continental margin of central Israel since the late Eocene-tectonics, morphology and stratigraphy [Ph.D. thesis]: Ben Gurion University of the Negev, Be'er Sheva, Israel, 207 p.
- Bassetti, M. A., Manzi, V., Lugli, S., Roveri, M., Longinelli, A., Ricci Lucchi, F., Barbieri, M., 2004. Paleoenvironmental significance of Messinian post-evaporitic lacustrine carbonates in the Northern Apennines, Italy. *Sedimentary Geology* 172, 1-18.
- Bassetti, M. A., Miculan, P., Sierro, F. J., 2006. Evolution of depositional environments after the end of Messinian salinity crisis in Nijar Basin (SE Betic Cordillera). *Sedimentary Geology* 188–189, 279–295.
- Bellanca, A., Caruso, A., Ferruzza, R., Neri, R., Rouchy, J.M., Sprovieri, M., Blanc-Valleron, M.M., 2001. Transition from marine to hypersaline conditions in the Messinian Tripoli Formation from the 509 marginal areas of the central Sicilian Basin. *Sedimentary Geology* 140, 87-105.

- Bemis, B. E., Spero, H. J., Lea, D. W., and Bijma, J., 2000. Temperature influence on the carbon isotopic composition of *Globigerina bulloides* and *Orbulina universa* (planktonic foraminifera). *Marine Micropaleontology*, 38, 213–228.
- Ben-Amotz A., 1999. Dunaliella β -carotene: from science to commerce. In Seckbach J., editor. *Enigmatic Microorganisms and Life in Extreme Environments*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, pp. 401-410.
- Bickert, T., Haug, G.H., Tiedemann, R., 2004. Late Neogene benthic stable isotope record of Ocean Drilling Program Site 999: Implications for Caribbean paleoceanography, organic carbon burial, and the Messinian Salinity Crisis. *Paleoceanography* 19, PA1023.
- Birch, H., Coxall, H. K., Pearson, P. N., Kroon, D., O'Regan, M., 2013. Planktonic foraminifera stable isotopes and water column structure: disentangling ecological signals. *Marine Micropaleontology*, 101, 127-145.
- Blanc-Valleron, M.M., Pierre, C., Caulet, J.P., Caruso, A., Rouchy, J.M., Cespuglio, G., Sprovieri, R., Pestrea, S., Di Stefano, E., 2002. Sedimentary, stable isotope and micropaleontological records of paleoceanographic change in the Messinian Tripoli Formation (Sicily, Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 185, 255–286.
- Borowitzka L.J., 1981. The microflora: Adaptations to life in extremely saline lakes. *Hydrobiologia* 81, pp. 33-46.
- Borowitzka M.A. e Siva C.J., 2007. The taxonomy of the genus *Dunaliella* (Chlorophyta, Dunaliellales) with emphasis on the marine and halophilic species. *J. Appl. Phycol.* 19, pp. 567-590.
- Brachert, T. C., Krautworst, U. M. R., Stueckrad, O. M., 2002. Tectono-climatic evolution of a Neogene intramontane basin (Late Miocene Carboneras subbasin, southeast Spain): revelations from basin mapping and biofacies analysis. *Basin Research* 14, 503–521.
- Brass, G.W., 1976. The variation of the marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 721–730.
- Broecker, W. S. 1963. Radioisotopes and large-scale oceanic mixing. In *The Sea*, ed. M. N. Hill, 3: 88-108. New York: Interscience.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Heterington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F., Otto, J. B., 1982. Variations of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10, 516-519.
- Butler, R.W.H., Lickorish, W.H., Grasso, M., Pedley, H.M., Ramberti, L., 1995. Tectonics and sequence stratigraphy in Messinian basins, Sicily: constraints on the initiation and termination of the Mediterranean salinity crisis. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 107, 425–439.
- Camuffo, D., Bertolin, C., Diodato, N., Barriendos, M., Dominguez-Castro, F., Cocheo, C. Della Valle, A., Garnier, E., Alcoforado, M.-J., 2010. The western Mediterranean climate: how will it respond to global warming?: *Climatic Change*, v. 100, p. 137–142.
- Carnevale, G., Longinelli, A., Caputo, D., Barbieri, M., Landini, W., 2008. Did the Mediterranean reflooding preceded the Mio-Pliocene boundary? Paleontological and geochemical evidence from

upper Messinian sequences of Tuscany, Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 257, 81–105.

CIESM, 2008. The Messinian salinity crisis from mega-deposits to microbiology. In: Briand, F. (Ed.), A consensus report, in 33ème CIESM Workshop Monographs, 33. CIESM, 16, bd de Suisse, MC-98000, Monaco, pp. 1–168.

Cita, M.B., Follieri, M., Longinelli, A., Mazzei, R., D'Onofrio, S., Bossio, A., 1978. Revisione di alcuni pozzi profondi della Pianura Padana nel quadro del significato geodinamico della crisi di salinità del Mediterraneo. *Bollettino della Società Geologica Italiana* 97, 297–316.

Clauzon, G., Suc, J.-P., Gautier, F., Berger, A., Loutre, M.F., 1996. Alternate interpretation of the Messinian salinity crisis, controversy resolved? *Geology* 24, 363–366.

DasSarma S., Arora P., 2001. Halophiles. *Encyclopedia of life science*, 2001 Nature Publishing Group, pp. 1-9.

Debenedetti, A., 1982. The problem of the origin of the salt deposits in the Mediterranean and of their relations to other salt occurrences in the Neogene formations of the contiguous regions. *Marine Geology* 49, 91–114.

Decima, A., Wezel, F.C., 1971. Osservazioni sulle evaporiti Messiniane della Sicilia centromeridionale. *Rivista Mineraria Siciliana* 130–134, 172–187.

Decima, A., Wezel, F. C., 1973. Late Miocene evaporites of the Central Sicilian Basin, in Ryan, W.B.F. and Hsü, K.J., eds. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg 42 (1)*, p. 1234–1240, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office.

Dela Pierre, F., Bernardi, E., Cavagna, S., Clari, P., Gennari, R., Irace, A., Lozar, F., Lugli, S., Manzi, V., Natalicchio, M., Roveri, M., Violanti, D., 2011. The record of the Messinian salinity crisis in the Tertiary Piedmont Basin (NW Italy): the Alba section revisited. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, 238–255.

Dela Pierre, F., Clari, P., Bernardi, E., Natalicchio, M., Cost, E., Cavagna, S., Lozar, F., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., Violanti, D., 2012. Messinian carbonate-rich beds of the Tertiary Piedmont Basin (NW Italy): microbially-mediated products straddling the onset of the salinity crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 344–345, 78–93.

DePaolo, D. J., Ingram, B. L., 1985. High resolution stratigraphy with strontium isotopes, *Science*, 227, 938–941.

Dronkert, H., 1977. The evaporites of the Sorbas basin. *Instituto de Investigaciones Geológicas Diputación Provincial Universidad de Barcelona* 32, 55–76.

Druckman, Y., Buchbinder, B., Martinotti, G.M., Siman Tov, R., Aharon, P., 1995. The buried Afik Canyon (Eastern Mediterranean, Israel): a case study of a Tertiary submarine canyon exposed in Late Messinian times. *Mar. Geol.* 123, 167–185.

Duggen, S., Hoernle, K., van der Bogaard, P., Harris, C., 2004. Magmatic evolution of the Alboran region: The role of subduction in forming the Western Mediterranean and Causing the Messinian Salinity Crisis. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 91-108.

- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocch, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M., Marchetti, A., 2013. Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator: A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry*, 141, 2779-2787.
- Ehrlich, S., Gavrieli, I., Dor, L., Halicz, L., 2001. Direct high-precision measurements of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio in natural water, carbonates and related materials by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 1389-1392.
- Elderfield, H., 1986. Strontium isotope stratigraphy. *Paleoceanography, Paleoclimatology, Paleoecology* 57, 71-90.
- Ercolani M., Lucci P., Piastra S., Sansavini B., 2013. I gessi e la cava di Monte Tondo. *Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia. Serie II. Vol. XXVI pp. 11-12, 537-552.*
- Farrell, J.W., Clemens, S.C., Gromet, L.P., 1995. Improved chronostratigraphic reference curve of late Neogene seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geology* 23, 403-406.
- Faure, G., 1998. *Principles and Applications of Geochemistry (2nd Edition)*, Editor Prentice Hall, 600 p.
- Fazeli, M. R., Tofighi, H., Samadi, N., Jamalifar, H., 2005. Effects of salinity on β -carotene production by *Dunaliella tertiolecta* DCCBC26 isolated from the Urmia salt lake, north of Iran. *Biorescue Technology* 97, 2453-2456.
- Flecker, R., Ellam, R.M., 1999. Distinguishing climatic and tectonic signals in the sedimentary succession of marginal basin using Sr isotopes: an example from the Messinian salinity crisis, Eastern Mediterranean. *Journal of the Geological Society, London* 156, 847-854.
- Flecker, R., de Villiers, S., Ellam, R.M., 2002. Modelling the effect of evaporation on the salinity- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relationship in modern and ancient marginal-marine systems: the Mediterranean Messinian Salinity Crisis. *Earth and Planetary Science Letters* 203, 221-233.
- Flecker, R., Ellam, R.M., 2006. Identifying Late Miocene episodes of connection and isolation in the Mediterranean-Paratethyan realm using Sr isotopes. *Sedimentary Geology* 188-189, 189-203.
- Fortuin, A. R., Krijgsman, W. 2003. The Messinian of the Nijar Basin (SE Spain): sedimentation, depositional environments and paleogeographic evolution. *Sedimentary Geology* 160, 213-342.
- Garcia-Veigas, J., Orti, F., Rosell, L., Ayora, C., Rouchy, J.M. Lugli, S., 1995. The Messinian salt of the Mediterranean: geochemical study of the salt from the Central Sicily Basin and comparison with the Lorca Basin (Spain). *Bull. Soc. Geol. France*, 166, 699-710.
- Gardosh, M., Druckman, Y., Buchbinder, B., Rybakov, M., 2008. The Levant basin offshore Israel: Stratigraphy, structure, tectonic evolution and implications for hydrocarbon exploration: Geological Survey of Israel, Jerusalem, Report GSI/4/2008, 118 pp.
- Garfunkel, Z., 1998. Constraints on the origin and history of the Eastern Mediterranean basin: *Tectonophysics*, v. 298, p. 5-35.

- Garfunkel, Z., 2004. Origin of the Eastern Mediterranean basin: a reevaluation: *Tectonophysics*, v. 391, p. 11–34.
- Garfunkel, Z., Almagor, G., 1987. Active salt dome development in the Levant Basin, southeast Mediterranean. In: Lerche, I., O'Brien, J. (Eds.), *Dynamical Geology of Salt and Related Structures*. Academic Press, London, pp. 263–300.
- Garfunkel, Z., Derin, B., 1984. Permian–early Mesozoic tectonism and continental margin formation in Israel and its implications for history of the eastern Mediterranean, in Dixon, J.E., and Robertson, A.H.F., eds., *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean: The Geological Society of London, Special Publication 17*, p. 187–201.
- Gladstone, R., Flecker, R., Valdes, P., Lunt, D., Markwick, P., 2007. The Mediterranean hydrologic budget from a Late Miocene global climate simulation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 251, 254–267.
- Gennari, R., 2007. Cause e modalità della Formazione messiniana “Lago-Mare e passaggio al Pliocene. Tesi di dottorato, Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra, Università degli Studi di Parma.
- Gennari, R., Iaccarino, S.M., Di Stefano, A., Sturiale, G., Cipollari, P., Manzi, V., Roveri, M., Cosentino, D., 2008. The Messinian–Zanclean boundary in the Northern Apennine. *Stratigraphy* 5, 307–322.
- Gennari, R., Manzi, V., Angeletti, L., Bertini, A., Biffi, U., Ceregato, A., Faranda, C., Gliozzi, E., Lugli, S., Menichetti, E., Rosso, A., Roveri, M., Taviani, M., 2013. A shallow water record of the onset of the Messinian salinity crisis in the Adriatic foredeep (Legnagnone section, Northern Apennines). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 386, 145–164.
- Gignoux, M., 1936. *Géologie stratigraphique* Masson, Paris.
- Grunert, P., Harzhauser, M., Rosenthal, Y., Carnevale, G., 2016. Estuarine Lago Mare fauna from the Tertiary Piedmont Basin indicates episodic Atlantic/Mediterranean exchange during the final stage of the Mediterranean Salinity Crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 457, 70–79.
- Gvirtzman, Z., Reshef, M., Buch-Leviatan, O., Ben-Avraham, B., 2013. Intense salt deformation in the Levant Basin in the middle of the Messinian Salinity Crisis. *Earth and Planetary Science Letters* 379, 108–119.
- Hardie, L. A., and Eugster, H. P., 1971. The depositional environment of marine evaporates: A case for shallow, clastic accumulation: *Sedimentology*, v. 16, n. 3–4, p. 187–220.
- Hilgen, F.J., Krijgsman, W., Langereis, C.G., Lourens, L.J., Santarelli, A., Zachariasse, W.J., 1995. Extending the astronomical (polarity) time scale into the Miocene. *Earth and Planetary Science Letters* 136, 495–510.
- Hilgen, F.J., Krijgsman, W., 1999. Cyclostratigraphy and astrochronology of the Tripoli diatomite formation (pre-evaporite Messinian, Sicily, Italy). *Terra Nova* 11, 16–22.

- Hilgen, F.J., Kuiper, K., Krijgsman, W., Snel, E., van der Laan, E., 2007. Astronomical tuning as the basis for high resolution chronostratigraphy: the intricate history of the Messinian Salinity Crisis. *Stratigraphy* 4, 231–238.
- Hilgen, F.J., Lourens, L.J., Van Dam, J.A., 2012. The Neogene Period. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M., (Eds.), *The Geological Time Scale 2012*. Elsevier B.V., Oxford, pp. 923-978.
- Hodell, D., Mead, G., Mueller, P., 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology* 80, 291–307.
- Hodell, D.A., Woodruff, F., 1994. Variations in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of seawater during the Miocene: Stratigraphic and geochemical implications. *Paleoceanography* 9, 405-426.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., Garrido, J.R., 1991. Variations in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. *Geology* 19, 24-27.
- Horwitz E. P., Chiarizia R., and Dietz M. L. 1992. A novel strontium selective extraction chromatographic resin. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10, 313-336.
- Howarth, R. J., McArthur, J. M., 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: a robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with Look-up Table for derivation of numeric age, *The Journal of Geology*, 105, 441–456.
- Hoyt, D. V., Schatten, K. H., 1997. *The Role of the Sun in the climate change*. New York, Oxford University Press, 279 pp.
- Hsü, K.J., 1972. Origin of Saline Giants: a critical review after the discovery of the Mediterranean evaporite. *Earth-Science Reviews* 8, 371–396.
- Hsü, K., Ryan, W. B. F., Cita, M., 1973a. Late Miocene desiccation of the Mediterranean. *Nature* 242, 240.
- Hsü, K. J., Cita, M. B., Ryan, W.B.F., 1973b. The origin of the Mediterranean evaporites. In: Ryan, W. B. F., Hsü, K. J., Cita, M. B. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 13, Part 2*. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., pp. 1203–1231.
- Hsü, K. J., Cita, M. B., Ryan, W. B. F., 1973b. The origin of the Mediterranean evaporites. In: Ryan, W. B. F., Hsü, K. J., Cita, M. B. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 13, Part 2*. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., pp. 1203–1231.
- Iaccarino, S.M., Bossio, A., 1999. Paleoenvironment of uppermost Messinian sequences in the western Mediterranean (sites 974, 975 and 978). In: Zahn, R., Comas, M.C., Klaus, A. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*, 161. Ocean Drilling Program, College Station, TX, pp. 529–540.
- Iaccarino, S.M., Castradori, D., Cita, M.B., Di Stefano, E., Gaboardi, S., McKenzie, J.A., Spezzaferri, S., Sprovieri, R., 1999. The Miocene/Pliocene boundary and the significance of the earliest Pliocene flooding in the Mediterranean. *Memorie della Società Geologica Italiana* 54, 109–131.

- Iaccarino, S. M., Premoli, S. I., Biolzi, M., Foresi, L. M., Lirer, F., Turco, E., 2007. Practical manual of Neogene planktonic foraminifera, a cura di Biolzi, M., Iaccarino, S. M., Turco, E., Checconi, A., Rettori, R. International School on Planktonic Foraminifera, Perugia.
- Iaccarino, S.M., Bertini, A., Di Stefano, A., Ferraro, L., Gennari, R., Grossi, F., Lirer, F., Manzi, V., Menichetti, E., Ricci Lucchi, M., Taviani, M., Sturiale, G., Angeletti, L., 2008. The Trave section (Monte dei Corvi, Ancona, Central Italy): an integrated paleontological study of the Messinian deposits. *Stratigraphy* 5, 283–308.
- Keogh, S.M., Butler, R.W.H., 1999. The Mediterranean water body in the late Messinian: interpreting the record from marginal basins on Sicily. *Journal of the Geological Society, London* 156, 837-846.
- Kouwenhoven, T.J. van der Zwaan, G.J., 2006. A reconstruction of late Miocene Mediterranean circulation patterns using benthic foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 238, 373-385.
- Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Raffi, I., Sierro, F.J., Wilson, D.S., 1999a. Chronology, causes, and progression of the Messinian salinity crisis. *Nature* 400, 652–655.
- Krijgsman, W., Hilgen, F. J., Marabini, S., Vai, G. B., 1999b. New paleomagnetic and cyclostratigraphic age constraints on the Messinian of the Northern Apennines (Vena del Gesso Basin, Italy). *Memorie della società geologica italiana* 54, 25–33.
- Krijgsman, W., Fortuin, A.R., Hilgen, F.J., Sierro, F.J., 2001. Astrochronology for the Messinian Sorbas basin (SE Spain) and orbital (precessional) forcing for evaporite cyclicity. *Sedimentary Geology* 140, 43–60.
- Krijgsman, W., Blanc-Valleron, M.M., Flecker, R., Hilgen, F.J., Kouwenhoven, T.J., Orszag-Sperber, F., Rouchy, J.M., 2002. The onset of the Messinian salinity crisis in the eastern Mediterranean (Pissouri Basin, Cyprus). *Earth and Planetary Science Letters* 194, 299–310.
- Kroon, D., Wouters, P.F., Moodley, L., Ganssen, G., Troelstra, S.R., 1988. Phenotypic variation of *Turborotalita quinqueloba* (Natland) tests in living populations and in the Pleistocene of an Eastern Mediterranean piston core. In: Brummer, G.J.A., Kroon, D. (Eds.), *Planktonic Foraminifers as Tracers of Ocean–Climate History*. Free University Press, Amsterdam, pp. 131–147.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutell, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* 428, 261–285.
- Laskar, J., Fienga, A., Gastineau, M., Manche, H., 2011. La2010: a new orbital solution for the long-term motion of the Earth. *Astronomy and Astrophysics* 532, A89.
- Leonardi P.I., Cáceres E.J., 1997. Light and electron microscope observations of the life cycle of *Dunaliella salina* (Polyblepharidaceae, Chlorophyceae). *Nova Hedwigia* 64, pp. 621-633.
- Li, D., Shields-Zhou G.A., Ling H-F., Thirlwall M., 2011. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: Guidelines for the use of bulk carbonate and phosphorite rocks, *Chemical Geology*, 290, 133–144.

- Lofi, J., Gorini, C., Berné, S., Clauzon, G., Tadeu Dos Reis, A., Ryan, W.B.F., Steckler, M., 2005. Erosional processes and paleo-environmental changes in the Western Gulf of Lions (SW France) during the Messinian Salinity Crisis. *Marine Geology* 217, 1–30.
- Lofi, J., Déverchère, J., Gaullier, V., Gillet, H., Gorini, C., Guennoc, P., Loncke, L., Maillard, A., Sage, F., Thinon, I., 2011a. Seismic atlas of the “Messinian Salinity Crisis” markers in the Mediterranean and Black seas. Commission for the Geological Map of the World and Memoires de la Société Géologique de France, Nouvelle Série, p. 72.
- Lofi, J., Sage, F., Déverchère, J., Loncke, L., Maillard, A., Gaullier, V., Thinon, I., Gillet, H., Guennoc, P., Gorini, C., 2011b. Refining our knowledge of the Messinian salinity crisis records in the offshore domain through multi-site seismic analysis. *Bulletin Societé Géologique de France* 182, 163–180.
- Lucente, C. C., Manzi, V., Ricci Lucchi, F., Roveri, M., 2002. Did the Ligurian Sheet cover the whole thrust belt in Tuscany and Romagna Apennines? Some evidence from gravity emplaced deposit. *Boll. Soc. Geol. Ital.* 1, 393-398.
- Lugli, S., 1999. Geology of the Realmonte salt deposit, a desiccated Messinian Basin (Agrigento, Sicily): *Società Geologica Italiana, Memorie*, v. 54, p. 75–81.
- Lugli, S., Schreiber, B.C., Triberti, B., 1999. Giant polygons in the Realmonte mine (Agrigento, Sicily): evidence for the desiccation of a Messinian halite basin. *Journal of Sedimentary Research* 69, 764–771.
- Lugli, S., Bassetti, M.A., Manzi, V., Barbieri, M., Longinelli, A., Roveri, M., 2007. The Messinian “Vena del Gesso” evaporites revisited characterization of isotopic composition and organic matter. *Geological Society Special Publication* 285, 179–190.
- Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., Schreiber, B.C., 2010. The Primary Lower Gypsum in the Mediterranean: a new facies interpretation for the first stage of the Messinian salinity crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 297, 83–99.
- Lugli, S., Gennari, R., Gvirtzman, Z., Manzi, V., Roveri, M., Schreiber, B.C., 2013. Evidence of clastic evaporites in the canyons of the Levant Basin (Israel): implications for the Messinian Salinity Crisis. *Journal of Sedimentary Research* 83, 942–954.
- Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M. & Schreiber, B.C. 2015. The deep record of the Messinian salinity crisis: evidence of a non-desiccated Mediterranean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 433, 201–218.
- Lynch- Stieglitz, J., Stocker, T. F., Broecker, W. S., & Fairbanks, R. G., 1995. The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. *Global Biogeochemical Cycles* 9, 653-665.
- Madkour, F. F., Gaballah, M. M., 2012. Phytoplankton assemblage of a solar saltern in Port Fouad, Egypt. *Oceanologia* 54, 687-700.

- Manzi, V., 2001. Stratigrafia fisica, analisi sedimentologica, microscopica e caratterizzazione magnetostratigrafica dei depositi connessi all'evento evaporitico del Messiniano (Formazione Gessoso-solfifera I.s.). Tesi di dottorato, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Bologna.
- Manzi, V., Lugli, S., Ricci Lucchi, F., Roveri, M., 2005. Deep-water clastic evaporites deposition in the Messinian Adriatic foredeep (Northern Apennines, Italy): did the Mediterranean ever dry out? *Sedimentology* 52, 875–902.
- Manzi, V., Roveri, M., Gennari, R., Bertini, A., Biffi, U., Giunta, S., Iaccarino, S.M., Lanci, L., Lugli, S., Negri, A., Riva, A., Rossi, M.E., Taviani, M., 2007. The deep-water counterpart of the Messinian Lower Evaporites in the Apennine foredeep: the Fananello section (Northern Apennines, Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 251, 470–499.
- Manzi, V., Lugli, S., Roveri, M., Schreiber, B.C., 2009. A new facies model for the Upper Gypsum of Sicily (Italy): chronological and paleoenvironmental constraints for the Messinian salinity crisis in the Mediterranean. *Sedimentology* 56, 1937–1960.
- Manzi, V., Lugli, S., Roveri, M., Schreiber, B.C., Gennari, R., 2011. The Messinian “Calcare di Base” (Sicily, Italy) revisited. *Geological Society of America Bulletin* 123, 347–370.
- Manzi, V., Gennari, R., Lugli, S., Roveri, M., Scafetta, N., Schreiber, B.C., 2012. High-frequency cyclicity in the Mediterranean Messinian evaporites: evidence for solar–lunar climate forcing. *Journal of Sedimentary Research* 82, 991–1005.
- Manzi, V., Gennari, R., Hilgen, F., Krijgsman, W., Lugli, S., Roveri, M., Sierro, F.J., 2013. Age refinement of the Messinian salinity crisis onset in the Mediterranean. *Terra Nova* 25, 315–322.
- Manzi, V., Lugli, S., Roveri, M., Dela Pierre, F., Gennari, R., Lozar, F., Natalicchio, M., Schreiber, B.C., Taviani, M., Turco, E., 2016a. The Messinian salinity crisis in Cyprus: a further step towards a new stratigraphic framework for Eastern Mediterranean. *Basin Research* 28, 207–236.
- Manzi, V., Gennari, R., Lugli, S., Minelli, N., Roveri, M., Reghizzi, M., Schreiber, B. C., 2016b. Comment on "carbonate deposition and diagenesis in evaporitic environments: the evaporative and sulphur-bearing limestones during the settlement of the Messinian salinity crisis in Sicily and Calabria" by Caruso et al., 2015". *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 429, 136–162. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 459, 585–596.
- Martin, J.M., Braga, J.C., 1994. Messinian events in the Sorbas basin of Southeastern Spain and their implications of the recent history of the Mediterranean. *Sedimentary Geology* 90, 257±268.
- Mather, A.E., Martín, J.M., Harvey, A.M., Braga, J.C., 2001. A field guide to the Neogene sedimentary basins of the Almeria Province, South-East Spain. Blackwell Science, Oxford, 350 pp.
- McArthur, J.M., 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy, *Terra Nova*, 6, 331 – 358.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., 2004. Sr-isotope stratigraphy. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., and Smith, A.G. (Eds.), *A Geological Timescale 2004*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 589.
- McArthur, J. M., Howarth, R. J., Bailey, T. R., 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: best fit to the marine Sr-isotope curve for 0–509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *The Journal of Geology*, 109, 155–170.

- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A., 2012. Strontium isotope stratigraphy. In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M.D., Ogg, G.M., (Ed), *The Geological Time Scale 2012*. Elsevier B.V., Oxford, pp. 127–144.
- McCulloch, M.T., De Deckker, P., 1989. Sr isotope constraints on the Mediterranean environment at the end of the Messinian salinity crisis. *Nature* 342, 62–65.
- McKenzie, J.A., Hodell, D.A., Mueller, P.A., Mueller, D.W., 1988. Application of strontium isotopes to late Miocene–early Pliocene stratigraphy. *Geology* 16, 1022–1025.
- Meija, J., Yang, L., Mester, Z., Sturgeon, E., 2012. Correction of instrumental mass discrimination for isotope ratio determination with Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In: Vanhaecke, F., Degryse, P., (Ed) 2012. *Isotopic analysis: Fundamental and applications using ICP-MS*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, pp. 529.
- Mezger, E., 2012. How Dry Was the Messinian Salinity Crisis? A Molecular Biogeochemical Study of the Eraclea Minoa (Sicily) Section. (M. Sc. thesis) Utrecht University, Italy 1–34.
- Miller, K.G., Feigenson, M.D., Kent, D.V., Olson, R.K., 1988. Upper Eocene to Oligocene isotope ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) standard section, Deep Sea Drilling Project Site 522. *Paleoceanography* 3, 223–233.
- Miller, K.G., Feigenson, M.D., Wright, J.D., Clement, B.M., 1991. Miocene isotope reference section, Deep Sea Drilling Project Site 608: An evaluation of isotope and biostratigraphic resolution. *Paleoceanography* 6, 33–52.
- Montanari, A., Beaudoin, B., Chan, L.S., Coccioni, R., Deino, A., DePaolo, D.J., Emmanuel, L., Fornaciari, E., Kruge, M., Lundblad, S., Mozzato, C., Portier, E., Renard, M., Rio, D., Sanroni, P., Stankiewicz, A., 1997. Integrated stratigraphy of the Middle to Upper Miocene pelagic sequence of the Conero Riviera (Marche Region, Italy). In: Montanari, A., Odin, G.S., Coccioni, R. (Eds.), *Miocene Stratigraphy: An Integrated Approach*. Elsevier Sciences B.V., pp. 409–450.
- Montadert, L., Sancho, J., Fail, J.P., Debyser, J., Winnock, E., 1970. De l'âge tertiaire de la série salifère responsable des structures diapiriques en Méditerranée Occidentale (Nord-Est des Baléares). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 271, 812–815.
- Montenat, Ch., Ott d'Estevou, P., 1996. Late Neogene basins evolving in the Eastern Betic transcurrent fault zone: an illustrated review. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds), *Tertiary Basins of Spain, the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 372–286.
- Moore, L. J., Murphy, T. J., Barnes, I. L., Paulsen, P. J., 1982. Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of strontium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 87, 1–8.
- Müller, D.W., Mueller, P.A., McKenzie, J.A., 1990. Strontium isotopic ratios as fluid tracers in Messinian evaporites of the Tyrrhenian Sea (western, Mediterranean sea). *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* 107, 603–614.

- Müller, D.W., Mueller, P.A., 1991. Origin and age of the Mediterranean Messinian evaporites: implications from Sr isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 107, 1–12.
- Nesteroff, W.D., 1973. Un modèle pour les évaporites messinienne en Méditerranée, bassins peu profonds avec dépôt d'évaporites lagunaires. In: Drooger, C.W. (Ed.), *Messinian Events in the Mediterranean*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, pp. 68–81.
- Nikookar, K., Moradshahi, A., Kharati, M., 2004. Influence of salinity on the growth, pigmentation and ascorbate peroxidase activity of *Dunaliella salina* isolated from Maharlu salt lake in Shiraz. *Iranian Journal of Science and Technology* 28, 117-125.
- Odin, G.S., Montanari, A., and Coccioni, R., 1997, Chronostratigraphy of Miocene stages: A proposal for the definition of precise boundaries, in Montanari, A., Odin, G.S., and Coccioni, R., eds., *Miocene stratigraphy - An integrated approach*: Amsterdam, Elsevier, p. 597–629.
- Ogniben, L., 1957. Petrografia della Serie Solfifera Siciliana e considerazioni geologiche relative. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia* 33, 1–275.
- Omodeo-Sale, S., Gennari, R., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., 2012. Tectonic and climatic control on the Late Messinian sedimentary evolution of the Nijar Basin (Betic Cordillera, Southern Spain). *Basin Research* 24, 314–337.
- Oren, A., 2014. The ecology of *Dunaliella* in high-salt environments. *Journal of Biological Research* 21:23, 1-8.
- Orti, F., 2011. Selenite facies in marine evaporites: a review. *International Association of Sedimentologists, special publication*, 43, 431-464.
- Orszag-Sperber, F., 2006. Changing perspectives in the concept of “Lago-Mare” in Mediterranean Late Miocene evolution. *Sedimentary Geology* 188–189, 259–277.
- Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis, *EOS Transactions AGU*, Vol. 77, p. 379.
- Palmiotto, C., Corda, L., Ligi, M., Cipriani, A., Dick, H.J.B., Douville, E., Gasperini, L., Montagna, P., Thil, F., Borsetti, A.M., Balestra, B., Bonatti, E., 2013. Nonvolcanic tectonic islands in ancient and modern oceans. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14(10):4698–4717.
- Panieri, G., Lugli, S., Manzi, V., Palinska, K.A., Roveri, M., 2008. Microbial communities in Messinian evaporite deposits of the Vena del Gesso (Northern Apennines, Italy). *Stratigraphy* 5, 347–356.
- Panieri, G., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., Schreiber, B.C., Palinska, K.A., 2010. Ribosomal RNA gene fragments from fossilized cyanobacteria identified in primary gypsum from the late Miocene, Italy. *Geobiology* 8, 101–111.
- Pierre, C., Vangriesheim, A., Laube-Lenfant, E., 1994. Variability of water masses and of organic production-regeneration systems as related to eutrophic, mesotrophic and oligotrophic conditions in the northeast Atlantic Ocean. *Journal of Marine systems*, 5, 159-170.

- Pierre, C., 1999. The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. *Marine Geology*, 153(1), 41-55.
- Pin, C., Briot, D., Bassin, C., Poitrasson, F., 1994. Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 298, 209-217.
- Pirwitz, K., Flassig, R. J., Rihko-Struckmann, L. K., Sundmacher, K., 2015. Energy and operating cost assessment of competing harvesting methods for *D. salina* in a β -carotene production process. *Algal Research* 12, 161-169.
- Pisal, D. S., Lele, S. S., 2005. Carotenoid production from microalga, *Dunaliella salina*. *Indian Journal of Biotechnology* 4, 476-483.
- Raymo, M. E., Ruddiman, W. F., Froelich, P. N., 1988. Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, 16, 649-653.
- Rebhun, S., Ben-Amotz, A., 1988. Antagonistic effect of manganese to cadmium toxicity in the alga *Dunaliella salina*. *Marine Ecology – Progress Series* 42, 97-104.
- Reinhardt, E.G., Cavazza, W., Patterson, R.T., Blenkinsop, J., 2000. Differential diagenesis of sedimentary components and the implication for strontium isotope analysis of carbonate rocks. *Chemical Geology* 164, 331–343.
- Ricci Lucchi, F., D’Onofrio, S., 1967. Trasporti gravitativi sinsedimentari nel Tortoniano dell’Appennino Romagnolo (valle del Savio). *Giorn. Geol.* 34, 1-47.
- Ricci Lucchi, F., 1986. The Oligocene to recent foreland basins of the Northern Apennines. *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.* 8, 105-139.
- Richter-Bernburg, G., 1973. Facies and paleogeography of the Messinian evaporites of Sicily. In: Drooger, C.W., et al. (Ed.), *Messinian Events in the Mediterranean: Geodyn. Sci. Rep.*, 7, pp. 124–141.
- Robertson, A. H. F., Dixon, J. E., 1984. Introduction: aspects of the geological evolution of the eastern Mediterranean, in Dixon, J. E., and Robertson, A. H. F., eds., *The Geologic Evolution of the Eastern Mediterranean: Edinburgh, Scotland, Blackwell Scientific Publications*, 74 pp.
- Rouchy, J.M., Caruso, A., 2006. The Messinian salinity crisis in the Mediterranean basin: a reassessment of the data and an integrated scenario. *Sedimentary Geology* 188, 35–67.
- Roveri, M., Manzi, V., 2006. The Messinian salinity crisis: looking for a new paradigm? *Palaeogeography. Palaeoclimatology. Palaeoecology.* 238, 386–398.
- Roveri, M., Manzi, V., Bassetti, M.A., Merini, M., and Ricci Lucchi, F., 1998. Stratigraphy of the Messinian post-evaporitic stage in eastern Romagna (Northern Apennines, Italy): *Giornale di Geologia*, v. 60, p. 119–142.
- Roveri, M., Argnani, A., Lucente, C. C., Manzi, V., Ricci Lucchi, F., 1999. Guida all’escursione nelle valli del Marecchia e del Savio. 6 ottobre 1999. Riunione autunnale del Gruppo Informale di Sedimentologia, Rimini, 3-6 Ottobre 1999.

- Roveri, M., Bassetti, M.A., Ricci Lucchi, F., 2001. The Mediterranean Messinian Salinity Crisis: an Apennine foredeep perspective. *Sedimentary Geology* 140, 201–214.
- Roveri, M., Ricci Lucchi, F., Lucente, C. C., Manzi, V., Mutti, E. 2002. Stratigraphy, facies and basin fill history of the Marnoso arenacea Formation. In: Mutti, E., Ricci Lucchi, F., Roveri, M. Eds. Revisiting turbidites of the Marnoso-arenacea Formation and their basin-margin equivalents: problems with classic models. 64th EAGE Conference and Exhibition. Excursion Guidebook. Parma University and ENI – AGIP Division.
- Roveri, M., Manzi, V., Ricci Lucchi, F., Rogledi, S., 2003. Sedimentary and tectonic evolution of the Vena del Gesso Basin (Northern Apennines, Italy): implications for the onset of the Messinian salinity crisis. *Geological Society of America Bulletin* 115, 387–405.
- Roveri, M., Boscolo Gallo, A., Rossi, M., Gennari, R., Iaccarino, S.M., Lugli, S., Manzi, V., Negri, A., Rizzini, F., Taviani, M., 2005. The Adriatic foreland record of Messinian events (central Adriatic sea, Italy). *GeoActa*, 4, 139-157.
- Roveri, M., Lugli, S., Manzi, V., Gennari, R., Iaccarino, S. M., Grossi, F., Taviani, M., 2006. The record of Messinian events in the Northern Apennines foredeep basins. R.C.M.N.S. International Congress “The Messinian salinity crisis revisited II”, Parma 2006. Pre-congress field-trip. *Acta Naturalia de l’Ateneo Parmense*, 42-1, 47-123.
- Roveri, M., Bertini, A., Cosentino, D., Di Stefano, A., Gennari, R., Gliozzi, E., Grossi, F., Iaccarino, S.M., Lugli, S., Manzi, V., Taviani, M., 2008a. A high-resolution stratigraphic framework for the latest Messinian events in the Mediterranean area. *Stratigraphy* 5, 323–342.
- Roveri, M., Lugli, S., Manzi, V., Schreiber, B.C., 2008b. The Messinian Sicilian stratigraphy revisited: toward a new scenario for the Messinian salinity crisis. *Terra Nova* 20, 483–488.
- Roveri, M., Lugli, S., Manzi, V., Schreiber, B.C., 2008c. The Messinian salinity crisis: a sequence-stratigraphic approach. *GeoActa Special Publication* 1, 169–190.
- Roveri, M., Gennari, R., Lugli, S., Manzi, V., 2009. The Terminal Carbonate Complex: the record of sea-level changes during the Messinian salinity crisis. *GeoActa* 8, 57–71.
- Roveri, M., Flecker, R., Krijgsman, W., Lofi, J., Lugli, S., Manzi, V., Sierro, F.J., Bertini, A., Camerlenghi, A., De Lange, G., Govers, R., Hilgen, F.J., Hübscher, C., Meijer, P.Th., Stoica, M., 2014a. The Messinian Salinity Crisis: past and future of a great challenge for marine sciences. *Marine Geology* 349, 113–125.
- Roveri, M., Lugli, S., Manzi, V., Gennari, R., Schreiber, B.C., 2014b. High-resolution strontium isotope stratigraphy of the Messinian deep Mediterranean basins: implications for marginal to central basins correlation. *Marine Geology* 349, 113–125.
- Roveri, M., Manzi, V., Bergamasco, A., Falcieri, F.M., Gennari, R., Lugli, S., Schreiber, B.C., 2014c. Dense shelf water cascading and Messinian canyons: a new scenario for the Mediterranean salinity crisis. *Am. J. Sci.* 314, 751–784.

- Roveri, M., Gennari, R., Lugli, S., Manzi, V., Minelli, N., Reghizzi, M., Riva, A., Rossi, M. E., Schreiber, B. C., 2016. The Messinian salinity crisis: open problems and possible implications for Mediterranean petroleum systems. *Petroleum Geoscience* 22, 283-290.
- Ruggieri, G., 1967. The Miocene and later evolution of the Mediterranean Sea. In: Adams, C.G., Ager, A.V. (Eds.), *Aspects of Tethyan Biogeography*, 7. Systematics Association Publ., London, pp. 283–290.
- Ryan, W. B. F., 2009. Decoding the Mediterranean salinity crisis. *Sedimentology* 56, 95–136.
- Ryan, W. B. F., Cita, M. B., 1978. Nature and distribution of Messinian erosional surfaces - indicators of a several-kilometer-deep Mediterranean in the Miocene. *Marine Geology* 27, 193–230.
- Schildgen, T.F., Cosentino, D., Frijia, G., Castorina, F., Dudas, F.Ö., Iadanza, A., Sampalmieri, G., Cipollari, P., Caruso, A., Bowring, S.A., Strecker, M.R., 2014. Sea level and climate forcing of the Sr isotope composition of late Miocene Mediterranean marine basins. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 2964–2983.
- Schubert B.A., Lowenstein T., Timofeeff M.N., Parker M.A. 2009. How do prokaryotes survive in fluid inclusions in halite for 30 k.y.? *Geology* 37(12), pp. 1059-1062.
- Selli, R., 1954. Il Bacino del Metauro. *Giornale di Geologia* 24, 1–294.
- Shackleton, N.J., Hall, M.A., 1997. The Late Miocene stable isotope record, Site 926. In: Shackleton, N.J., Curry, W.B., Richter, C., Bralower, T.J. (Eds.), 1997. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, scientific results*, Vol. 154.
- Selli, R., 1960. Il Messiniano Mayer-Eymar 1867. Proposta di un neostatotipo. *Giornale di Geologia* 28, 1–33.
- Selli, R., 1973. An outline of the Italian Messinian. *Messinian events in the Mediterranean*. Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen-Amsterdam 150-171.
- Serrano, F. 1990. El Mioceno en el area de Nijar (Almeria, Espana). *Rev. Soc. Geol. Esp.*, 3, 65–76.
- Scafetta, N., 2010. Empirical evidence for a celestial origin of the climate oscillations and its implications: *Journal of Atmospheric and Solar–Terrestrial Physics*, v. 72, p. 951–970.
- Scafetta, N., 2012. A shared frequency set between the historical mid-latitude aurora records and the global surface temperature: *Journal of Atmospheric and Solar–Terrestrial Physics*, v. 74, p. 145–163.
- Schmalz, R.F., 1969. Deep-water evaporite deposition, a genetic model. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 53, 798–823.
- Schreiber, B. C., Hsü, K. J., 1980. Evaporites, in Hobson, G.D., (Ed.), *Developments in Petroleum Geology: Applied Science Publishers*, London, v. 2, p. 87–138.
- Schreiber, B.C., 1986. Arid shorelines and evaporites. In: Reading, H.G. (Ed.), *Sedimentary Environments and Facies*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 189–228.
- Schreiber, B.C., Lugli, S., Babel, M. 2007 (Eds.), *Evaporites through Space and Time*. Geological Society, London, Special Publications, 285, pp. 37–52.

- Shearman, D., Orti Cabo, F., 1976. Upper Miocene gypsum: San Miguel de Salinas, SE Spain. *Memorie della Società Geologica Italiana* 16, 327–339.
- Sierro, F.J., Flores, J.A., Zamarreño, I., Vazquez, A., Utrilla, R., Frances, G., Hilgen, F.J., Krijgsman, W., 1999. Messinian pre-evaporite sapropels and precession-induced oscillations in western Mediterranean climate. *Marine Geology* 153, 137–146.
- Sierro, F.J., Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Flores, J.A., 2001. The Abad composite (SE Spain): a Mediterranean reference section for the Messinian and the Astronomical Polarity Time Scale (APTS). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 168, 143–172.
- Sierro, F.J., Flores, J.A., Francés, G., Vazquez, A., Utrilla, R., Zamarreño, I., Erlenkeuser, H., Barcena, M.A., 2003. Orbitally controlled oscillations in planktic communities and cyclic changes in western Mediterranean hydrography during the Messinian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 190, 289–316.
- Sonnenfeld, P., 1984. *Brines and Evaporites*. Academic Press, Orlando, FL.
- Soria, J.M., Alfaro, P., Fernández, J., Viseras, C., 2001. Quantitative subsidence/uplift analysis of the Bajo Segura Basin (eastern Betic Cordillera, Spain): tectonic control on the stratigraphic architecture. *Sedim. Geol.* 140, 271–289.
- Soria, J.M., Caracuel, J.E., Corbi, H., Dinares-Turell, J., Lancis, C., Tent-Manclus, J., Yebenes, A., 2008. The Bajo Segura Basin (SE Spain): implications for the Messinian Salinity Crisis in the Mediterranean margins. *Stratigraphy* 5, 259–265.
- Sprovieri, M., Bonanno, A., Barbieri, M., Bellanca, A., Neri, R., Patti, B., Mazzola, S., 2004. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation in Tortonian Mediterranean sediments: a record of Milankovitch cyclicity. In: D'Argenio, B., Fisher, A.G., Premoli Silva, I., Weissert, H., Ferreri, V., (Eds.), *Cyclostratigraphy: approaches and case histories*. SEPM special publication 81, 17–26.
- Steiger, R.H., Jäger, E., 1977. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 36, 359–362.
- Stein, M., Starinsky, A., Katz, A., Goldstein, S. L., Machulus, M., Schramm, A., 1997. Strontium isotopic, chemical and sedimentological evidence for the evolution of Lake Lisan and the Dead Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3975–3992.
- Steinberg, J., Gvirtzman, Z., Folkman, Y., Garfunkel, Z., 2011. Origin and nature of the rapid late Tertiary filling of the Levant basin: *Geology*, v. 39, p. 355–358.
- Steinert, P., Wissing, J. B., Wagner, K. G., 1994. Manganese-stimulated phosphatidylinositol 4-kinase from *Dunaliella parva*: purification and characterization. *Plant Science* 101, 105–114.
- Sturani, C., 1976. Messinian facies in the Piedmont Basin. *Memorie della Società Geologica Italiana* 16, 11–25.
- Thermo Electron Corporation, 2003. Finnigan™ Neptune Hardware Manual – revision A 116 3110. Product Marketing, Thermo Electron Corporation, Bremen, Germany.

- Tibor, G., Ben-Avraham, Z., Steckler, M., Fligelman, H., 1992. Late Tertiary subsidence history of the Southern Levant Margin, Eastern Mediterranean Sea, and its implications to the understanding of the Messinian event. *J. Geophys. Res.* 97, 17593–17614.
- Topper, R.P.M., Flecker, R., Meijer, P. Th., Wortel, M.J.R., 2011. A box model of the Late Miocene Mediterranean Sea: implications from combined $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and salinity data. *Paleoceanography* 26, PA3223.
- Topper, R.P.M., Meijer, P. Th., 2013. A modelling perspective on spatial and temporal variations in Messinian evaporite deposits. *Marine Geology* 336, 44–60.
- Topper, R.P.M., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., Meijer, P. Th., 2014. Precessional control of Sr ratios in marginal basins during the Messinian salinity crisis? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15-5, 1926-1944.
- Vai, G. B., 1988. A field trip guide to the Romagna Apennines geology: the Lamone valley. In: De Giuli, C., Vai, G. B. (Eds), *Fossil Vertebrates in the Lamone Valley, Romagna Apennines, International Workshop Continental faunas at the Miocene/Pliocene Boundary*, pp. 7-37.
- Vai, G. B., 1997. Cyclostratigraphy estimate of the Messinian stage duration. In: Montanari, A., Odin, G. S., Coccioni, R., (eds). *Miocene stratigraphy: an integrated approach*. Elsevier Science, Amsterdam, 463-476.
- Vai, G.B., Ricci Lucchi, F., 1977. Algal crusts, autochthonous and clastic gypsum in a cannibalistic evaporite basin; a case history from the Messinian of Northern Apennine. *Sedimentology* 24, 211–244.
- Van Couvering, J. A., Castradori, D., Cita, M. B., Hilgen, F. J., Rio, D., 2000. The base of the Zanclean Stage and of the Pliocene Series. *Episodes*. 23, 179-186.
- Van de Poel, H. M., 1991. Messinian stratigraphy of the Nijar Basin (SE Spain) and the origin of its gypsum ghost limestones. *Geol. Mijnb.* 70, 215–234.
- Van der Laan, E., Snel, E., de Kaenel, E., Hilgen, F.J., Krijgsman, W., 2006. No major deglaciation across the Miocene–Pliocene boundary: integrated stratigraphy and astronomical tuning of the Loulja sections (Bou Regreg area, NW Morocco). *Paleoceanography* 21, PA3011.
- Van Dijk, J.P., Bello, M., Brancaleoni, G.P., Cantarella, G., Costa, V., Frixia, A., Golfetto, F., Merlini, S., Riva, M., Torricelli, S., Toscano, C., Zerilli, A., 2000. A regional structural model for the northern sector of the Calabrian Arc (southern Italy). *Tectonophysics* 324, 267–320.
- Veizer, J., 1989. Strontium isotopes in seawater through time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, 141-167.
- Völk, H. R. and Rondeel, H. E., 1964. Zur gliederung des Jungtertiärs im becken von Vera, Südostspanien. *Geologie en Mijnbouw* 43, 310-315.
- Vroon P. Z., Van der Wagt B., Koornneef J. M., Davies G. R., 2008. Problems in obtaining precise and accurate Sr isotope analysis from geological materials using laser ablation MC-ICPMS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 465-476.

Waight T., Baker J., Peate D., 2002. Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICPMS; techniques, observations and pitfalls. *International Journal of Mass Spectrometry*, 221, 229–244.

Wang, Z., Wu, D., Song, X., Chen, X., Nicholls, S., 2012. Sun–Moon gravitation-induced wave characteristics and climate variation: *Journal of Geophysical Research*, v. 117, p. D07102, doi: 10.1029/2011JD016967.

Warren, J.K., 2010. Evaporites through time: tectonic, climatic and eustatic controls in marine non-marine deposits. *Earth-Science Reviews* 98, 217–268.

Weijermars, R., Roep, T. B., Van Den Eeckhout, B., Postma, G., Kleverlaan, K., 1985. Uplift history of a Betic fold nappe inferred from Neogene-Quaternary sedimentation and tectonics (in the Sierra Alhamilla and Almeria, Sorbas and Tabernas basins of the Betic Cordilleras, SE Spain). *Geol. Mijnb.*, 64, 397–411.

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow D.A., 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Elsevier Oceanography Series, Amsterdam, 346 pp.

