



UNIVERSITÀ DI PARMA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

CICLO XXXV

**LA CRISI DI SALINITÀ DEL MESSINIANO NELLA
DEPRESSIONE PERI-ADRIATICA (ALBANIA)**

—

**PALEOIDROLOGIA DEL MEDITERRANEO DURANTE LA
DEPOSIZIONE DELLE EVAPORITI SOLFATICHE:
UN NUOVO APPROCCIO METODOLOGICO**

Coordinatore:

Chiar.mo Prof. Marco Roveri (Università di Parma)

Tutor:

Chiar.mo Prof. Marco Roveri (Università di Parma)

Co-tutors:

Chiar.mo Prof. Vinicio Manzi (Università di Parma)

Chiar.mo Prof. Stefano Lugli (Università di Modena e Reggio Emilia)

Dottorando:
Dr. Diego Bigi

Anni Accademici 2019/2020 – 2021/2022

ABSTRACT

The aim of this PhD project was to expand the knowledge on some still open issues of the Messinian salinity crisis (MSC), which is one of the most fascinating and debated topics within the scientific community. In particular, two main themes have been addressed in this PhD: A) the reconstruction of the salinity crisis in the Adriatic-Balkan area by evaluating the applicability of the most widely accepted models (3 stage model sensu CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a); B) investigation on the primary sulphate evaporites deposition with particular attention to paleosalinity conditions, widely debated in recent years.

Topic A: a multidisciplinary study was carried out including facies analysis, sedimentology, bio-magneto-stratigraphy and isotopic geochemistry of the sedimentary succession outcropping within the Peri-Adriatic Depression (PAD). The study was focused on the 3 main areas (Vlora, Kavaje, Durres; Albania) where the most complete MSC record is present. The main result was the recognition of three evolutionary stages within the Albanian Messinian successions similarly to what was described in the other Mediterranean areas. The MSC stage 1 (5.971 – 5.60 Ma) is recorded by an incomplete sulphate evaporites succession representing the Primary Lower Gypsum (PLG); Up to 6 cycles have been recognized in the Vlora area (PLG 4-9; c/o Guri i Cifutit), while in the Durres area only the basal cycles are present (PLG1-2). In the Kavaje area, an integrated stratigraphy study (biostratigraphy, magnetostratigraphy, rock magnetic analysis) has allowed to identify the onset of the MSC (5.971 Ma, Manzi et al., 2013) at the base of an evaporite-free euxinic shales without any biological content, which constitute a PLG time-equivalent record.

The stage 1 deposits are truncated on top by the Messinian erosional surface (MES). In the Vlora area the MES is sealed by Pliocene sediments, while in Kavaje and Durazzo areas the MSC stage 2 (5.60 – 5.55 Ma) and 3 (5.55 – 5.33 Ma) deposits are present. In the Kavaje area, an euxinic shales unit is capped by a composite evaporitic unit made up by PLG olistoliths and clastic gypsum, referable to the MSC stage 2 Resedimented Lower Gypsum (RLG) passing laterally in the subsurface data to a saline body. The succession ends with a thick terrigenous unit which, according to previous studies, should include the Lago-Mare deposits (MSC stage 3), which was not recognized by the biostratigraphic analyses. Compared to Kavaje, in the Durres area there is a much thinner interval of clastic gypsum followed by a thick terrigenous succession of stage 3 showing a cyclic stacking pattern similar to that of the Apennine foreland basin. This succession ends with the Miocene/Pliocene boundary.

Onshore data have been used to calibrate the Albanian offshore succession. Then, through the revision of the subsurface data related to the Italian offshore (VIDEPI Project), a correlation between the Dinaric and Apennine foreland basins was achieved.

Topic B: a palaeosalinity study was conducted on the Messinian gypsums through the analysis of fluid inclusions (FIs) from several Mediterranean locations in order to verify recent hypotheses (Natalicchio et al., 2014, Evans et al., 2015; Costanzo et al., 2019; Grothe et al., 2020; Aloisi et al., 2022) which predict a Messinian gypsum precipitation occurred from very low salinity (from 1.8 to 78.2 ‰), well below that expected from normal marine precipitation. The use of a new microthermometry approach has allowed (for the first time) to document two populations of fluid inclusions based on an indicative size threshold (around 720 μm^2) characterized by different salinity (Wt% NaCl equivalent): i) the FIs smaller than the threshold size showed a wide salinity range

including values falling within the gypsum precipitation field from seawater (GPF; 110 and 270 ‰); ii) the larger FIs, on the other hand, showed salinities always lower than 110‰. The lower salinity of the larger inclusions can be interpreted as the result of crack and seal processes which, due to mechanical stresses, allowed the introduction of low-salinity secondary fluids. The primary brine, with marine signature, has been preserved only in the smallest FIs that have not been affected by this process. A preliminary mass spectrometry study (LA-ICP-MS), carried out in collaboration with the Binghamton University, seems to highlight chemical composition differences between the two FIs populations. Although encouraging, these results must be considered with caution because LA-ICP-MS on gypsum FIs is still an experimental application.

RIASSUNTO

Scopo di questo progetto di dottorato è stato l'ampliamento delle conoscenze su alcuni temi ancora aperti della crisi di salinità del Messiniano (*Messinian salinity crisis* – MSC), l'evento che nel recente passato geologico ha portato il Mar Mediterraneo ad un profondo sconvolgimento ambientale, costituendo uno dei temi più affascinanti e maggiormente dibattuti all'interno della comunità scientifica. In particolare, in questo dottorato sono stati affrontati due temi principali che hanno portato ad una strutturazione dell'elaborato in due parti: **Parte A** - ricostruzione della crisi di salinità nell'area adriatico-balcanica valutando l'applicabilità dei modelli più largamente accettati (*3 stage model* sensu CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a) anche a quest'area finora poco studiata; **Parte B** - ampliamento delle conoscenze sulla deposizione delle evaporiti solfatiche primarie, con particolare attenzione alle condizioni di paleosalinità, oggetto molto dibattuto negli anni recenti.

Relativamente al primo tema è stato svolto uno studio multidisciplinare, comprendente analisi di facies, sedimentologia, bio-magneto-stratigrafia, geochimica isotopica, della successione sedimentaria affiorante all'interno della depressione peri-adriatica (*Peri-Adriatic Depression* – PAD) concentrandosi sulle 3 aree principali (Valona, Kavaje, Durazzo; Albania) in cui è presente il record più completo della MSC. Il principale risultato è stato il riconoscimento di tre stadi evolutivi all'interno delle successioni messiniane albanesi in analogia con quanto descritto nell'areale Mediterraneo. Il primo stadio (5.971 – 5.60 Ma) è registrato da una successione *in situ*, ma incompleta, di evaporiti solfatiche riferibili ai Gessi Primari Inferiori (*Primary Lower Gypsum*; PLG); nell'area di Valona sono stati riconosciuti fino a 6 cicli (PLG 4-9; c/o Guri i Gifutit), mentre nell'area di Durazzo sono stati riconosciuti esclusivamente i cicli basali (PLG1-2). Nell'area di Kavaje, lo studio di stratigrafia integrata (biostratigrafia, magnetostratigrafia, caratterizzazione della mineralogia magnetica) ha permesso di identificare l'*onset* della crisi di salinità (5.971 Ma, Manzi et al., 2013) alla base di un livello di peliti euxiniche completamente sterile e privo di evaporiti che costituisce una registrazione parziale del primo stadio della crisi.

I depositi del primo stadio sono troncati al tetto dalla superficie erosiva intramessiniana (*Messinian Erosional Surface* – MES). Al di sopra di questa superficie sono presenti successioni diverse per le tre aree. A Valona la MES è sigillata da una successione pliocenica, mentre a Kavaje e a Durazzo sono registrati anche il secondo stadio (5.60 – 5.55 Ma) e il terzo stadio (5.55 – 5.33 Ma) della crisi. A Kavaje, al di sopra delle peliti euxiniche troncate dalla MES, è presente un'unità composita, contenente blocchi non *in situ* di PLG e gessi clastici, riferibile all'unità dei Gessi Inferiori Risedimentati (*Resedimented Lower Gypsum*; RLG), depositatasi nel secondo stadio. Nel sottosuolo questi depositi passano lateralmente a corpi salini. La successione termina con una spessa unità terrigena che, secondo studi precedenti, dovrebbe includere l'evento Lago-Mare del terzo stadio della crisi, che non è stato riconosciuto dalle analisi biostratigrafiche. Rispetto a Kavaje, nell'area di Durazzo è presente un intervallo di gessi clastici molto più sottile seguito da una spessa successione terrigena, almeno in parte riferibile al Lago Mare, al tetto della quale è riconoscibile il passaggio al Pliocene, caratterizzato da un'organizzazione ed una ciclicità paragonabili a quelle riconosciute nell'avanfossa appenninica.

I risultati ottenuti sulla successione *onshore* sono stati utilizzati per tarare la successione presente nell'*offshore* albanese e attraverso la revisione dei dati di sottosuolo relativi all'*offshore* italiano (Progetto VIDEPI) è stata realizzata una correlazione tra avanfossa dinarica e appenninica.

Relativamente al secondo tema è stato condotto uno studio di paleosalinità sui gessi messiniani, mediante l'analisi di inclusioni fluide (IF) all'interno di cristalli di selenite di varie località del Mediterraneo allo scopo di verificare le varie ipotesi recenti (Natalicchio et al., 2014, Evans et al., 2015; Costanzo et al., 2019; Grothe et al., 2020; Aloisi et al., 2022), che prevedono che la precipitazione dei gessi messiniani sia avvenuta a partire da acque a salinità molto bassa (da 1.8 a 78.2 ‰), quindi con valori molto inferiori a quelli attesi da normale evaporazione di acqua di mare. L'impiego di un nuovo approccio di microtermometria ha permesso, per la prima volta, di documentare due popolazioni di inclusioni fluide in base ad una soglia dimensionale indicativa (circa 720 μm^2) caratterizzate da salinità totale (peso percentuale di NaCl equivalenti) differente: i) le IF di dimensioni inferiori al valore soglia hanno mostrato un ampio range di salinità comprendente valori che ricadono all'interno del campo di precipitazione del gesso da acqua marina (110 e 270 ‰); ii) le IF di dimensioni maggiori hanno invece mostrato valori di salinità sempre inferiori a 110‰. La minore salinità delle inclusioni più grandi è interpretabile come il risultato di processi di *crack and seal* che, ad opera di sollecitazioni meccaniche, hanno prodotto il distacco e la successiva sigillatura dei piani di sfaldatura perfetta (010) dei cristalli, consentendo l'inserimento di fluidi secondari (diagenetici), i quali hanno modificato il fluido originale. La salamoia primaria, con *signature* marina, è stata preservata solo dalle IF più piccole che non sono state interessate da questo processo. Uno studio preliminare di spettrometria di massa (LA-ICP-MS), effettuato in collaborazione con l'università di Binghamton, sembra evidenziare differenze di composizione chimica tra le due popolazioni di IF. Pur essendo incoraggianti, i risultati ottenuti devono essere considerati con cautela in quanto l'applicabilità di questa tecnica al gesso è in fase sperimentale.

Indice

1. INTRODUZIONE	1
1.1. La crisi di salinità del Messiniano	2
1.1.1. Modelli evolutivi della MSC.....	2
1.1.2. Inquadramento stratigrafico della MSC.....	7
1.1.3. Superfici stratigrafiche della crisi di salinità.....	13
1.1.4. Evoluzione idrologica del Mediterraneo durante la crisi di salinità.....	14
1.2. Scopo del progetto di dottorato	17
PARTE A - LA MSC NELL'ADRIATICO MERIDIONALE	19
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO DELL'AREA ALBANESE	19
2.1. Il bacino sud-Adriatico e la catena orogenetica delle Albanidi	19
2.2. La successione neogenica della depressione peri-adriatica.....	21
2.3. La crisi di salinità del Messiniano nella Depressione peri-adriatica (<i>peri-Adriatic Depression</i> – PAD)	25
2.3.1. Studi precedenti.....	25
2.3.2. La successione messiniana nella depressione peri-adriatica.....	25
2.4. Aree di studio.....	28
3. RISULTATI	30
3.1. <i>L'onset</i> della crisi di salinità nella Depressione peri-adriatica	30
3.1.1. La sezione di Rubjëke (Durazzo).....	30
3.1.2. La sezione di Currilla (Durazzo).....	31
3.1.3. L'area di Kavaje	33
3.2. Caratterizzazione delle evaporiti messiniane nella Depressione peri-adriatica	45
3.2.1. La sezione di Rubjëke (area di Durazzo).....	45
3.2.2. Le sezioni dell'area di Valona.....	46
3.2.3. Le sezioni dell'area di Kavaje	50
3.2.4. La sezione di Currilla (area di Durazzo)	54
3.3. La successione post-evaporitica e il passaggio al Pliocene	56
3.3.1. La sezione <i>Guri i Cifutit</i> (area di Valona).....	56

3.3.2. L'area di Kavaje	58
3.3.3. La sezione di Currilla (area di Durazzo)	60
4. DISCUSSIONE.....	64
4.1. L'onset della crisi di salinità.....	64
4.1.1. La sezione di Rubjekë (Durazzo).....	64
4.1.2. La sezione di Kavaje (S3).....	64
4.2. Le evaporiti messiniane nella depressione peri-adriatica.....	68
4.2.1. La sezione di Currilla (area di Durazzo)	68
4.2.2. La sezione di Guri i Cifutit (Valona).....	68
4.2.3. Le sezioni di Kavaje.....	69
4.3. Il terzo stadio della crisi: fase Lago-Mare	72
4.3.1. Le aree di Valona e di Kavaje	72
4.3.2. Sezione di Currilla (Durazzo)	73
5. DISTRIBUZIONE DELLE EVAPORITI MESSINIANE NEL BACINO ADRIATICO	77
5.2. Evaporiti messiniane in avanfossa e avampaese appenninico	77
5.4. Risultati.....	78
5.5. Discussione.....	79
6. CONCLUSIONI.....	82
PARTE B - LE CONDIZIONI IDROLOGICHE DEL MEDITERRANEO DURANTE LA	
DEPOSIZIONE DELLE EVAPORITI: STUDIO DELLE INCLUSIONI FLUIDE	84
7. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E CAMPIONAMENTO	84
8. METODI.....	85
8.1. Microtermometria	85
8.2. Analisi chimiche con spettrometria di massa (LA-ICP-MS).....	86
9. RISULTATI.....	87
9.1. Rapporto isotopico dello stronzio	87
9.2. Petrografia delle Inclusioni Fluide.....	87
9.3. Microtermometria	89
9.4. Analisi chimica (LA-ICP-MS)	92

10. DISCUSSIONE.....	94
10.1. Implicazioni su $\delta^{18}\text{O}$ e δD dell'acqua di cristallizzazione.....	97
11. CONCLUSIONI.....	99
RINGRAZIAMENTI.....	100
BIBLIOGRAFIA.....	101
APPENDICI	118
Appendice A -Materiali e metodi	118
Analisi biostratigrafiche.....	119
Determinazione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	119
Magnetostratigrafia e caratterizzazione della mineralogia magnetica.....	119
Caratterizzazione della mineralogia magnetica	123
<i>Interpretazione dati di sottosuolo</i>	129
<i>Studio delle inclusioni fluide</i>	134
Appendice B - Grafici e tabelle.....	140
Geochimica isotopica dello Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).....	140
Sezioni sottili.....	140
Biostratigrafia.....	142
Magnetostratigrafia	144
Microtermometria	146
Analisi chimiche delle inclusioni fluide	158

1. INTRODUZIONE

La crisi di salinità del Messiniano (*Messinian salinity crisis* - MSC) è un evento geologico complesso che alla fine del Miocene condusse progressivamente il Mediterraneo verso una profonda crisi idrologica ed ecologica, trasformandolo, a partire da circa 6 milioni di anni fa, in un enorme bacino evaporitico (Fig. 1). All'interno dell'areale peri-Mediterraneo, la MSC è registrata dall'accumulo di ingenti volumi (oltre 1 milione di km³) di rocce evaporitiche (gesso, salgemma e sali altamente solubili) in un lasso di tempo molto breve (640 ka) in acque sia basse sia profonde (Krijgsman et al., 1999a; Hilgen et al., 2007; Manzi et al. 2005, 2007, 2009, 2011, 2012, 2016a, b; Lugli, 1999; Lugli et al., 2010, 2013; Roveri et al., 2008a, b, c, 2009, 2014a, 2016, 2019).

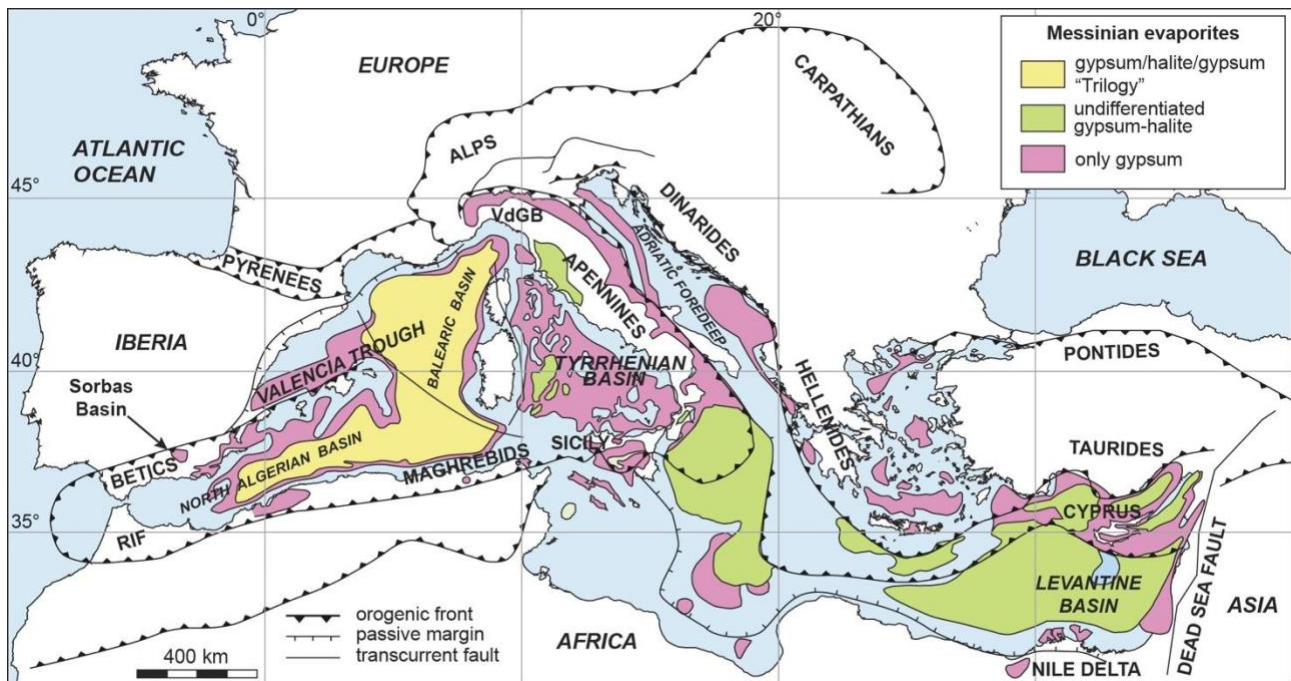


Figura 1 - Distribuzione delle evaporiti messiniane (modificato da Rouchy and Caruso (2006) e Manzi et al. (2012)).

Le più recenti ricostruzioni stratigrafiche (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a; Manzi et al., 2021) suddividono la crisi di salinità in tre stadi evolutivi principali, caratterizzati dalla deposizione di unità evaporitiche differenti (Fig. 1):

- 1° stadio (5.97 – 5.60 Ma): deposizione dei gessi primari inferiori (*Primary Lower Gypsum*, PLG) all'interno di bacini marginali e di peliti euxiniche sterili (*Foraminifer barren interval*, FBI) in contesti bacinali profondi;
- 2° stadio (5.60 – 5.55 Ma): erosione dei PLG dai contesti marginali e loro risedimentazione clastica nei contesti profondi in concomitanza con la deposizione di facies primarie cumulitiche di sale 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 terrigeni corrispondenti all'intervallo Lago Mare (LM), caratterizzato da peculiari faune iposaline.

Queste unità, oltre a presentare evidenti differenze in merito a litologia, associazione di facies e contenuto biologico, sono anche contrassegnate da una propria firma isotopica di ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (Fig. 1)

legata al progressivo isolamento del Mediterraneo dall'oceano globale (Roveri et al., 2014b), la quale permette di distinguere chiaramente i depositi del terzo stadio.

Sebbene la MSC sia da decenni oggetto di interesse della comunità scientifica, non tutti i suoi aspetti trovano un'interpretazione univoca. Le principali problematiche, ancora oggi oggetto di dibattito, sono legate soprattutto alla correlazione stratigrafica tra i depositi dei contesti *onshore* e *offshore* e alla loro corretta calibrazione cronostratigrafica dal momento che le successioni risultano fisicamente disconnesse (Roveri et al., 2014b).

1.1. La crisi di salinità del Messiniano

I primi studi sulle successioni *onshore* (Selli, 1954) dimostrarono lo sviluppo coevo di condizioni iperaline in tutto l'areale mediterraneo alla fine del Miocene (Ogniben, 1957; Selli, 1960; Ruggieri, 1967), portando così alla nascita del concetto di crisi di salinità del Messiniano. Tuttavia, le pionieristiche campagne di geologia marina, effettuate soprattutto a partire dagli anni '70 del secolo scorso, rivelarono la reale portata degli sconvolgimenti ambientali legati a questo evento. L'interpretazione dei dati sismici acquisiti nel Mediterraneo occidentale consentì l'individuazione di i) corpi salini spessi fino a 2 km, ii) profonde erosioni ai margini del bacino e iii) una trilogia di unità sismiche nelle regioni più profonde. Durante la campagna DSDP (*Deep Sea Drilling Project*) Leg 13 (Hsü, 1972, 1973; Hsü et al., 1973,b) diversi carotaggi continui raggiunsero la porzione superficiale di queste unità confermandone la natura evaporitica e l'età messiniana. A seguito di questa conferma, la sfida della comunità scientifica fu quella di mettere in relazione le successioni *onshore* e *offshore* della MSC attraverso un singolo modello unificato.

1.1.1. Modelli evolutivi della MSC

Tre sono i modelli proposti per spiegare l'accumulo delle evaporiti nel Mediterraneo (Fig. 2) durante la crisi di salinità del Messiniano.

1) Shallow water - deep basin model (SWDB; Hsü et al., 1973a, b; Fig. 2a)

Il modello prevedeva un Mediterraneo già profondo caratterizzato da un bilancio idrico estremamente negativo, a causa della chiusura dello stretto di Gibilterra, che avrebbe subito i) un abbassamento del livello marino fino al quasi totale disseccamento, ii) la deposizione di evaporiti nelle porzioni più profonde, iii) una generalizzata fase di esposizione ed erosione sub-area testimoniata dalla superficie erosiva intramessiniana (*Messinian erosional surface* – MES). La precipitazione evaporitica avvenne piccoli in bacini poco profondi (*playa* e *sabkha*) non connessi tra loro. In una seconda fase, questi bacini svilupparono condizioni ipoaline (stadio Lago-Mare) a seguito di afflussi idrici provenienti dalla Paratetide. Una catastrofica inondazione (*Zanclean flood*), dovuta all'improvvisa riapertura dello stretto di Gibilterra, fu responsabile del riempimento del Mediterraneo con acque di provenienza atlantica. Nonostante numerose evidenze stratigrafiche e paleoambientali contrastanti, questo modello ha tuttora molti sostenitori. Clauzon et al. (1996, 2005; Fig. 2a) ha infatti riproposto lo scenario di un Mediterraneo completamente disseccato, successivamente supportato e aggiornato da numerosi recenti studi (Bache et al., 2012; Do Couto et al., 2014; Popescu et al., 2015; Pellen et al. 2017; Popescu et al., 2022).

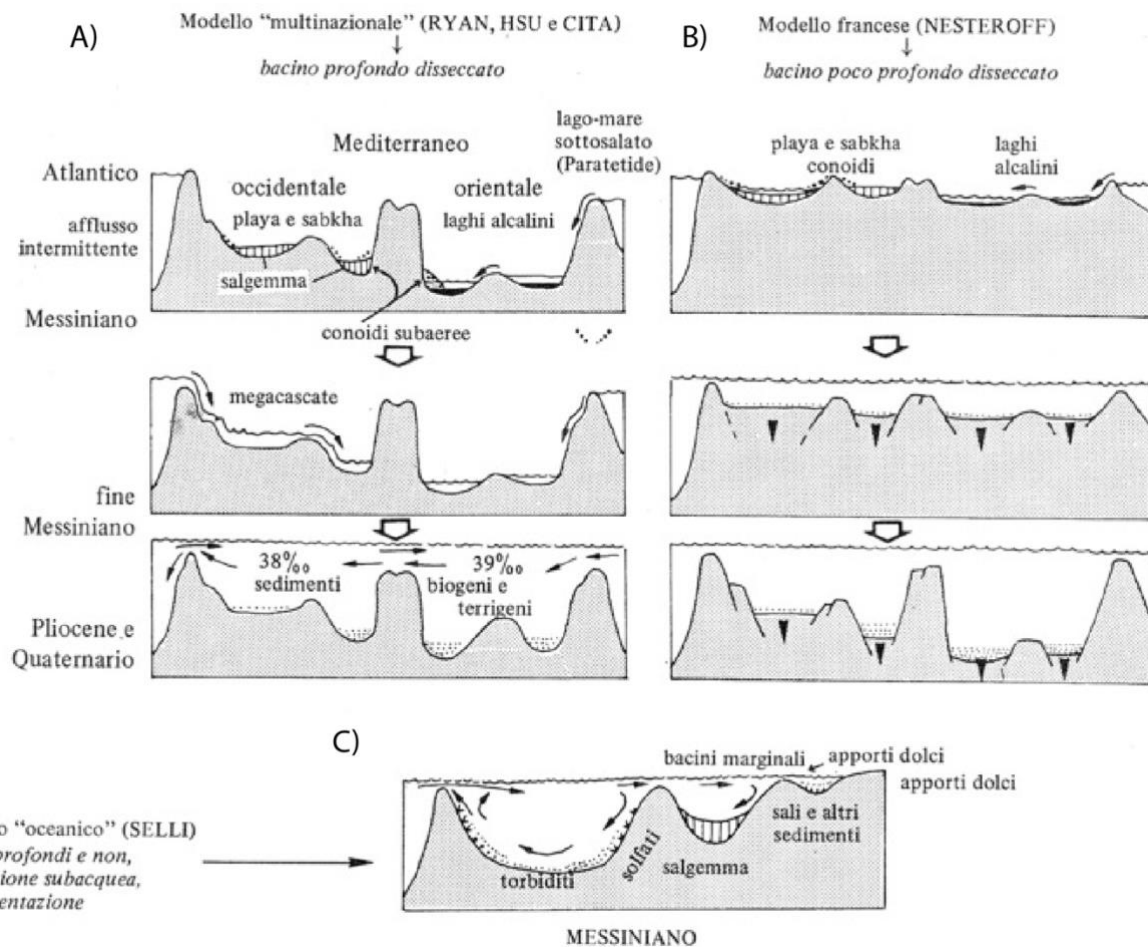


Figura 2 – I tre modelli secondo i quali sarebbe avvenuta la precipitazione evaporitica durante la crisi di salinità.

2) Shallow water – shallow basin model (SWSB; Nesteroff, 1973; Fig. 2b)

Il modello prevedeva un Mediterraneo inizialmente poco profondo (200-500 m) e l'interruzione degli scambi idrici con l'Atlantico in conseguenza alla chiusura dello stretto di Gibilterra. La evaporiti si accumularono in bacini isolati poco profondi che, in seguito ad una rapida subsidenza tettonica, si sarebbero successivamente approfonditi e riempiti da acque atlantiche. Questo modello venne completamente abbandonato in quanto confutato dal ritrovamento di sedimenti di mare profondo al di sotto, all'interno e al di sopra delle unità evaporitiche bacinali (Hsü et al., 1973a,b; Ryan, 1976).

3) Deep water – deep basin model (DWDB; Selli, 1973; Fig. 2c)

Anche in questo modello, ispirato a quello di Schmalz (1969), la riduzione degli scambi con l'Atlantico rimane il fattore scatenante, ma il Mediterraneo, caratterizzato da una fisiografia paragonabile a quella attuale, rimaneva completamente riempito d'acqua durante tutta la crisi.

In queste condizioni la formazione dei depositi salini in contesti profondi sarebbe avvenuta ad opera di salamoie soprassature generatesi per evaporazione in acque superficiali e successivamente scese verso il fondo per differenza di densità. Non prevedendo esposizione subaerea dei margini del bacino o drammatiche riduzioni della batimetria, questo modello non venne ritenuto idoneo a spiegare l'accumulo di evaporiti di ambienti supratidali nei contesti profondi del Mediterraneo.

Lo scenario di un Mediterraneo quasi completamente disseccato, trasformato in un deserto salato (modello SWDB), è stato considerato per decenni l'unico in grado di unire tutti i pezzi del puzzle Messiniano diventando in tal modo il paradigma della crisi di salinità. In tempi recenti furono messe in discussione alcune assunzioni del paradigma come la natura *shallow* delle evaporiti bacinali (Hardie e Lowenstein, 2004). Successivamente, la revisione e reinterpretazione delle facies evaporitiche profonde campionate durante le campagne oceanografiche DSDP e ODP ha escluso la presenza di esposizione subaerea e la deposizione in condizioni superficiali (Roveri et al., 2014c; Lugli et al., 2015) evidenziando la natura prevalentemente clastica delle evaporiti profonde. Il ritrovamento di evaporiti clastiche nei *canyon* sottomarini del bacino levantino (Lugli et al., 2013) suggerirono una genesi subacquea per queste forme erosive e la presenza di un corpo idrico profondo anche durante l'acme della crisi. Com'è stato dimostrato in molte aree del Mediterraneo (Manzi et al., 2005; 2012; 2016; 2021; Roveri et al., 2003; 2014), le evaporiti clastiche deriverebbero dallo smantellamento dei gessi primari precedentemente depositatisi nei bacini marginali e dal loro conseguente trasporto in bacino mediante flussi gravitativi a carattere erosivo che potrebbero essere i principali responsabili della formazione dei *canyon*. Un ruolo analogo potrebbe essere stato svolto da correnti di densità legate al fenomeno di cascading di salamoie evaporitiche ad alta densità (Roveri et al., 2014c). Questa interpretazione (*Deep water non-desiccated scenario*, Roveri et al., 2014b, 2016) prevede un Mediterraneo profondo (Fig. 3).

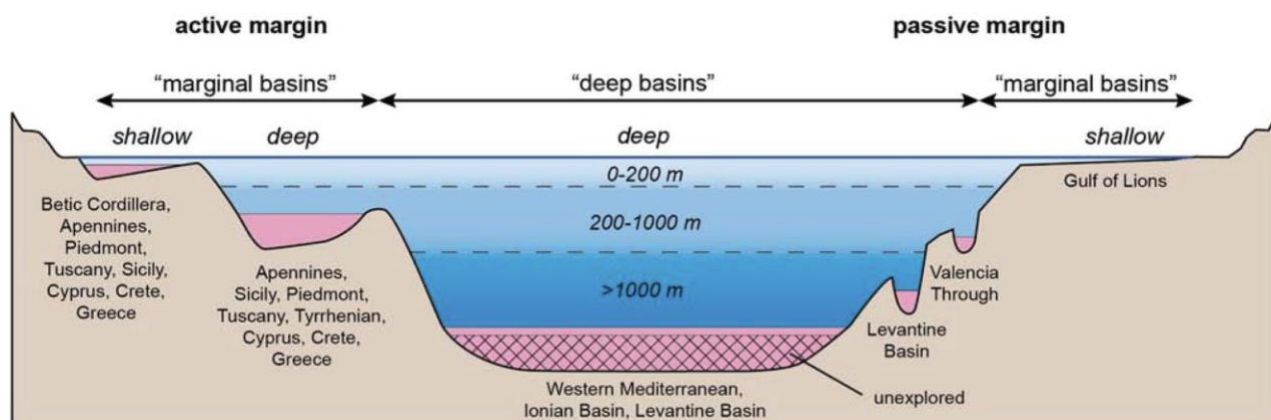


Figura 3 - Modello concettuale raffigurante i contesti deposizionali nel Mediterraneo durante la crisi di salinità (da Roveri et al., 2014b).

Modelli cronostratigrafici della MSC

Nel corso degli anni si sono susseguiti numerosi tentativi per ricostruire la cronologia degli eventi che hanno caratterizzato la crisi di salinità indagando i rapporti stratigrafici delle unità ad essa legate. Il principale argomento di dibattito riguarda la tempistica con la quale è avvenuta la deposizione delle evaporiti portando all'elaborazione di molteplici modelli cronostratigrafici. L'ipotesi di una precipitazione evaporitica diacrona (Rouchy, 1982, Rouchy e Saint Martin, 1992) prevede la migrazione dei depocentri evaporitici da contesti marginali a profondi guidata dall'abbassamento del livello del mare e dal conseguente aumento della salinità. Una variante allo scenario diacrono che prevede che la migrazione dei depocentri evaporitici sia governata dalla tettonica (Butler et al., 1995; Fig. 4a) è basata sulla datazione magnetostratigrafica delle prime evaporiti a circa 6,88 Ma mentre i depositi più recenti si sarebbero formati intorno ai 6 Ma. Attraverso lo studio della successione sedimentaria della Cordigliera Betica, Riding et al. (1998; Fig. 4b) suggerirono che la precipitazione

evaporitica iniziata all'interno di bacini costieri, migrasse dapprima in contesti profondi a causa del disseccamento e che successivamente tornasse in contesti marginali a causa dell'aumento del livello marino alla fine della crisi.

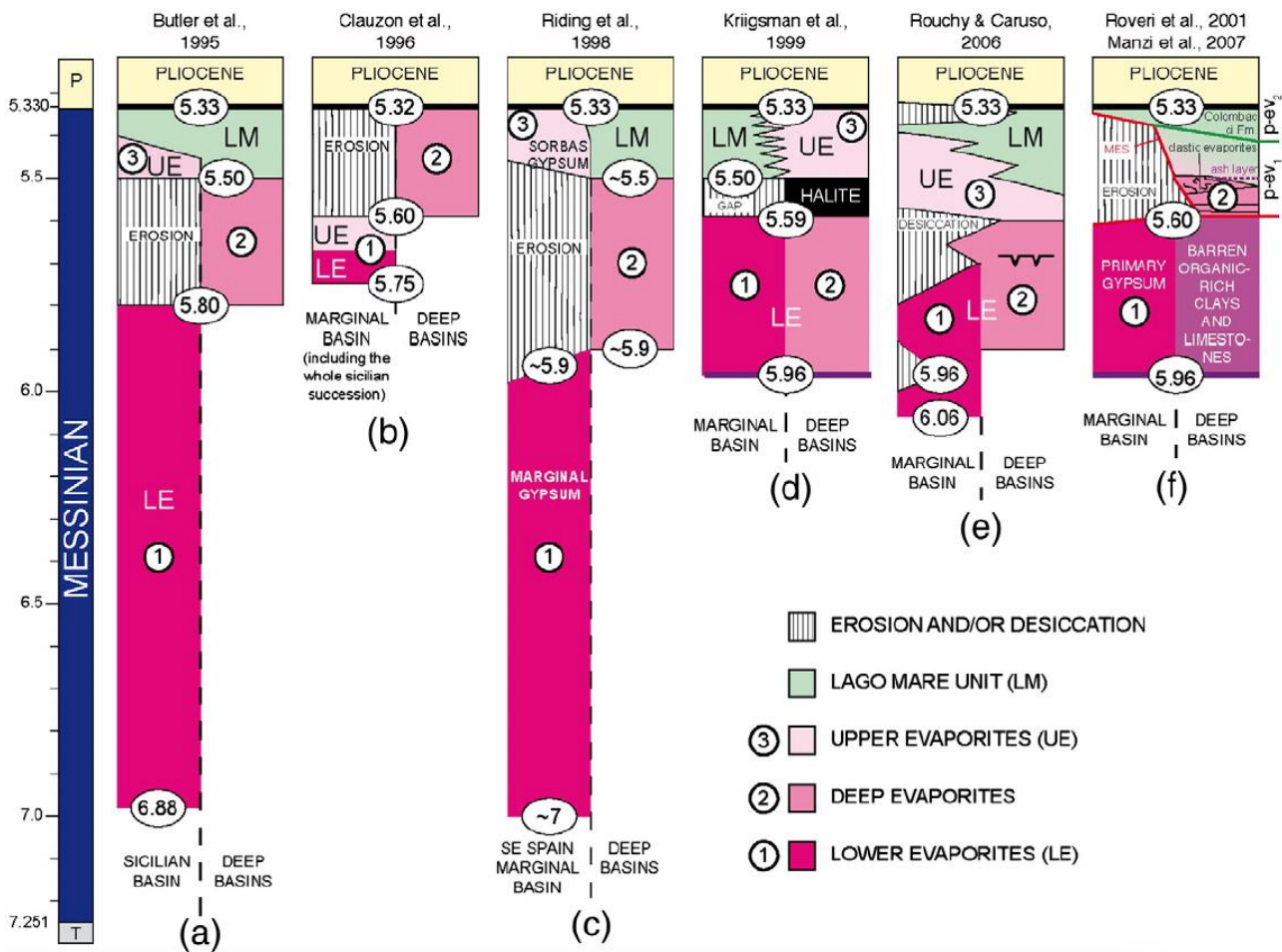


Figura 4 - Modelli cronostratigrafici della MSC (da Roveri et al., 2014a; modificato da Rouchy e Caruso, 2006 e Manzi et al., 2007).

A quel tempo, tuttavia, non fu possibile verificare l'applicabilità degli scenari a causa dell'assenza di affidabili vincoli cronologici. L'acquisizione di nuovi dati magnetostratigrafici consentì invece a Gautier et al. (1994) di suggerire uno sviluppo sincrono della crisi di salinità in Sicilia e in Andalusia limitandola alla magnetozona C3Ar o magnetozona di Gilbert, delineando quello che poi sarebbe diventato il modello di Clauzon et al. (1996; Fig. 4b). Tuttavia, non erano ancora disponibili elementi sufficienti per ottenere un maggior dettaglio sulla cronologia degli eventi. L'ipotesi diacrona fu messa in discussione a seguito dei progressi significativi legati alle ricerche stratigrafiche del limite Tortoniano-Messiniano che portarono alla realizzazione di una accurata taratura astronomica della successione del Messiniano inferiore (Hilgen et al., 1995). Lo studio delle successioni pre-evaporitiche nell'area Mediterranea (Hilgen e Krijgsman, 1999, Krijgsman et al., 1999a, 2002; 2004) evidenziò una marcata ciclicità climatica governata dalla variazione dei parametri orbitali terrestri e permise di ottenere una età pressoché identica ($5,96 \pm 0,2$ Ma) della base delle evaporiti nelle aree del Mediterraneo occidentale e orientale, dimostrando un *onset* approssimativamente sincrono (alla scala precessionale) della crisi di salinità. In tempi più recenti è stato tuttavia pubblicato un modello che ripropone la diacronicità dell'*onset* (Rouchy e Caruso, 2006; Fig. 4e) rivisitando lo scenario suggerito da Rouchy e Saint Martin (1992).

Le numerose voci del dibattito sono successivamente confluite nell'elaborazione di un modello che ha raggiunto la più larga condivisione all'interno della comunità scientifica, pubblicato nel 2008 dalla *Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la mer Méditerranée* (CIESM). L'ossatura di questo modello deriva dai lavori di Roveri et al. (2001) e Manzi et al. (2007), basati sull'integrazione di dati bio-magnetostratigrafici con elementi di stratigrafia fisica e analisi di facies relativi alle successioni *onshore* della Sicilia e dell'Appennino settentrionale (Fig. 4f). Il modello si ispira a quello a due fasi di Clauzon et al. (1996). Il fattore decisivo che ha permesso la sua costruzione è dato dal riconoscimento e dall'interpretazione delle facies evaporitiche, con particolare attenzione a quelle clastiche (Ricci Lucchi, 1973; Manzi et al., 2005; Lugli et al., 2010). Questo scenario presenta tre stadi evolutivi caratterizzati da peculiari unità evaporitiche, inizialmente chiamati 1, 2.1 e 2.2 nella prima versione (CIESM, 2008), ma successivamente modificati in 1, 2 e 3 (Roveri et al., 2009; Manzi et al. 2012, 2013), di cui il terzo stadio suddiviso a sua volta in 3.1 e 3.2 (Fig. 5). L'analogia con il modello di Clauzon et al. (1996, 2005) risiede nel prevedere che la precipitazione sia evaporitica avvenuta in contesti marginali poco profondi durante la prima fase della crisi (stadio 1; Fig. 5, 6). Al contrario, negli stadi 2 e 3, avviene la deposizione di facies evaporitiche che denotano contesti bacinali e/o condizioni idrologiche differenti (Flecker et al., 2002; Flecker ed Ellam, 2006; Topper et al., 2011; Roveri et al., 2014c; Fig. 5, 6), decretando uno scostamento significativo dal modello ispiratore.

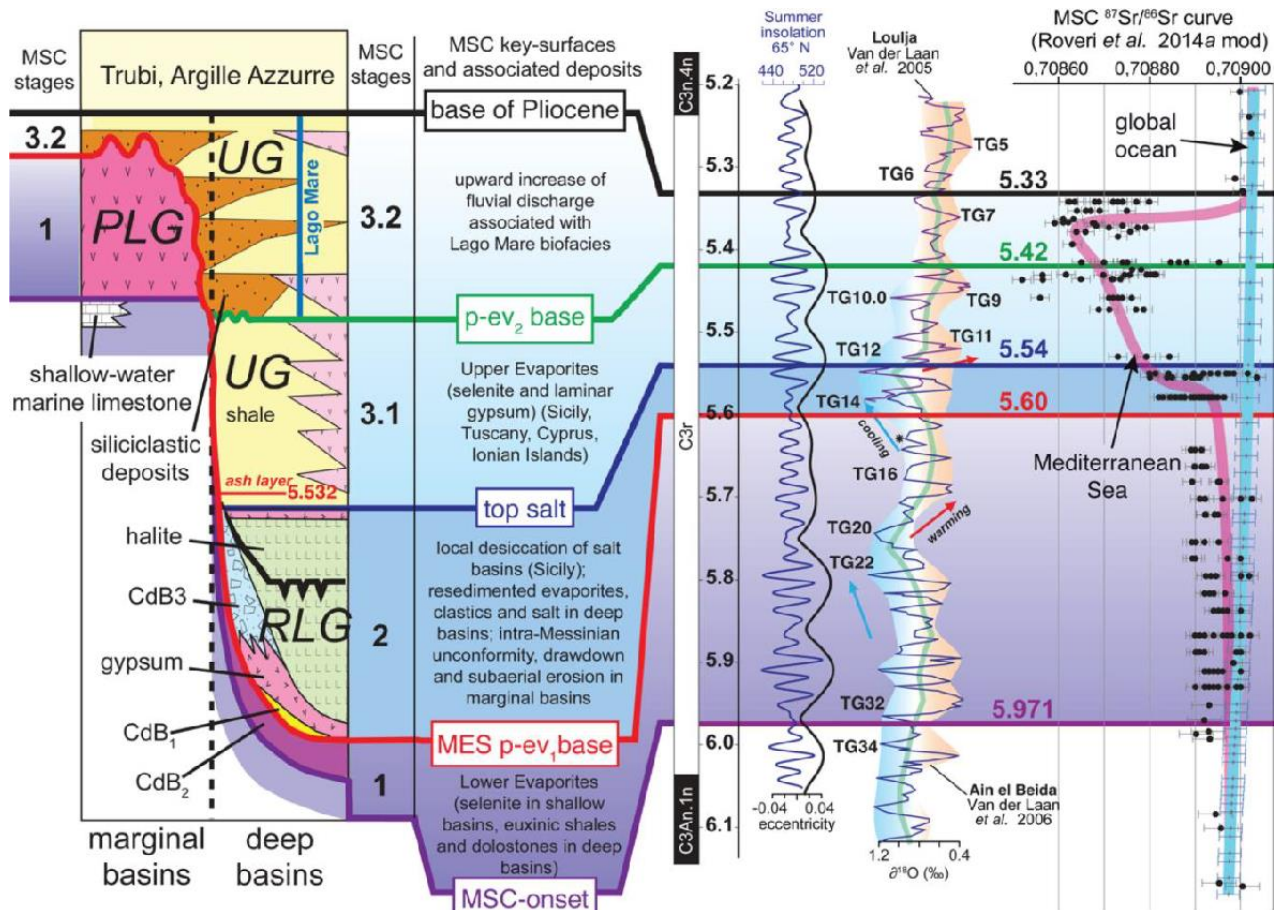


Figura 5 - Schema cronostratigrafico dell'intervallo Messiniano-superiore–Pliocene basale nel bacino del Mediterraneo. Le varie fasi della MSC sono correlate con le curve di insolazione e di evoluzione geochimica di $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (da Roveri et al., 2016).

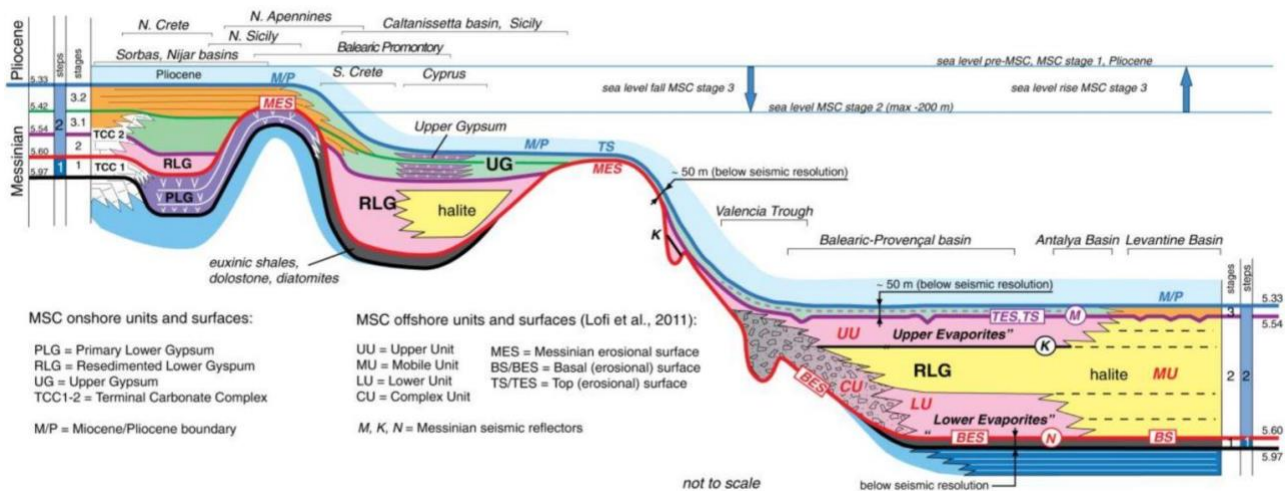


Figura 6 - Modello stratigrafico dei depositi profondi del bacino del Mediterraneo e la loro correlazione con le successioni affioranti nei bacini marginali (da Roveri et al., 2016).

1.1.2. Inquadramento stratigrafico della MSC

La successione pre-evaporitica e l'onset della crisi di salinità

L'onset della crisi di salinità del Messiniano è generalmente contraddistinto dalla deposizione di evaporiti all'interno di bacini marginali. Tuttavia, la precipitazione evaporitica nel Mediterraneo deriva dalla progressiva restrizione delle connessioni con l'oceano Atlantico (Sierro et al., 1999, 2001; Flecker e Ellam 2006; Flecker et al., 2002, 2015; Krijgsman et al., 1995, 1999b, 2004) e da un conseguente aumento della salinità (Roveri et al., 2014b). La tempistica degli eventi che precedono l'onset è prevalentemente controllata da forzanti climatico-orbitali, sebbene non sia da escludere che il progressivo isolamento del bacino sia legato a sollevamenti tettonici dell'area di Gibilterra (Duggen et al., 2003; Garcia-Castellanos e Villaseñor, 2011). La comparsa a 7.25 Ma della *Globorotalia conomiozea* (= *G. miotumida*), che marca il limite Tortoniano-Messiniano, sancisce un primo cambiamento ambientale nel Mediterraneo, ma la prima vera evidenza di limitazioni degli scambi Mediterraneo-Atlantico è posta a 7.15 Ma in coincidenza con una riduzione dell'ossigenazione delle acque profonde (Kouwenhoven et al., 1999, 2003; Seidenkrantz et al., 2000) registrato dalla deposizione ciclica di marne, diatomiti e sapropel sotto un forte controllo climatico (Formazione di Abad, Spagna meridionale; Sierro et al., 1999, 2001, Krijgsman et al., 2001; Formazione del Tripoli, Sicilia; Hilgen e Krijgsman 1999; Bellanca et al., 2001; Blanc-Valleron et al., 2002; Formazione Pakhna, Cipro; Krijgsman et al., 1999a, 2002; Manzi et al., 2016a; Metochia, Grecia; Krijgsman et al., 1999a). Attorno a 6.7 Ma, si è verificata una riduzione della biodiversità del plancton calcareo in risposta ad un probabile aumento della salinità delle acque superficiali (Sierro et al., 1999, 2003; Blanc-Valleron et al., 2002) associabile ad un incremento della stratificazione della colonna d'acqua (Kouwenhoven et al., 1999; Sierro et al., 1999; Blanc-Valleron et al., 2002; Sierro et al., 2003; Van Assen et al., 2006). Tra 6.3 e 5.97 Ma, appena prima dell'onset della MSC, avviene la precipitazione di carbonati autigeni di calcite, dolomite ed aragonite in concomitanza con un aumento della salinità delle acque superficiali, tale da causare la scomparsa dei foraminiferi planctonici durante i minimi di insolazione (Sierro et al., 1999; Bellanca et al., 2001; Blanc-Valleron et al., 2002; Sierro et al., 2003; Manzi et al., 2007).

L'evidente controllo climatico-orbitale esercitato sulla deposizione delle successioni pre-evaporitiche (Krijgsman et al., 1995, 2004; Hilgen e Krijgsman, 1999; Sierro et al., 2001) ha consentito la

compilazione di un quadro cronostratigrafico che ha datato l'onset della crisi a 5.96 ± 0.2 Ma (Krijgsman et al., 1999a). Più recentemente, grazie al robusto inquadramento cronostratigrafico messo a punto per l'unità dei Gessi Primari Inferiori (Lugli et al., 2010; vedi paragrafo successivo) è stato possibile datare con precisione l'onset a 5.971 Ma (Manzi et al., 2013). In particolare, la revisione della stratigrafia della sezione di Perales (bacino di Sorbas; Spagna) e la reinterpretazione dei dati paleomagnetici della sezione di Monticino (bacino della Vena del Gesso; Italia) ha permesso di collocare l'onset tre cicli precessionali al di sopra della base (6.035 Ma) della magnetozona di Gilbert (C3Ar), ovvero l'intervallo entro il quale si sviluppa tutta la crisi di salinità. Oltre al cambio di polarità magnetica, sono presenti bioeventi che riflettono lo stress ambientale che precede l'onset, come il cambio di avvolgimento della *Neogloboquadrina acostaensis* (da sinistro a destro), la distribuzione della *Turborotalita multiloba* e la totale scomparsa dei foraminiferi.

Stadio 1 (5.97 – 5.60 Ma): precipitazione delle evaporiti inferiori

In seguito a forzanti climatici e tettonici che limitarono le comunicazioni tra Atlantico e Mediterraneo, si verificò la deposizione dei Gessi Primari Inferiori (*Primary Lower Gypsum*, PLG) limitatamente ai contesti marginali poco profondi (Lugli et al., 2010), caratterizzati dalla ciclica (fino ad un massimo di 16 cicli) ripetizione di spessi (fino a 35 metri) banconi di selenite primaria separati da sottili livelli di peliti euxiniche; le successioni di PLG più complete e meglio preservate affiorano in Appennino settentrionale (bacino della Vena del Gesso), Spagna (bacino di Sorbas) e Sicilia (bacino di Caltanissetta). Il ciclo deposizionale ideale, definito dalla sovrapposizione di 6 litofacies (Fig. 7; Vai e Ricci Lucchi, 1977; Lugli et al., 2010), registra un progressivo aumento della salinità delle acque ed il successivo ritorno a condizioni sottosature.

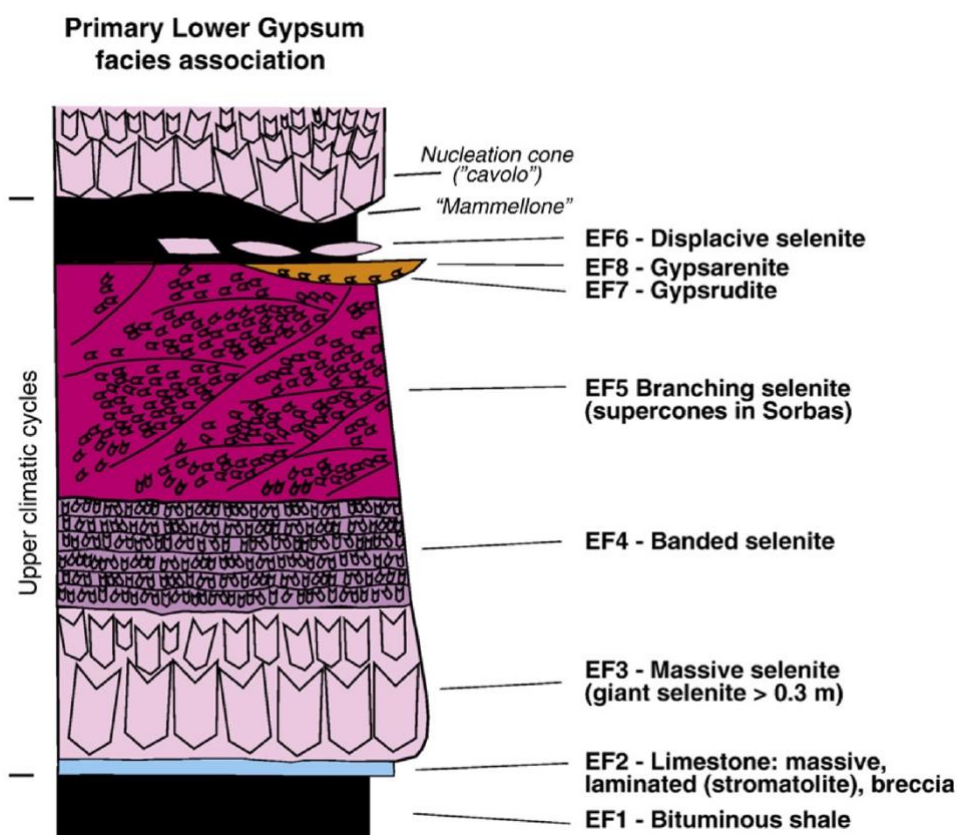


Figura 7 – Tipica successione di facies di un singolo ciclo evaporitico dei Gessi Primari Inferiori (modificato da Lugli et al., 2010 e Vai e Ricci Lucchi, 1977).

Argilla bituminosa (bituminous shale - EF1)

Sono livelli costituiti da peliti fittamente laminate e molto scure per l'elevato contenuto di materia organica. Solitamente il loro spessore non supera il metro, ma sono stati documentati casi in cui può raggiungere i 20 metri (Manzi, 2001; Lugli et al., 2010). Si tratta di livelli privi di microfossili, ma che possono contenere resti di pesci insetti e vegetali (Sturani, 1976; Vai e Ricci Lucchi, 1977; Carnevale e Schwarzhans 2022; Carnevale, 2008, 2019; Grunert et al., 2016). Questa facies può essere associata a sottili livelli carbonatici (EF2) collocati al tetto delle peliti. Nelle successioni della Sicilia e della Spagna, è frequente che la facies EF2 sostituisca completamente la EF1. All'interno degli orizzonti carbonatici è frequente la presenza di filamenti organici associabili a cianobatteri (Panieri et al., 2008, 2010).

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

Questa facies è costituita da cristalli primari di gesso selenitico di dimensioni superiori al centimetro che si accrescono all'interfaccia acqua-sedimento mostrando varie tipologie che differiscono per abito e dimensioni; i geminati a coda di rondine “*swallow-tail crystals*” o a punta di freccia rappresentano la tipologia più diffusa e hanno la punta verso il basso e l'angolo rientrante verso l'alto (Mottura, 1871). Il meccanismo della crescita competitiva promuove infatti lo sviluppo dei cristalli orientati verticalmente penalizzando al contrario quelli con assetto obliquo. Questa caratteristica è fondamentale per la determinazione della polarità dello strato. Il rapido tasso di crescita dei cristalli, unitamente alla rientranza morfologica dovuta alla geminazione, genera un perfetto meccanismo di intrappolamento per qualsiasi tipo di materiale immerso nella colonna d'acqua. La porzione interna dei cristalli contiene infatti numerose inclusioni solide di materiale terrigeno e biologico. I cristalli geminati possono raggiungere dimensioni ragguardevoli e presentare un piano di geminazione irregolare, in cui i vari sub-cristalli sono alternati a lamine di sedimento (selenite colonnare o a palizzata; Shearman e Orti Cabo, 1976; Schreiber, 1986; Orti, 2011). I cristalli le cui dimensioni raggiungono i 2.5 metri in altezza, sono comunemente non geminati e possono essere dritti o ricurvi (Shearman e Orti Cabo, 1976; Schreiber, 1986; Orti, 2011). Essi rappresentano la facies a selenite gigante, un importante *marker* stratigrafico che identifica i primi due cicli della successione PLG. A prescindere dalla tipologia di cristalli, è possibile trovare strutture come i “*nucleation cones*” (Dronkert, 1977; Vai e Ricci Lucchi, 1977), ovvero i primi nuclei di precipitazione (strutture “a cavolo”, Richter-Bernburg, 1973). Sono cristalli che accrescendosi, e quindi aumentando il proprio peso, affondano progressivamente nel sedimento (argilloso o carbonatico), il quale subisce una deformazione da carico, un vero e proprio *load-cast*.

Selenite bandata (banded selenite - EF4)

È una facies costituita da livelli di spessore solitamente inferiore ai 10 centimetri, costituiti da cristalli geminati di selenite primaria dalle dimensioni solitamente inferiori alla facies massiva, separati da sottili lamine di carbonato aventi spessori millimetrici (Vai and Ricci Lucchi, 1977). Si tratta di superfici di diluizione date da periodiche variazioni del picnoclino che provocano l'interruzione della crescita dei cristalli o talvolta la loro parziale dissoluzione (Babel, 2007). Le terminazioni dei cristalli risultano così drappeggiate da lamine di carbonato.

Selenite ramificata (branching selenite - EF5)

Una facies singolare costituita da cristalli di selenite inclinati ed orientati lungo una direzione preferenziale. Sono disposti in noduli irregolari di dimensioni pluri-decimetriche divisi da matrice

gessosa o sedimento carbonatico fine. I noduli sono disposti lungo superfici ricurve, solitamente verso l'alto, dallo sviluppo di non più di qualche metro. La selenite *branching* compare solamente dal sesto ciclo PLG in poi in tutto il bacino mediterraneo. Vai e Ricci Lucchi (1977) interpretarono inizialmente questa facies come un deposito clastico che ricevette esposizione subaerea acquisendo caratteristiche di *sabkha*, ovvero presentando noduli di anidrite reidratati a gesso. L'assenza di segni di esposizione subaerea ha tuttavia portato alla nuova interpretazione di Lugli et al. (2010): l'orientazione obliqua dei cristalli va infatti a costituire forme asimmetriche che testimoniano una crescita subacquea avvenuta in presenza di una corrente. Nelle successioni PLG della Spagna, questa facies trova la sua massima espressione con i tipici *supercones* (Dronkert, 1977).

Selenite a crescita esclusiva (displacive selenite - EF6)

Sono cristalli secondari generalmente limpidi che possono raggiungere considerevoli dimensioni, rinvenibili all'interno degli interstrati argillosi con una disposizione parallela alla stratificazione. Questi cristalli si formano in seguito ad una precipitazione di gesso che avviene contemporaneamente alla decantazione, un processo diagenetico precoce dovuto alle salamoie sature intrappolate nei livelli argillosi. È una facies comune nel bacino della Vena del Gesso, dove presenta morfologie prevalentemente lenticolari, più rari gli esemplari geminati. Lo sviluppo di questi cristalli è direttamente proporzionale allo sviluppo della facies EF1.

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

Sono presenti localmente nelle parti più alte dei PLG. Si tratta di depositi clastici formati da grani di gesso inferiori (*gypsarenite*) o superiori (*gypsrudite*) ai 2 mm. La forma dei clasti, generalmente spigolosa, suggerisce un'erosione localizzata ed un breve trasporto, dinamiche imputabili a fenomeni strettamente localizzati nelle zone marginali del bacino.

Complessivamente, le facies evaporitiche della unità PLG indicano una deposizione avvenuta in contesti relativamente poco profondi (non oltre 200 metri) e moderatamente ossigenati. La profondità limitata alla zona fotica viene testimoniata dalla comune presenza di organismi fotosintetici (filamenti di cianobatteri; Lugli et al., 2010, Panieri et al., 2010) intrappolati come inclusioni solide all'interno dei cristalli di selenite primaria. Lo *stacking pattern* e le associazioni di facies consentono di contare i cicli che compongono l'unità rendendo possibile effettuare correlazioni alla scala del Mediterraneo. La *branching selenite* (Lugli et al., 2010) costituisce uno dei principali marker cronostratigrafici in quanto compare solo a partire dal sesto ciclo. La marcata ciclicità di questa unità ha consentito una accurata taratura astronomica, in cui la deposizione dei cicli riflette il forzante climatico-orbitale precessionale (Krijgsman et al., 1999a; Van der Laan et al., 2006; CIESM, 2008; Lugli et al., 2010). Dal punto di vista geochimico ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), i PLG sembrano essere precipitati da un corpo d'acqua relativamente omogeneo alimentato dall'Atlantico, pur mostrando un leggero scostamento dai valori oceanici ad opera di ciclici contributi di acque continentali (Lugli et al., 2007, 2010; Roveri et al. 2014b). Reghizzi et al. (2018) hanno inoltre dimostrato come, durante i periodi aridi, alla scala sub-precessionale, il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ torni in equilibrio con l'oceano globale.

In presenza di una successione PLG completa, l'*onset* della crisi di salinità coincide con la base del primo ciclo precessionale (PLG1, 5.971 Ma; Manzi et al., 2013). Non è però sempre possibile trovarsi in un contesto deposizionale in cui questa condizione ideale possa essere sfruttata. L'inquadramento cronostratigrafico della successione pre-evaporitica conseguito negli anni attraverso numerosi studi (Krijgsman et al., 1995, 2004; Hilgen e Krijgsman, 1999; Sierro et al., 2001; Manzi et al., 2013) si

rivela fondamentale per l'individuazione dell'*onset* nei contesti dove non è avvenuta la deposizione dell'unità PLG. Infatti, nei bacini più profondi non vengono raggiunte le condizioni che innescano la precipitazione evaporitica, la quale è comunemente sostituita dalla deposizione di peliti ricche di materia organica (Manzi et al., 2007), mentre in settori caratterizzati da modeste batimetrie possono essere presenti depositi carbonatici in transizione laterale con i gessi (Manzi et al., 2013). L'unità PLG risulta inoltre frequentemente troncata al tetto dalla superficie erosiva intramessiniana (*Messinian erosional surface* – MES), che decreta la fine del primo stadio della crisi, datata a 5.60 Ma.

Stadio 2 (5.60 – 5.54 Ma): l'acme della crisi e la deposizione delle evaporiti profonde

Questa fase rappresenta l'acme della crisi e riveste un intervallo temporale molto breve dovuto ai vincoli cronostratigrafici imposti dagli stadi 1 e 3 (Roveri et al., 2014b, Manzi et al., 2016a, 2020). Durante questo periodo si verificarono i picchi glaciali TG14 e TG12 che, promuovendo un regime di aridità, si ritiene abbiano contribuito ad un'ulteriore restrizione delle interconnessioni tra Atlantico e Mediterraneo. Lo stadio 2 è caratterizzato dallo sviluppo dell'*unconformity* intramessiniana (MES) che rappresenta il risultato di una forte erosione dei margini continentali. La discordanza angolare, frequentemente associata alla MES, testimonia anche una fase di intensa attività tettonica (Roveri et al., 2003). Le unità evaporitiche associate a questa fase sono prevalentemente caratterizzate da facies clastiche che vengono deposte in contesti bacinali. Questa unità prende il nome di Gessi Inferiori Risedimentati (*Resedimented Lower Gypsum* – RLG; Roveri et al., 2008) e nei contesti più profondi include anche depositi di salgemma dall'ingente spessore (oltre 2 km). L'unità RLG è comunemente costituita da facies torbiditiche gessose e corpi caotici contenenti olistoliti di gessi primari, i quali possono raggiungere notevoli dimensioni (Roveri et al., 2001, 2008a; Manzi et al., 2005). Questi depositi si generarono conseguentemente a molteplici processi (attività tettonica, aumento del carico litostatico, abbassamento del livello di base) che determinarono l'instabilità di piattaforme e scarpate continentali promuovendo l'erosione e/o il totale smantellamento dell'unità PLG. La MES, che lungo i margini continentali incide profondamente l'unità PLG, può essere quindi correlata in bacino con la sua superficie di conformità (*correlative conformity*), la quale giace alla base dell'unità RLG (Manzi et al., 2007; Roveri et al., 2008b, c). Molte delle successioni PLG *onshore* mostrano un'esposizione subaerea associata alla MES, il che suggerisce un abbassamento del livello di base; tuttavia, altre successioni non danno evidenze di questo tipo, suggerendo che l'erosione sia avvenuta interamente in ambiente subacqueo. Ad ogni modo, l'entità dell'abbassamento non è ancora stata definita appieno (Roveri et al., 2014c; Lugli et al., 2015). Come anticipato, lo stadio 2 vede anche la precipitazione di evaporiti primarie, in particolare enormi volumi di salgemma e sali di potassio e magnesio, ma anche gesso cumulitico nei contesti relativamente meno profondi (Manzi et al., 2012). Associata all'unità RLG è possibile trovare anche il Calcarea di Base (CdB), unità così chiamata perché da sempre ritenuta precorritrice delle evaporiti, che avrebbe registrato le prime fasi della crisi di salinità (Decima e Wezel 1971; Rouchy e Caruso, 2006). Pur mantenendo inalterato il nome, l'interpretazione di questa unità è cambiata con i lavori di Roveri et al. (2008b) e Manzi et al. (2011), in cui sono stati distinti fino a tre tipi di depositi carbonatici. Tra queste il CdB 2 rappresenta un deposito tempo-equivalente dell'unità PLG, mentre il più diffuso è il CdB 3, comunemente costituito da brecce calcaree in transizione laterale con l'unità RLG. La presenza del CdB sembra essere strettamente legata allo sviluppo di alti strutturali (Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2011, 2016b). Il CdB 1, invece, rappresenterebbe un prodotto diagenetico costituito da calcari contenenti zolfo. La sua genesi è

imputabile alla riduzione del solfato presente nei gessi ad opera di attività batterica (Manzi et al., 2011).

Stadio 3 (5.54 – 5.33 Ma): biofacies Lago-Mare e precipitazione delle evaporiti superiori

Lo stadio terminale della crisi rivela un Mediterraneo completamente trasformato dal punto di vista sia idrologico che ecologico, la cui interpretazione è ostacolata dalle numerose incertezze dettate da condizioni estremamente eterogenee che interessano i vari contesti deposizionali del bacino. Sono infatti presenti sia depositi rappresentativi di contesti marginali sia di ambienti caratterizzati da elevate batimetrie. Il terzo stadio è stato ulteriormente suddiviso in due fasi, 3.1 (5.54 Ma – 5.42 Ma) e 3.2 (5.42 – 5.33 Ma), a causa del repentino aumento degli apporti di materiale terrigeno grossolano verificatisi attorno a 5.42 Ma. Questa organizzazione è particolarmente rappresentativa dei contesti deposizionali del Mediterraneo nord-occidentale. L'evoluzione idrologica che caratterizza questa fase è registrata dai bassi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, che mostrano un profondo distacco dalla curva oceanica (Roveri et al., 2014b) e dallo sviluppo di peculiari associazioni faunistiche e floreali tipiche di ambienti salmastri (malacofaune, ostracodi e dinocisti) che mostrano una notevole affinità con quelle caratteristiche della Paratetide (Orszag-Sperber, 2006; Rouchy e Caruso, 2006; Roveri et al., 2008a), suggerendo una possibile interconnessione tra i due bacini e/o un significativo incremento degli apporti di acqua dolce continentale. A causa della stretta analogia con gli ambienti a bassa salinità sviluppatasi nella Paratetide tra il Tortoniano e il Messiniano inferiore, questo stadio viene anche comunemente chiamato "Lago-Mare". Durante lo stadio 3 continuò anche la precipitazione di evaporiti primarie, limitatamente al Mediterraneo sud-orientale (Calabria, Sicilia, Cipro) e al Tirreno. Tale unità prende il nome di Gessi Superiori (*Upper Gypsum*, UG; Manzi et al., 2009) ed è prevalentemente caratterizzata da orizzonti di selenite primaria aventi un'organizzazione ciclica molto simile alle evaporiti inferiori (PLG), anch'essa rappresentativa di un forte controllo precessionale. Nonostante le analogie, le unità PLG e UG sono chiaramente distinguibili sia grazie ad elementi di stratigrafia fisica (differenti facies deposizionali, numero e spessore dei cicli, stacking pattern, deformazione) sia attraverso la loro firma isotopica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Manzi et al., 2009). Al termine del terzo stadio avvenne l'improvviso ripristino delle condizioni ambientali pre-crisi, testimoniato dal ritorno di associazioni faunistiche tipiche di ambiente marino, in modo sincrono in tutto il Mediterraneo (Iaccarino e Bossio, 1999; Iaccarino et al., 1999; Gennari et al., 2008; Roveri et al., 2008a). Questo evento, coincidente con la base dello Zancleano, datata a 5.33 Ma, segna la fine della crisi di salinità del Messiniano.

L'interazione tra il Mediterraneo e gli altri corpi idrici (Atlantico e Paratetide), durante il terzo stadio della crisi, rappresenta un aspetto dall'interpretazione tutt'altro che semplice. Lo sviluppo di faune di ambiente ipoalino è comunemente associato a scambi idrologici con le acque non marine della Paratetide, uno scenario che trova conferma nelle successioni appenniniche con il ritrovamento di ostracodi come la *Loxocorniculina djafarovi* e dinocisti come la *Galeacysta etrusca*, aventi chiara affinità paratetidea (Roveri et al., 2008a). Ciò nonostante, in molte aree del Mediterraneo, sono state rinvenute associazioni fossili tipiche di ambiente marino, la cui presenza fu documentata già da Cita et al. (1978) nei campioni raccolti durante le campagne DSDP. Inoltre, la documentata presenza di resti di pesci marini sia eurialini diadromi che stenoalini in diverse sezioni appenniniche, e più recentemente anche in Spagna, Sicilia, Grecia e Cipro, indicherebbe l'esistenza di corpi idrici dominati da condizioni marine durante la fase Lago-Mare (Carnevale e Schwarzhans 2022; Carnevale et al., 2008, 2018, 2019; Grunert et al., 2016). Gli scambi tra Atlantico e Mediterraneo, persistenti o episodici, sono anche suggeriti dal ritrovamento occasionale di piccoli esemplari di foraminiferi

planctonici (Iaccarino e Bossio, 1999, 2008). Queste argomentazioni hanno contribuito a smontare l'idea di un Mediterraneo completamente isolato dall'Atlantico durante lo stadio terminale della crisi.

Sulla base delle evidenze qui presentate, ed altre conseguite in numerosi studi, parte della comunità scientifica ha proposto modelli alternativi alla ormai largamente accettata successione cronologica delineata dal modello tripartito (CIESM, 2008). Il principale dibattito è focalizzato sulla delimitazione temporale del periodo Lago-Mare ed in particolare sulle tempistiche con le quali avvenne il ripristino delle normali condizioni marine in prossimità del limite col Pliocene. Aguirre e Sanchez-Almazo (2004) furono i primi a sostenere che il ritorno alle condizioni marine non fu sincrono, ma che alcune aree del Mediterraneo sperimentarono la trasgressione prima del limite Messiniano-Zancleano a 5.33 Ma. Successivamente vennero formulati ulteriori modelli basati sullo scenario di Clauzon et al. (2005), il quale prevedeva il disseccamento del Mediterraneo. Sulla base di evidenze biostratigrafiche, Bache et al. (2012) hanno proposto un modello in cui il ripristino delle condizioni marine avrebbe avuto inizio bruscamente a 5.46 Ma con il collasso totale del canale di Gibilterra e conseguente "inondazione pliocenica", che in questa interpretazione sarebbe quindi antecedente al GSSP Zancleano (5.33 Ma). Tale ricostruzione prevede un Mediterraneo costituito da bacini disconnessi, in cui, conseguentemente al loro grado di isolamento, il ripristino delle condizioni marine sarebbe avvenuto in maniera diacrona, rispettando le tempistiche del graduale innalzamento del livello marino cominciato a 5.46 Ma. Successivamente, altri autori hanno cercato di rafforzare questa interpretazione (Do Couto et al., 2014; Popescu et al., 2015; Pellen et al., 2017; Popescu et al., 2020). Il problema cardine di questi studi sta nel considerare la paleogeografia messiniana pressoché identica a quella attuale. In particolare, Pellen et al. (2017) sostengono che l'Adriatico settentrionale costituisse un bacino isolato dall'area ionica a causa della presenza di una soglia denominata "*Gargano-Pelagosa palae-sill*", ovvero un elemento strutturale con orientazione est-ovest che, comprendendo l'attuale regione garganica, si estendeva fino al fronte della catena appenninica. Tuttavia, recenti evidenze tettono-stratigrafiche ottenute grazie molteplici dati di sottosuolo (Manzi et al., 2020), testimoniano come in epoca messiniana l'avanfossa appenninica fosse ubicata molto più a ovest rispetto alla sua collocazione attuale. Ne consegue che, ad ovest dell'alto garganico, fossero presenti ambienti deposizionali profondi, un dato che contrasta in modo significativo con l'ipotesi di una soglia strutturale in grado di isolare la porzione settentrionale del bacino.

1.1.3. Superfici stratigrafiche della crisi di salinità

L'inquadramento cronostratigrafico della crisi di salinità si basa sul riconoscimento di superfici significative (Roveri et al., 2019; Manzi et al., 2020) di cui a seguire viene fornita una breve descrizione:

- *Onset surface (OS)* – indica l'*onset* della crisi di salinità ed è posta quattro cicli precessionali sopra la base della magnetozona di Gilbert (C3Ar) ovvero a 5.97 Ma (Manzi et al., 2013). È associata alla rapida scomparsa dei foraminiferi e può coincidere indistintamente con la base dell'unità PLG o con la base dell'FBI (*Foraminifer Barren Interval*; Manzi et al., 2007, 2018).
- *Evaporites onset surface (EOS)* – è una superficie diacrona che coincide con la base dell'unità PLG, ma solo localmente coincide con la OS. I depositi che giacciono direttamente al di sopra di questa superficie appartengono allo stadio 1 e hanno un'età inferiore a 5.97 Ma.
- *Messinian erosional surface (MES)* – si tratta di una *unconformity* localmente associata a discordanza angolare ed esposizione sub-aerea (Vai, 1988). Può essere tracciata dal tetto

dell'unità PLG nei bacini marginali fino alla base dell'unità RLG in quelli più profondi. È stata individuata in tutto il bacino Mediterraneo (Lofi et al., 2005; Roveri et al., 2014b). Nei contesti più profondi la MES passa alla sua *correlative conformity* (MES-cc; Roveri et al., 2008b; 2019). I depositi messiniani che stanno al disopra di questa superficie appartengono allo stadio 2 e/o 3 ed hanno un'età inferiore a 5.60 Ma.

- *ash layer (al)* – è un livello vulcanoclastico a composizione riolitica datato a 5.53 Ma (Roveri et al., 1998; Trua et al., 2010; Cosentino et al., 2013) riscontrabile in tutta l'avansfossa appenninica e sporadicamente in Calabria e Sicilia. Questo orizzonte si trova frequentemente al tetto dell'unità RLG e coincide all'incirca con la base dello stadio 3.
- *base del p-ev2* – è datata a 5.42 Ma è attribuibile ad una superficie di massima regressione all'interno delle unità della MSC (Roveri et al., 2008b). Segna il passaggio da un *trend* regressivo ad uno trasgressivo nella successione post-evaporitica. A seconda del contesto deposizionale, marginale o profondo, questa superficie rappresenta rispettivamente la base di sistemi fluvio-deltizi e di depositi torbiditici grossolani.
- *limite Miocene/Pliocene o Messiniano/Zancleano (M/P)* – è la superficie che segna il passaggio dallo Zancleano al Messiniano, datato a 5.33 Ma (Van Couvering et al., 2000), e il ritorno alle condizioni marine nel Mediterraneo. In Appennino è comunemente associato ad un livello di peliti scure fortemente ricche di materia organica (Roveri et al., 2006a,b).

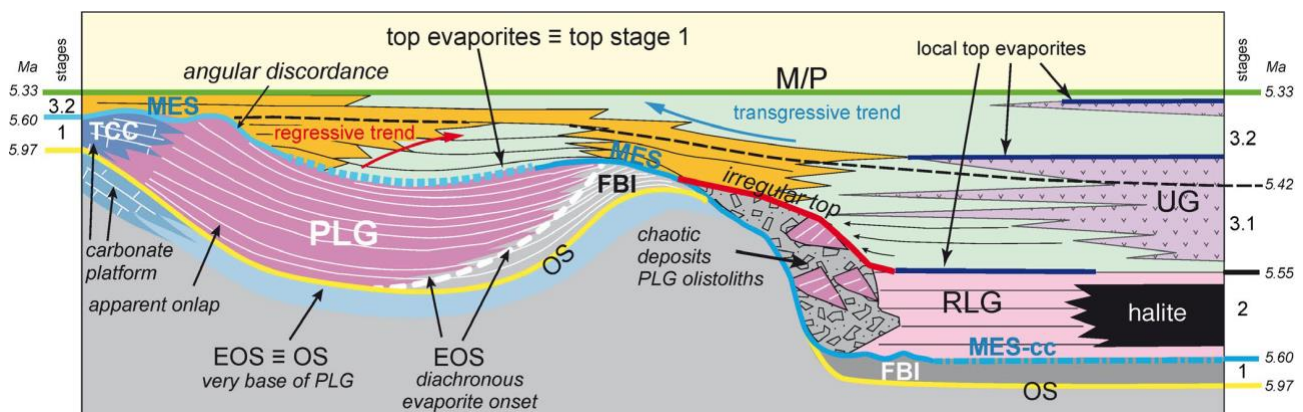


Figura 8 - Modello stratigrafico concettuale dei rapporti tra le unità messiniane nei bacini a bassa e moderata profondità. PLG = Primary Lower Gypsum; FBI = foraminifer-barren interval; RLG = Resedimented Lower Gypsum; UG = Upper Gypsum; MES = Messinian erosional surface; MES-cc = correlative conformity; M/P = Messinian-Pliocene boundary; OS = onset surface of the Messinian salinity crisis; EOS = evaporite onset surface; TCC = Terminal Carbonate Complex (da Roveri et al., 2019).

1.1.4. Evoluzione idrologica del Mediterraneo durante la crisi di salinità.

Il rapporto isotopico dello Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Il valore $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rappresenta un potente proxy paleoidrologico in grado di fornire informazioni sul contributo delle acque marine e continentali che caratterizzano un determinato corpo idrico. Durante la crisi di salinità del Messiniano, il Mediterraneo era caratterizzato da condizioni di circolazione ristretta e budget idrologico fortemente negativo a causa della restrizione degli scambi con l'Oceano Atlantico. Questo portò ad una progressiva evoluzione idrologica indipendente testimoniata dai valori del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ che, durante lo stadio terminale, mostrano un totale scostamento dalla curva dell'oceano globale. Infatti, le ridotte comunicazioni tra Atlantico e Mediterraneo impedirono una omogenizzazione dei due corpi idrici, consentendo al Mediterraneo di sviluppare un segnale isotopico distintivo. Le analisi geochemiche effettuate su innumerevoli campioni appartenenti alle differenti

fasi della crisi e ai periodi immediatamente precedenti e successivi, hanno permesso la costruzione della curva di evoluzione del rapporto isotopico relativa al bacino Mediterraneo durante il tardo Miocene (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). Lo scostamento dai valori oceanici in questo caso si traduce con un abbassamento del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Questo comportamento dipende dalla presenza prevalente di rocce carbonatiche sulle quali si sviluppa il drenaggio fluviale dell'area circummediterranea. Queste litologie sono infatti contraddistinte da bassi valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Se, al contrario, l'area mediterranea fosse bordata da rocce prevalentemente cristalline, comunemente caratterizzate da alti valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, il bacino avrebbe risposto di conseguenza mostrandoci un segnale arricchito. Ad ogni modo, i primi deboli segni di scostamento dalla curva dell'oceano globale si hanno a partire dall'*onset*, mentre un distacco molto più marcato è visibile durante lo stadio 2 e soprattutto durante lo stadio 3, con rapporti decisamente bassi, fino a 0.708500. Questo *trend* evolutivo è interpretabile come una progressiva diminuzione degli input atlantici a favore di quelli di acqua dolce continentale provenienti sia dai principali fiumi dell'area circummediterranea (Nilo e Rodano; Flecker e Ellam, 2006) sia dalla Paratetide (Flecker et al., 2002; Flecker e Ellam, 2006; Gladstone et al., 2007; Topper et al., 2011; Roveri et al., 2014b). La composizione isotopica delle rocce presenti nel bacino di drenaggio di questi fiumi ha contribuito ad abbassare il segnale isotopico dell'intero bacino Mediterraneo. Il ritorno alle condizioni oceaniche è testimoniato da una brusca risalita dei valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ coincidente con il limite Miocene/Pliocene (McKenzie et al., 1988).

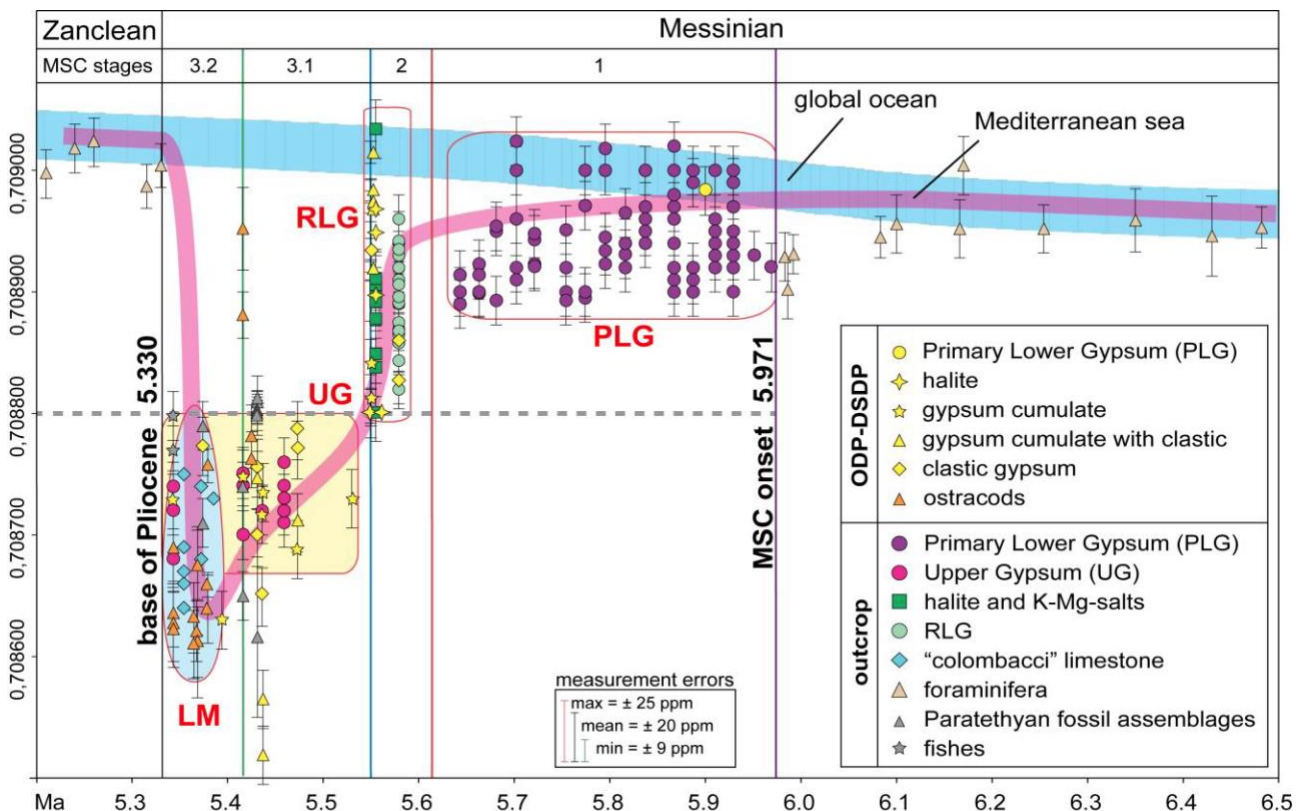


Figura 9 - Evoluzione del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nel Mediterraneo durante il tardo Miocene. I valori sono calibrati secondo lo schema cronostratigrafico della MSC (modificato da Roveri et al., 2014b).

Le inclusioni fluide dei gessi messiniani

Le inclusioni fluide (FI) in minerali marini come calcite, gesso e sale sono uno strumento molto utile per la comprensione dell'ambiente deposizionale, in quanto rappresentano microscopici campioni dell'acqua da cui essi sono precipitati. Parte delle informazioni relative alla salamoia primaria possono essere ottenute mediante analisi microtermometriche a patto che il fluido preservato nelle inclusioni non abbia subito modificazioni successivamente all'intrappolamento. Sono numerosi gli studi precedenti che, mediante analisi microtermometriche sulle inclusioni fluide, hanno tentato di ricostruire la paleosalinità del corpo idrico dal quale sono precipitati i cristalli di selenite primaria durante lo stadio 1 e 3 della crisi di salinità (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a).

Tuttavia, i risultati finora ottenuti non hanno consentito di venire a capo del problema, che rimane tuttora oggetto di acceso dibattito. Diversi studi sulle inclusioni fluide (Attia et al., 2004; Natalicchio et al., 2014; Evans et al., 2015; Costanzo et al., 2019) hanno ipotizzato che le evaporiti messiniane siano precipitate da acque a bassa salinità, ben al di sotto dei valori attesi da un gesso che precipita per evaporazione da normale acqua di mare. Questi risultati hanno dato adito a diverse ipotesi per spiegare l'origine di queste acque aventi una bassa salinità totale, ma che in qualche modo devono necessariamente raggiungere la saturazione di solfato di calcio per innescare la precipitazione del gesso. Natalicchio et al. (2014), hanno suggerito che la sorgente di acque altamente solfatiche potesse provenire dalla dissoluzione di unità evaporitiche preesistenti ad opera delle acque continentali, ma non è mai stata trovata alcuna prova che testimoniassero la presenza di queste evaporiti. Grothe et al. (2020) hanno teorizzato che gli scambi d'acqua tra il Mediterraneo e la Paratetide ebbero inizio già dal primo stadio della MSC causando la formazione di uno strato estremamente superficiale della colonna d'acqua avente bassa salinità, ma un'alta concentrazione di ioni calcio e solfato, così da permettere la precipitazione di gesso a concentrazioni fino al 40 ‰ peso ‰ di NaCl equivalenti. Anche in questo caso la fonte dei soluti rimane inspiegabile. Recentemente, Aloisi et al. (2022) hanno proposto un meccanismo alternativo alla precipitazione evaporitica considerando sia la successione PLG che UG. Gli autori sostengono che il solo apporto di acque di origine continentale arricchite in ioni solfato e calcio non sia una condizione sufficiente ad innescare la nucleazione del gesso. Essi propongono che, in un ambiente anossico, il ciclo bio-geochimico dello zolfo causerebbe un temporaneo aumento della concentrazione di Ca^{2+} e SO_4^{2-} capace di innescare la precipitazione del minerale solfatico. I filamenti batterici intrappolati all'interno dei cristalli, sarebbero quindi interpretati come batteri solfo-ossidanti che, come effetto della loro attività biologica, aumenterebbero la disponibilità di soluti durante le fasi climatiche aride. Questa teoria, per quanto affascinante, soffre dello stesso problema delle precedenti, ovvero necessita di una fonte primaria di ioni, che anche in questo caso non è stata determinata. Inoltre, non è chiaro quali siano le basi solide per decretare che i batteri contenuti nei cristalli di selenite siano solfo-ossidanti, e in ogni caso, vi sono successioni evaporitiche che mostrano un elevato contenuto biologico così come ve ne sono alcune quasi totalmente prive. È bene anche ricordare che l'elaborazione di tutti gli scenari appena citati non considera il quadro completo dell'evento, durante il quale si verifica la deposizione di enormi volumi di sale, la cui origine marina non è mai stata messa in discussione.

Alcune evidenze in contrasto con l'ipotesi di un'origine continentale e/o bio-mediata delle evaporiti provengono dalla geochimica isotopica che indica un significativo segnale marino (Roveri et al., 2014b). A partire dall'*onset* della crisi di salinità, il Mediterraneo ha iniziato a sviluppare una propria idrologia a causa della restrizione delle comunicazioni con l'Oceano Atlantico, ma è stato documentato come, durante le fasi di aridità (sia a scala precessionale che sub-precessionale), i valori

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ siano tornati in equilibrio con l'oceano globale (Reghizzi et al., 2018). È solo durante il terzo stadio della crisi che evaporiti, calcari, molluschi e ostracodi registrano un segnale fortemente discostato dai valori oceanici.

I valori di $\delta^{34}\text{S}$ e $\delta^{18}\text{O}$ misurati nelle evaporiti solfatiche dello stadio 1 mostrano una significativa affinità con i valori relativi all'acqua di mare del Miocene, suggerendo una precipitazione evaporitica da un corpo idrico a carattere prevalentemente marino (Müller e Mueller, 1991; Lu e Meyers, 2003; Evans et al., 2015; Garcia-Veigas et al., 2018). Questi due *proxy* registrano infatti le periodiche incursioni marine nella fase iniziale (Lugli et al., 2007) e finale della crisi (Longinelli, 1979; Manzi et al., 2009), riflettendo l'alternanza di periodi aridi e umidi controllati dalla ciclicità precessionale.

Vi sono inoltre altri aspetti che comunemente vengono trascurati nel dibattito legato a questa tematica:

i) la presenza di associazioni faunistiche marine all'interno degli orizzonti pelitici intercalati ai depositi di gesso del primo stadio (Neraudeau et al., 2002; Roveri et al., 2020) con valori di Sr in linea con i PLG (Reghizzi, 2017);

ii) le chiare evidenze di incursioni di acqua paratetidea nel Mediterraneo legate esclusivamente ai depositi dello stadio 3 dove si assiste allo sviluppo di associazioni faunistiche di acqua salmastra, o faune Lago-Mare (Roveri et al., 2008; 2014a);

iii) gli ingenti volumi di rocce evaporitiche depositatesi durante lo stadio 1 e in particolare durante lo stadio 2 (sale) suggeriscono che la sorgente di ioni maggiormente plausibile sia rappresentata dall'Oceano Atlantico;

iv) il $\delta^{34}\text{S}$ dei gessi (con valori tra 21.8 e 23.7‰; Lugli et al., 2007) dello stadio 1 e stadio 3 (~23‰; Garcia-Veigas et al., 2018; 2021) indica comunemente un'origine marina.

Alla luce di queste evidenze contrastanti, questo studio ha eseguito una revisione dei dati pubblicati ed una nuova serie di analisi per valutare l'affidabilità dei dati sulle inclusioni fluide riportate nei lavori precedenti. Per la prima volta è stata misurata sistematicamente una tipologia di inclusioni fluide mai descritte prima all'interno dei cristalli di gesso attraverso la revisione della metodologia di acquisizione dei dati microtermometrici; questo ha permesso di individuare all'interno dei cristalli di PLG delle sezioni già studiate precedentemente l'esistenza di IF con range di salinità attesa per la precipitazione del gesso da acque marine mai documentate prima.

1.2. Scopo del progetto di dottorato

Tra i numerosi problemi aperti che riguardano la crisi di salinità, questo progetto di dottorato si è concentrato su due aspetti principali che sono stati descritti in due parti separate della tesi.

La bipartizione della tesi è stata in parte dovuta alle particolari restrizioni legate alla pandemia che hanno caratterizzato il primo anno del dottorato. Non essendo possibile procedere alle attività sul campo è stata colta l'occasione per sviluppare uno studio di laboratorio sulle inclusioni fluide delle evaporiti solfatiche.

PARTE A - La crisi di salinità del Messiniano nell'Adriatico Meridionale

Con l'obiettivo di approfondire le conoscenze generali sulla crisi di salinità, è stato eseguito uno studio delle successioni dell'Adriatico meridionale, zona ad oggi poco conosciuta specialmente per quando riguarda il settore dinarico. L'attività di ricerca si è concentrata sui depositi affioranti nel territorio dell'Albania, attraverso un approccio di stratigrafia integrata (comprendente analisi stratigrafico-sedimentologiche, geochimico-isotopiche, mineralogico-petrografiche e bio-magnetostratigrafiche) con l'obiettivo principale di riconoscere le unità geologiche caratteristiche della crisi di salinità e verificare anche in questo settore la validità dei modelli stratigrafici più recenti (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a).

PARTE B - Le condizioni idrologiche del Mediterraneo durante la deposizione delle evaporiti

Le attuali conoscenze sull'idrologia del Mediterraneo durante la MSC hanno permesso a diversi ricercatori di immaginare che la deposizione delle evaporiti sia avvenuta da masse d'acqua a salinità particolarmente bassa e/o attraverso meccanismi atipici. Questa situazione, per certi versi paradossale, ha guidato lo sviluppo di diverse ipotesi sulla effettiva idrologia della massa d'acqua da cui sono precipitate le evaporiti solfatiche, i Gessi Primari Inferiori (PLG) e i Gessi Superiori (UG) deposte rispettivamente durante il primo e il terzo stadio della crisi. Per cercare di fare chiarezza su questi aspetti controversi, è stato eseguito uno studio sulle inclusioni fluide presenti nei cristalli di gesso al fine di ricostruire la paleosalinità delle acque da cui essi sono precipitati. In questo studio è stata realizzata una revisione metodologica delle analisi microtermometriche che ha permesso di proporre un metodo innovativo per lo studio delle inclusioni fluide.

PARTE A - LA MSC NELL'ADRIATICO MERIDIONALE

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO DELL'AREA ALBANESE

2.1. Il bacino sud-Adriatico e la catena orogenetica delle Albanidi

L'Adriatico meridionale costituisce il bacino d'avanfossa della catena orogenica delle Albanidi (Moretti & Royden, 1988; Fantoni & Franciosi, 2008; Fig. 10), il cui fronte è sismicamente attivo (Muço, 1994; Kiratzi & Papazachos, 1995; Pondrelli et al., 1995; Vannucci et al., 2004). Nel settore esterno delle Albanidi è possibile osservare come i *thrust* siano costituiti da sedimenti legati a differenti domini paleogeografici, ovvero, da ovest a est, la piattaforma di Sazan, il bacino Ionico, la piattaforma di Kruja e il bacino di Krasta-Cukali (Fig. 10C). Si tratta di un'alternanza di sedimenti bacinali e di piattaforma che in epoca mesozoica rappresentava il margine meridionale della Tetide (Argnani et al., 2013). Nella regione più settentrionale dell'Albania (oltre la linea Scutari-Pec; Alpi albanesi; Fig. 10C) sono presenti le facies carbonatiche che costituiscono la prosecuzione della piattaforma dinarica (Pamic et al., 1998). Il settore interno della catena è invece dominato dalla presenza di giganteschi corpi ofiolitici di età giurassica (ofioliti di Mirdita) e, ancora più a est, dalle unità costituenti il basamento continentale di Korab (Argnani et al., 2013; Fig. 10 B, C).

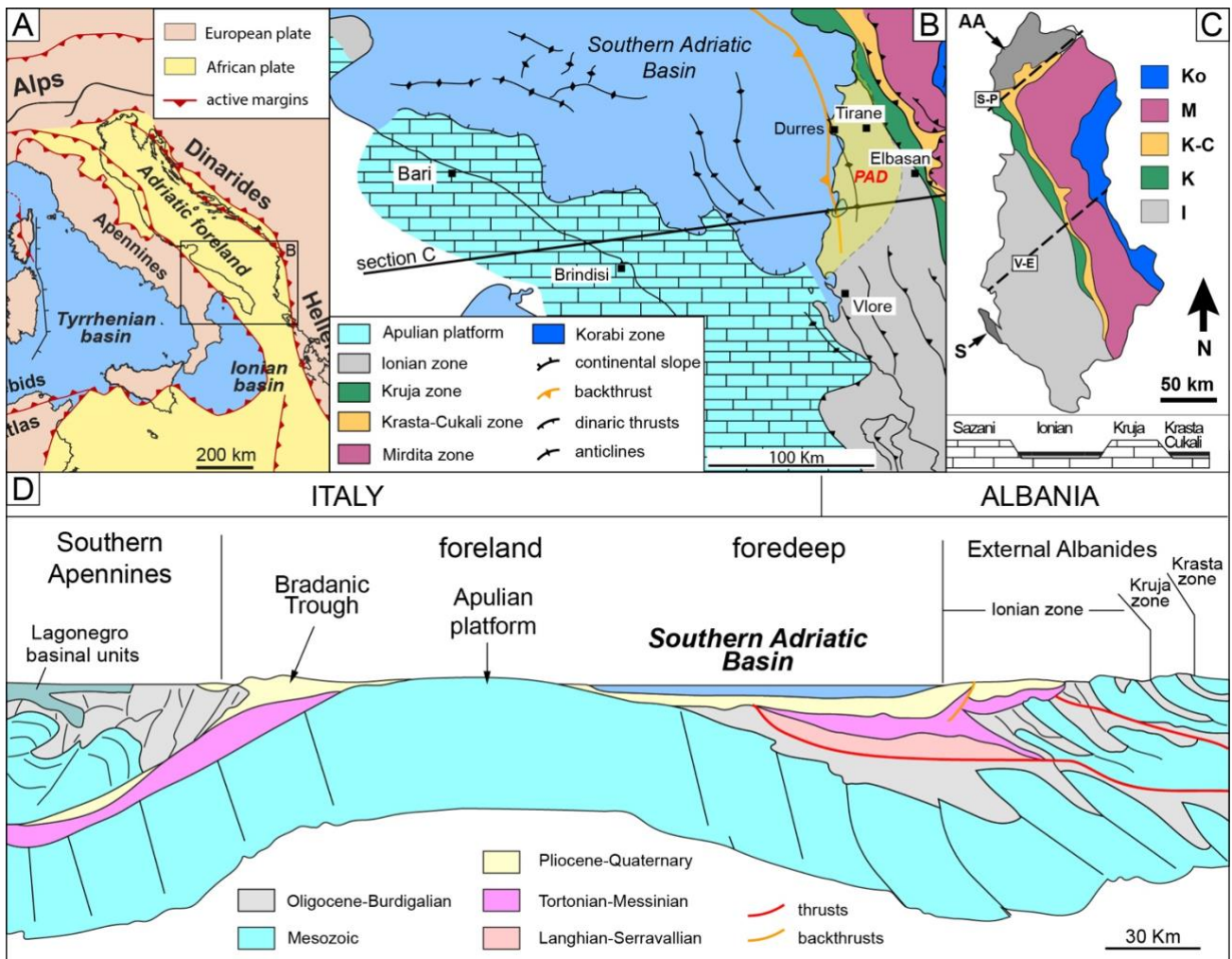


Figura 10 - A) Carta tettonica semplificata dei margini attivi nella regione adriatica con l'ubicazione dell'Adriatico Meridionale (modificata da Manzi et al., 2020). B) Carta semplificata delle unità tettoniche nell'Adriatico Meridionale (modificata da Argnani et al., 2013; Velaj et al., 2015); PAD = Peri-Adriatic depression; si noti la posizione trasversale della piattaforma pugliese rispetto al fronte della catena delle

Albanidi. C) *Domini tettono-stratigrafici dell'Albania*. AA) *Alpi Albanesi*; Ko) *basamento continentale di Korab*; M) *Ofioliti Mirdita*; K-C) *bacino di Krasta-Cukali*; K) *piattaforma di Kruja*; I) *bacino ionico* e S) *piattaforma di Sazan (piattaforma apula)*. In arancione sono indicati i lineamenti tettonici *Scutari-Pec (S-P)* e *Vlora-Elbasan (V-E)*. In basso viene mostrata schematicamente l'alternanza delle facies di piattaforma e di bacino relative ai domini paleogeografici mesozoici delle Albanidi esterne. D) *Sezione geologica regionale (vedi posizione in B) dell'Adriatico Meridionale tra Italia e Albania (modificata da Festa et al., 2010)*.

Nel settore nord-occidentale delle Albanidi esterne, si sviluppa un territorio prevalentemente pianeggiante conosciuto come depressione peri-adriatica (*Peri-Adriatic Depression – PAD*; Fig. 10B). Essa si sviluppa per la quasi totalità al di sopra dei depositi appartenenti al dominio ionico e in minima parte al di sopra di quelli relativi al dominio di Kruja. I sedimenti accumulatisi in quest'area sono di età oligocenico-quadernaria e muovendosi verso bacino (verso ovest) possono raggiungere un notevole spessore di 8-10 km. La potenza di questo record sedimentario subisce una significativa riduzione in direzione sud, dove sono stimati spessori inferiori a 3 km (Fig. 11). Questo andamento appare strettamente imputabile al ruolo giocato dalla preesistente topografia mesozoica. Infatti, la piattaforma Apula possiede un'orientazione prevalentemente est-ovest e raggiunge le coste dell'Albania meridionale affiorando nella penisola di Karaburun (Argnani et al., 1996; Ballauri et al., 2002; Nicolai & Gambini, 2007). Risulta quindi evidente come l'assetto di questo oggetto sia trasversale rispetto all'andamento nord-sud della catena albanese, motivando in questo modo la brusca transizione di facies mesozoiche che si osserva muovendosi dal fronte meridionale delle Albanidi (facies di piattaforma) a quello settentrionale (facies di bacino). Le differenti batimetrie associate a queste facies hanno influenzato in modo significativo lo stile strutturale della catena e il relativo sviluppo dell'avanfossa. La collisione tra il fronte meridionale e la piattaforma apula ha infatti promosso lo sviluppo di una regione caratterizzata da alte energie di rilievo con vette che sfiorano i 2000 metri in prossimità della costa. Tale esito è il frutto di un incremento delle forze di attrito lungo il piano di scollamento (Davis et al., 1983; Huiqi et al., 1992) collocato in corrispondenza delle evaporiti permo-triassiche (Roure et al., 1995, 2000; Velaj et al., 1999) a cui è conseguita la mobilitazione dell'intera successione triassico-pliocenica ed il successivo sovrascorrimento dei carbonati della piattaforma apula. A dispetto dell'ingente carico litostatico dato dall'accavallamento dei *thrust* dinarici, l'avanfossa si presenta poco sviluppata a causa delle preesistenti basse batimetrie.

Muovendo verso nord si assiste all'improvvisa scomparsa delle alte topografie che rimangono confinate a sud della linea Valona-Elbasan (Fig. 10C), la quale segna il limite tra i due stili strutturali che caratterizzano il fronte orogenico (Roure et al., 1995, 2004; Durmishi et al., 2010). A nord di questo elemento tettonico, sviluppato con assetto sud-ovest/nord-est, il paesaggio appare infatti dominato da morfologie prevalentemente pianeggianti che costituiscono la sopracitata depressione peri-adriatica (Roure et al., 1995, 2004). Al contrario dell'Albania meridionale, i dati di sottosuolo evidenziano un ingente spessore di sedimenti neogenici (Baika & Bega, 1990; Frasheri et al., 1995; Gelati et al., 1997; Nieuwland et al., 2001; Roure et al., 2004; Aliaj, 2006). Muovendosi *offshore* è infatti presente uno spesso accumulo di sedimenti di avanfossa depositatisi, come anticipato, al di sopra delle facies pelagiche mesozoiche (Argnani et al., 2013). Questa regione rivela tuttavia dei modesti rilievi dati da strutture tettoniche la cui genesi è imputabile a retroscorrimenti che coinvolgono i sedimenti miocenici. L'interpretazione dei profili sismici suggerisce che, in questo settore, il livello di scollamento al fronte della catena sia collocato alla base e/o all'interno della successione di riempimento d'avanfossa generando un retroscorrimento su scala regionale che coinvolge più di 5 km di sedimenti. La bassa energia di rilievo che caratterizza la depressione peri-adriatica e la presenza di anticlinali e monoclinali generate da retroscorrimenti suggeriscono basse

forze di attrito in corrispondenza del livello di scollamento (Davis & Engelder, 1985; Huiqi et al., 1992). Gli effetti del retroscorrimento risultano particolarmente evidenti in prossimità della costa in cui un'estesa anticlinale con direzione nord-sud porta a giorno la successione pliocenica nei pressi di Durazzo (Argnani et al., 2013).

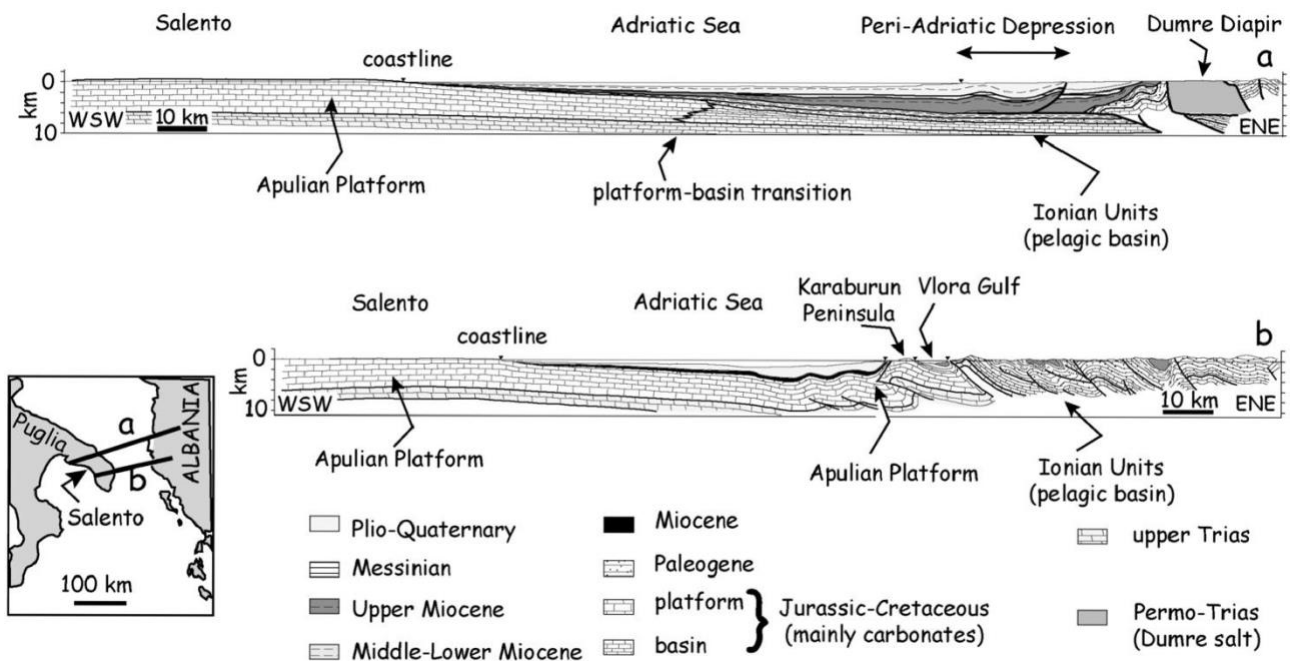


Figura 11 – Sezioni geologiche schematiche che attraversano il bacino Adriatico meridionale (da Argnani et al., 2013). Notare lo spesso riempimento d'avanfossa nella sezione "a" in cui è evidenziato anche il backthrust a scala regionale. Qui il bacino si sviluppa sulle facies pelagiche del bacino mesozoico. Nella sezione b, al contrario, i thrust delle Albanidi coinvolgono le facies carbonatiche della piattaforma apula, il che si traduce in un'avanfossa poco sviluppata in cui il riempimento risulta esiguo se comparato alla sezione a.

La Figura 11 ben riassume quanto riportato sino ad ora mettendo a confronto i differenti stili strutturali lungo due sezioni geologiche regionali schematiche realizzate mediante dati *onshore* (Ministero dell'industria e delle miniere, 1983) e dati sismici *offshore* (Argnani et al., 2013). La sezione "a", pur non attraversando la parte più profonda del bacino, mostra un fronte orogenico caratterizzato da un'avanfossa ben sviluppata la cui base è posta a circa 6 km di profondità, una situazione drasticamente differente dalla sezione meridionale "b", che, al contrario, esibisce la base dell'avanfossa a non più di 3 km di profondità, riempita quasi esclusivamente da depositi plio-quadernari (Argnani et al., 2013).

2.2. La successione neogenica della depressione peri-adriatica

La depressione peri-adriatica sorge sui thrust dinarici appartenenti ai domini paleogeografici della *Ionian zone* e della *Kruja zone* ed è suddivisibile in due settori separati dall'allineamento tettonico dalla monoclinale di Preze e dall'anticlinale Paper-Rova (Gelati et al., 1997). Il settore orientale è rappresentato dalla depressione di Tirana, mentre quello occidentale è costituito dall'avanfossa peri-adriatica (Aliaj e Mesonjesi, 2022), a sua volta delimitato a ovest dal bacino sud-adriatico. La depressione di Tirana costituisce un elemento strutturale che si sviluppa per circa 60 km con orientazione NW-SE, compreso tra l'allineamento Preze – Paper-Rova a ovest e le strutture dinariche ad est. La successione che caratterizza questo bacino, affiorante prevalentemente nell'anticlinale

Paper-Rova, è caratterizzata per lo più da sedimenti continentali e marini di acque poco profonde, testimoniando condizioni paleobatimetriche e paleoambientali differenti dalla successione che caratterizza la monoclinale di Preze, attribuibile invece alla porzione più esterna della depressione peri-adriatica (Gelati et al., 1997). La differente evoluzione geologica di queste due regioni è stata dedotta da uno studio di stratigrafia integrata condotto da Gelati et al. (1997), di cui di seguito viene riportata una sintesi (Fig. 12).

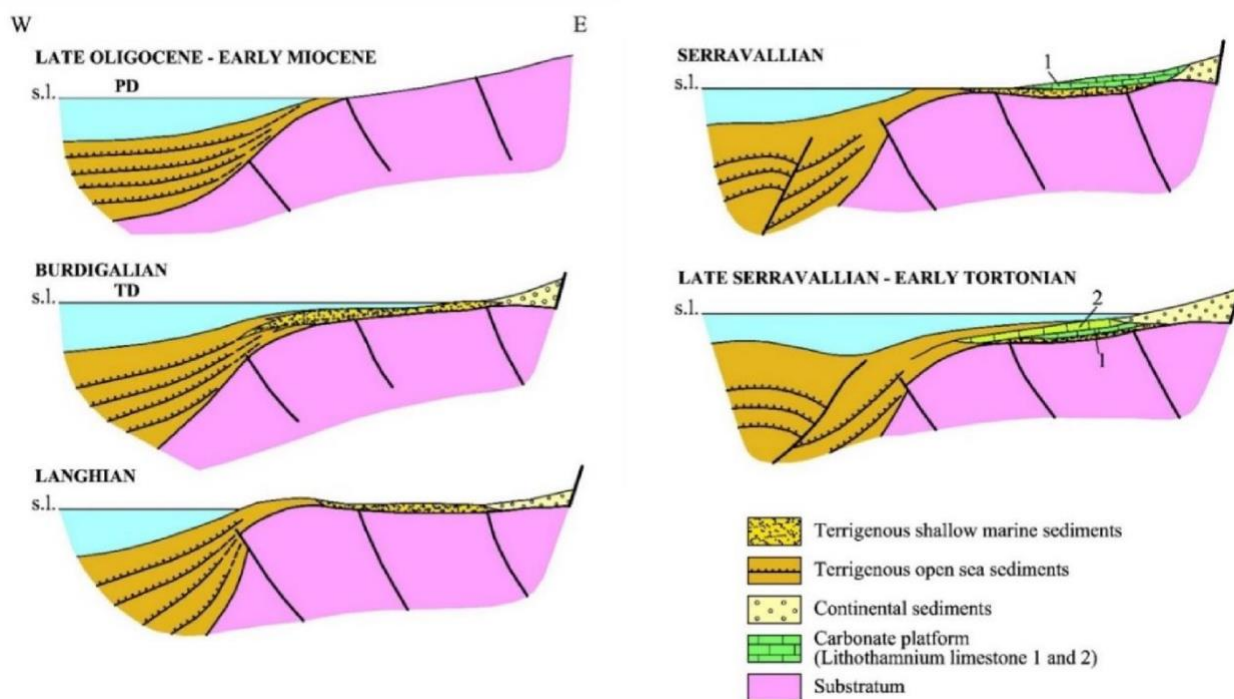


Figura 12 – Schema evolutivo della depressione di Tirana tra il tardo Oligocene ed il tardo Miocene (modificato da Gelati et al., 1997; Aliaj e Mesonjesi, 2022).

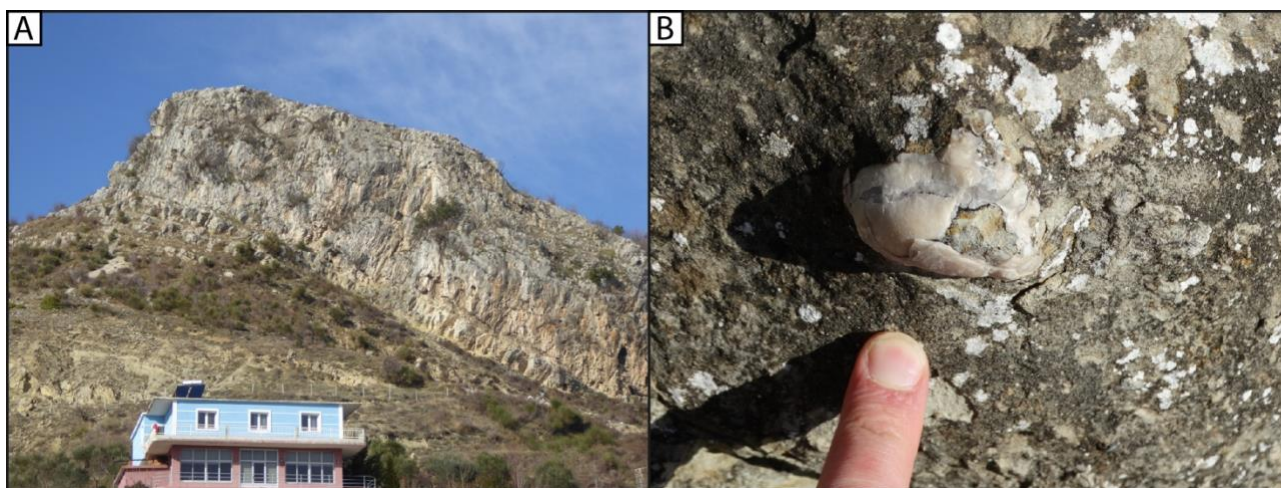


Figura 13 – A) Lithothamnium limestone 1 affiorante nella porzione sud-ovest della depressione di Tirana (distretto di Elbasan). B) Ostreide nel Lithothamnium limestone 1.

Al limite Oligocene-Miocene, la depressione di Tirana non costituiva ancora un vero e proprio depocentro, siccome la maggior parte dei sedimenti bypassava questa regione depositandosi a ovest negli ambienti marini profondi. La depressione di Tirana diventò un'area deposizionale solo a partire dal Miocene inferiore (probabilmente tardo-Aquitaniense) costituendo un bacino sviluppato al tetto dei thrust dinarici. Tra il Burdigaliano e il Langhiano, l'attività tettonica ha causato un sollevamento

del fronte esterno della catena, che ha portato alla deposizione di calcari a litotamni (*Lithothamnium limestone 1*; Fig. 12, 13). La sedimentazione prevalentemente continentale, che successivamente ha caratterizzato il bacino in età serravalliana, ha causato l'erosione o il completo smantellamento del *Lithothamnium limestone 1* e la deposizione di unità fluvio-deltizie distinte da una forte componente conglomeratica. Tra il tardo Serravalliano e il Tortoniano, viene ripristinato un ambiente di piattaforma carbonatica testimoniato dalla deposizione di una seconda unità costituita da calcari a litotamni (*Lithothamnium limestone 2*; Fig. 12). Questa unità passa rapidamente a marne emipelagiche indicando un brusco innalzamento relativo del livello marino. Tale evento è riconducibile ad una forte subsidenza che progressivamente si è protratta verso est causata da movimenti di *backthrust* originatisi nel riempimento di avanfossa. Durante il medesimo intervallo di tempo, nell'avanfossa peri-adriatica (monoclinale di Preze), si depongono sedimenti di mare profondo costituiti da torbiditi pelitico-marnose che evolvono verticalmente in arenarie e biocalcareni di piattaforma durante il Tortoniano. Tale trend shallowing-upward riflette anch'esso l'*uplift* generato dai movimenti di *backthrust*, tutt'ora attivi. A partire da questo momento la piattaforma carbonatica di Tirana diventa il depocentro che ospita i sedimenti provenienti sia dai *thrust* dinarici che dai nuovi alti strutturali est-vergenti.

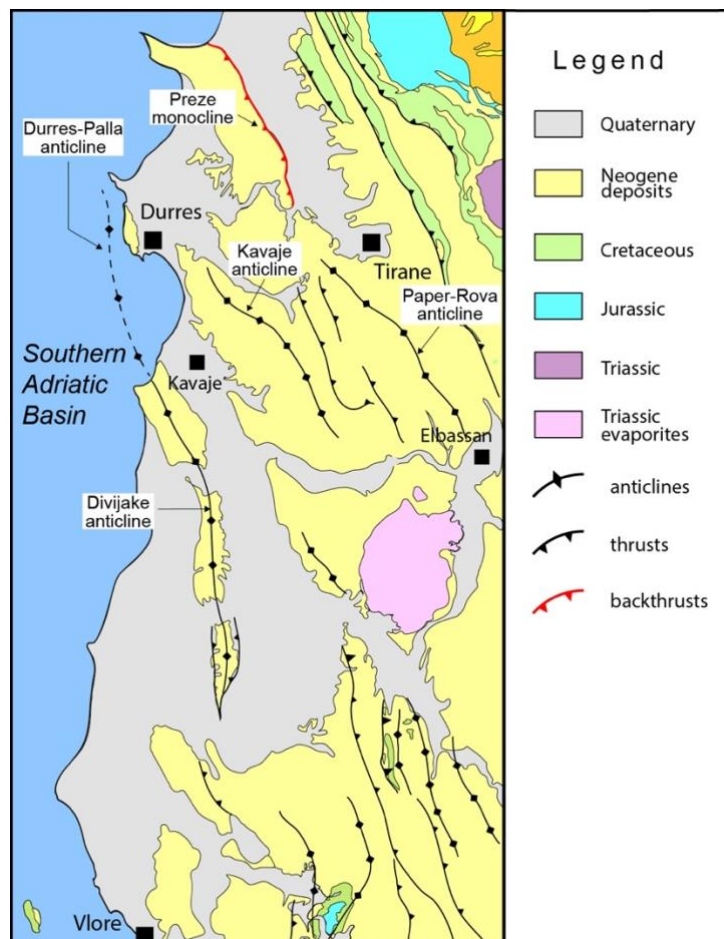


Figura 14 – Principali strutture tettoniche presenti nella PAD. (Modificato da Xhomo et al., 1999; Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002).

Il settore occidentale della depressione peri-adriatica costituisce, dall'Oligocene al Serravalliano, il bacino di avanfossa al fronte dei thrust dinarici su cui si sviluppa il depocentro di Tirana. A partire dal Serravalliano, in questa regione si generano pieghe e faglie di backthrust est-vergenti dovute alla

compressione causata dall'avanzamento verso ovest della catena albanese (Gelati et al., 1997). Si tratta di strette anticlinali separate da ampie sinclinali che si sviluppano in quattro fasi compressive: una pre-serravalliana, una intramessiniana, una miocenica-pliocenica e infine una avvenuta nel Pleistocene inferiore (Aliaj e Mesonjesi, 2022). Il progressivo uplift di queste strutture è testimoniato dalla transizione laterale di facies che si verifica tra il margine orientale e occidentale del bacino. La monoclinale di Preze e l'anticlinale di Kavaje (Fig. 14), come anticipato, mostrano una successione Miocenica che evolve verticalmente da un'ambiente di scarpata/bacino ad uno di piattaforma, mentre nel margine occidentale (anticlinale Durres-Palla, anticlinale di Divjake (Fig. 14) persiste più a lungo un contesto di avanfossa, testimoniato da sedimenti prevalente pelitici e ricchi di foraminiferi planctonici (Aliaj e Mesonjesi, 2022). Durante il Messiniano, entrambi i settori ospitano la deposizione di unità geologiche contenenti evaporiti solfatiche (Pashko 1970, 1973, 2017; Prillo ed Hasanaj, 2002), mentre le unità tempo-equivalenti relative alla depressione di Tirana mostrano una sedimentazione di ambiente lagunare caratterizzata da depositi ricchi di carbone (Dimo et al., 1989; Meço et al., 2000).

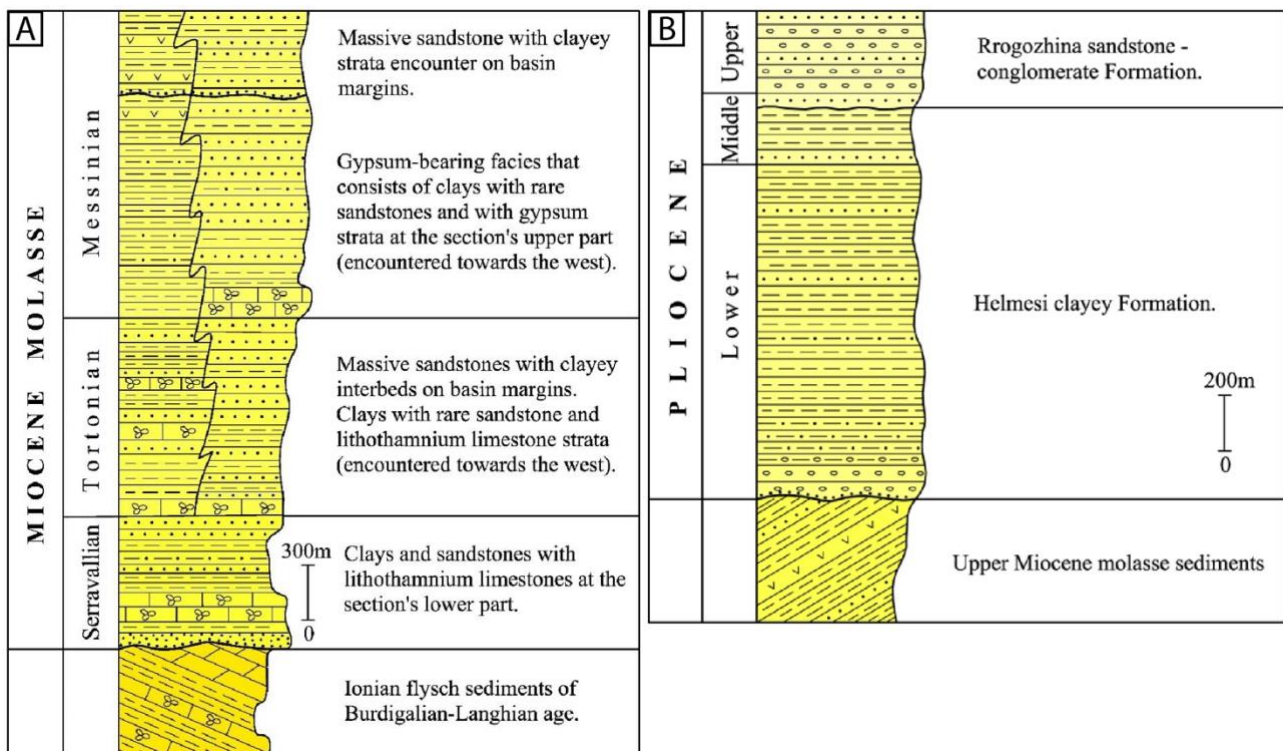


Figura 15 - A) Sezione stratigrafica semplificata del Miocene medio-superiore nella depressione peri-adriatica. La superficie erosiva nella parte alta della sezione rappresenta l'unconformity intra-Messiniana. B) Sezione stratigrafica semplificata dei depositi pliocenici nella depressione peri-adriatica (modificato da Aliaj, 2000a; Aliaj e Mesonjesi, 2022).

La caratterizzazione dei depositi messiniani continentali esula dagli scopi di questo progetto di dottorato, che invece è incentrato sulla successione marina tortoniano-messiniana presente nel settore occidentale della depressione peri-adriatica. Nel paragrafo successivo verrà pertanto approfondita la descrizione su base bibliografica di tale successione. Ad ogni modo, i depositi di età messiniana sono seguiti da sedimenti pliocenici suddivisibili in due formazioni: la Formazione di Helmesi e la Formazione di Rrogozhina (Fig. 15B). Nella Fm. di Helmesi sono state riconosciute 4 biozone; a) *Sphaeroidinellopsis seminulina*, (b) *Globorotalia magaritae*, (c) *Glorotalia puncticulata*, e d) *Globorotalia crassaformis* (Aliaj e Mesonjesi, 2022). Le prime 3 sono riconducibili ad un Pliocene

basale, mentre l'ultima al Pliocene medio. Questa formazione è prevalentemente pelitica, ma presenta una base conglomeratica e/o arenacea. Al tetto della formazione è presente una *unconformity* erosiva che segna il passaggio alla Fm. di Rrogozhina (Xhomo et al., 2005), costituita da facies clastiche conglomeratico-arenitiche. I depositi quaternari ricoprono in discordanza angolare i sedimenti miopliocenici deformati dai retroscorrimenti (Aliaj e Mesonjesi, 2022).

2.3. La crisi di salinità del Messiniano nella Depressione peri-adriatica (*peri-Adriatic Depression* – PAD)

2.3.1. Studi precedenti

I primi studi sulle unità evaporitiche mioceniche condotti in Albania risalgono all'inizio del 20° secolo in cui vennero descritti gli spessi depositi di gesso poco a nord di Valona (Martelli et al., 1910). A quel tempo, tuttavia, non esisteva ancora una stratigrafia ben definita dell'intero intervallo relativo al Miocene, che venne notevolmente migliorata solo nella seconda metà del 20° secolo in seguito alle campagne esplorative volte alla ricerca di idrocarburi e lignite (Pashko et al., 2017). I primi veri studi sul campo hanno interessato i gessi messiniani della successione miocenica affiorante nell'area del Distretto di Kavaje, la quale è stata circoscritta temporalmente nell'intervallo del Miocene superiore (Murataj et al., 1958). A distanza di dieci anni Pashko et al. (1969) realizzarono il primo studio di dettaglio sulla stratigrafia dei depositi messiniani. A seguire, diversi altri studi di stratigrafia sono stati condotti sulle sezioni chiave presenti nel bacino (Dalipi et al., 1974; Shehu et al., 1976; Prillo, 1981; Buli et al., 2001; Prillo and Hasanaj, 1994, 2002; Pashko et al., 2017) e i pozzi esplorativi effettuati risalenti al 1979 (Ministero dell'Industria della Repubblica Popolare d'Albania) hanno evidenziato la presenza di un'unità di alite nell'area di Kavaje (Cocoli et al., 1989; 1992). Questo progetto di dottorato si propone di revisionare il quadro stratigrafico esistente sulla base di nuovi dati e includendo le conoscenze che la comunità scientifica ha raggiunto nella ricostruzione della crisi di salinità negli ultimi decenni. Attraverso una rinnovata caratterizzazione e interpretazione delle unità presenti sia *onshore* che *offshore* ci si pone l'obiettivo di effettuare correlazioni cronostatigrafiche fino alla scala dell'intero bacino Adriatico.

2.3.2. La successione messiniana nella depressione peri-adriatica

Il record sedimentario messiniano che affiora nella PAD è parte della successione neogenica che si sviluppa in continuità dal Miocene medio al Pliocene (Pashko et al., 2017). L'estensione geografica delle evaporiti messiniane nel settore settentrionale della PAD descrive una fascia con orientazione nord-sud compresa tra le località Kepi i Rodonit e Rrogozhina (Fig. 16). Proseguendo verso Sud le evaporiti lasciano posto a depositi messiniani costituiti esclusivamente da unità terrigene caratterizzate da facies fluvio-deltizie. Procedendo ulteriormente verso Sud tornano ad affiorare i gessi messiniani nei pressi di Valona (Pashko et al., 2017). Le unità della successione tortoniano-messiniana sono state classificate su base litostratigrafica e biostratigrafica da Prillo e Hasanaj (2002) dopo una revisione del precedente lavoro di Dalipi et al. (1974). Attraverso lo studio di 6 sezioni chiave (Fig. 17) esse sono state suddivise complessivamente in depositi *pre-Lago-Mare* (Unit 1) e *Lago-Mare* (Unit 2).

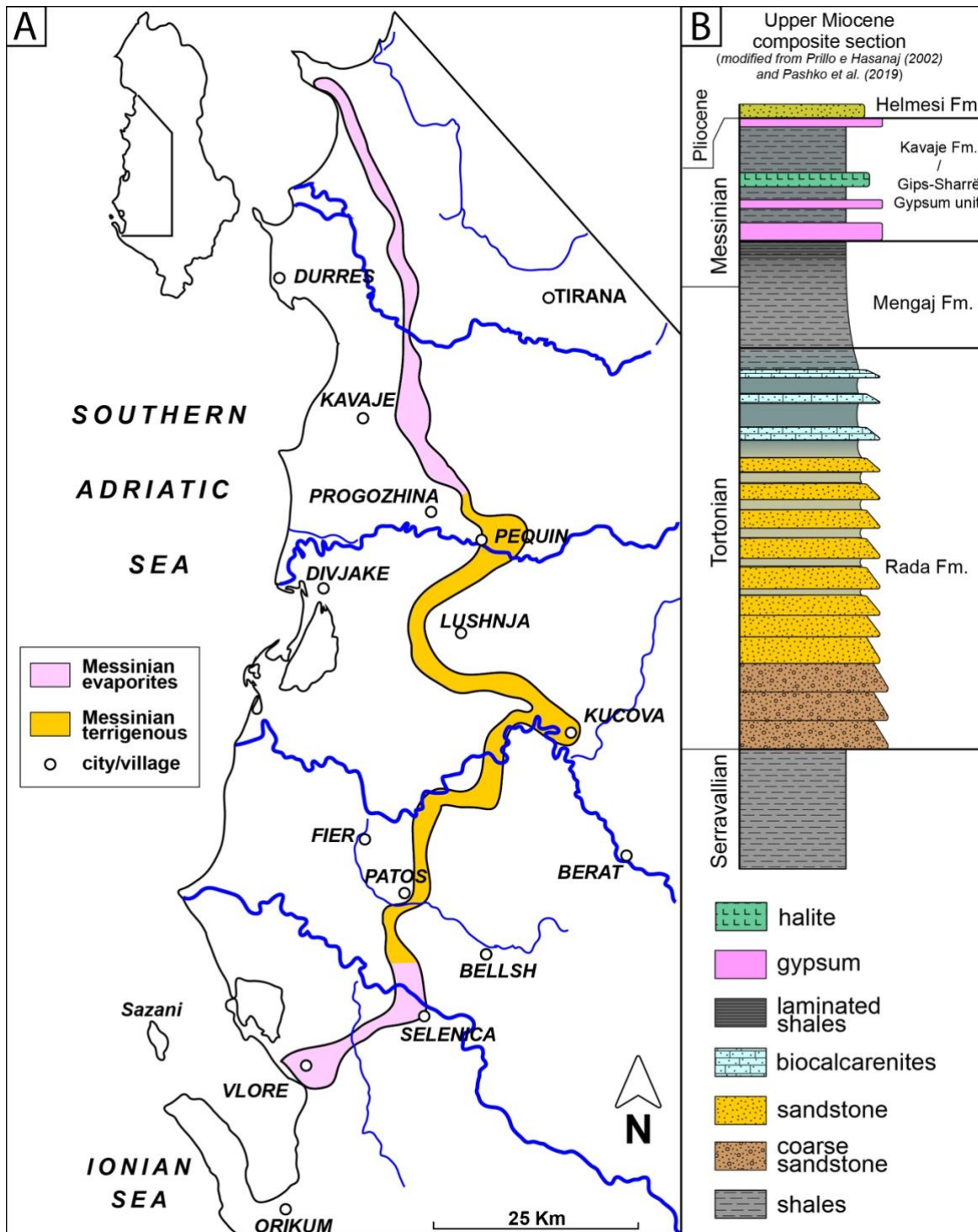


Figura 16 - A) Carta schematica della distribuzione dei depositi messiniani nella depressione peri-adriatica. B) Sezione stratigrafica tipo della PAD (modificato da Prillo e Hasanaj, 2002; Pashko et al., 2017).

Unit 1 – pre-Lago-Mare

A questa unità appartengono, in ordine stratigrafico, le Formazioni Rada, di Mengaj e di Kavaje.

La Formazione Rada (Fig. 16B) è caratterizzata da una porzione inferiore data da depositi grossolani principalmente costituiti da conglomerati e arenarie, mentre la porzione superiore è generalmente dominata da peliti grigio-bluastre che possono contenere fino a 3 livelli di carbonati biogenici. Questa formazione è ben espressa nelle sezioni di Kavaje e di Thartor (Fig. 17). I fossili guida sono

rappresentati dalle associazioni a *Pecten vigolensis* (Marcu, 1988, 1995), indicatori di basse batimetrie.

La Formazione di Mengaj (Fig. 16) rappresenta il record sedimentario tempo-equivalente della Formazione Tripoli in Italia (Calalongo, 1970; Iaccarino, 1985). Nell'area di Kavaje essa è suddivisibile in 3 unità sulla base del contenuto paleontologico: i) una inferiore contenente solo foraminiferi rimaneggiati; ii) una intermedia caratterizzata dalla presenza dei gasteropodi marini dei generi *Ancylina* e *Clavatula* e iii) una superiore che mostra un'associazione oligotipica con *Turborotalita multiloba* e *Neogloboquadrina acostaensis* con avvolgimento destro, riconducibile alla *non-distinctive zone* tardo messiniana (NDZ; Iaccarino, 1985).

La Formazione Kavaje (Fig. 16B) rappresenta l'intervallo contenente depositi evaporitici e viene suddivisa in 2 intervalli: i) uno inferiore (50 m di spessore) costituito da orizzonti di gesso separati da intervalli pelitici, un intervallo di peliti massive di 50 metri e un orizzonte di gesso spesso 15 metri; ii) uno superiore costituito da depositi terrigeni (arenarie a grana fine, argille massive e lenti conglomeratiche) a cui segue l'ultimo orizzonte di gesso. Lo spessore di questa formazione è molto variabile e nella sezione di Kërçukje e di Durazzo è notevolmente più esiguo.

Unit 2 – Lago-Mare

La successione raggiunge il suo massimo sviluppo nelle sezioni di Durazzo e Gonet (Fig. 17), costituita da una predominante componente arenitica e da un conglomerato basale (Prillo e Hasanaj, 2002). La presenza di *Cyprideis*, *Leptocythere* sp., *Candonid*, *Maeotocythere* cf. *Loxocauda* cf. *limbata*, *Loxocauda* cf. *limbata*, data la loro affinità con le faune della Paratetide (Prillo e Hasanaj, 2002), indicano un episodio di sedimentazione non marina del tardo Messiniano. Nonostante ciò, a questi depositi viene comunemente attribuita, ancora oggi, un'età pliocenica, in quanto considerati la base della Formazione di Helmesi (Aliaj et al., 2000a, 2020).

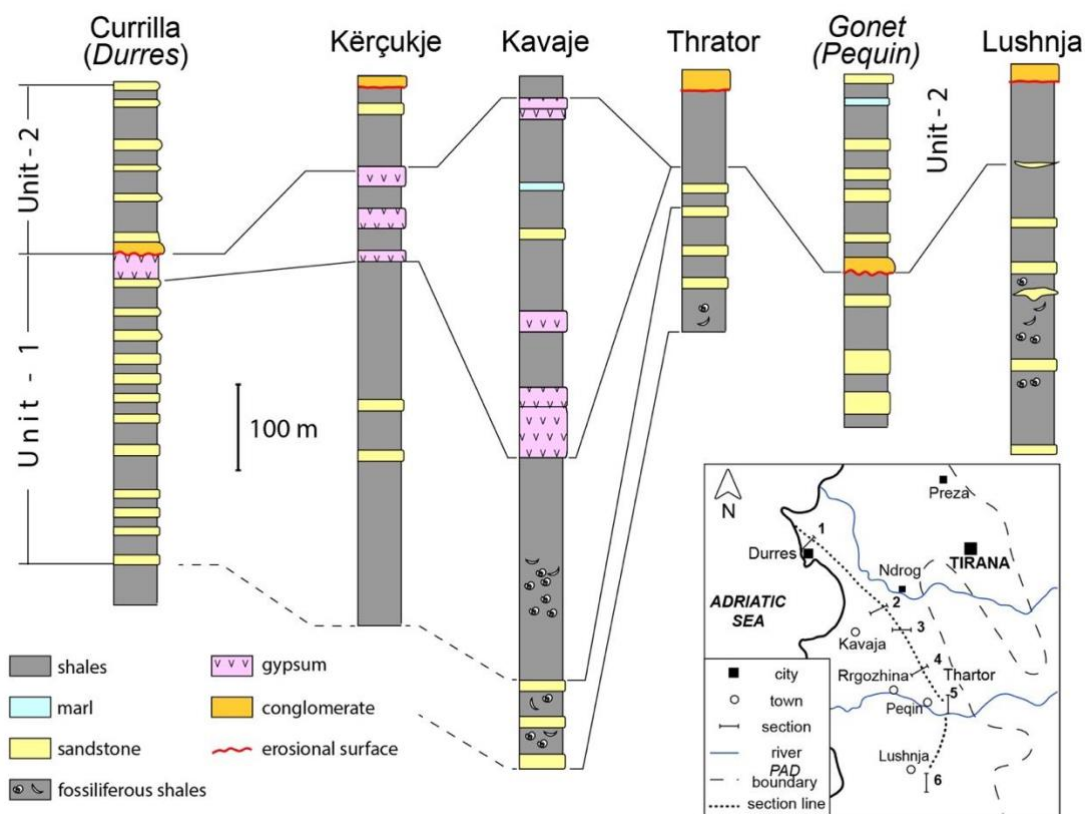


Figura 17 Correlazione stratigrafica delle 6 sezioni studiate nei lavori precedenti (modificato da Prillo e Hasanaj, 2002).

Pashko et al. (2017) forniscono una descrizione molto diversa della Formazione di Kavaje che viene indagata nell'omonimo comparto geografico e suddivisa in 3 unità: i) una inferiore, denominata Gips-Sharrë Gypsum, costituita da alternanze ritmiche di orizzonti di gessi primari e marne grigio blu; ii) una intermedia, costituito da peliti contenenti un corpo salino (alite) non affiorante individuato da diversi pozzi esplorativi; iii) una superiore, denominata Mushnike Gypsum, anch'essa caratterizzato da un'alternanza ritmica di livelli di gesso (sia gessi primari sia gessoareniti) e marne. Secondo l'autore questa rappresenterebbe la successione evaporitica completa accumulatasi in un bacino caratterizzato da forte subsidenza, mentre le sezioni di Durazzo e Valona mostrerebbero solamente successioni incomplete depositatesi in bacini marginali poco profondi.

2.4. Aree di studio

All'interno della depressione peri-adriatica sono state selezionate tre aree di studio nelle quali condurre le indagini in affioramento e la raccolta di campioni per analisi di laboratorio (Fig. 18). Esse sono localizzate sia nel settore settentrionale del PAD (l'area di Durazzo o Durrës e di Kavaje), sia lungo il confine meridionale (area di Valona o Vlora). La loro scelta è stata guidata dalle informazioni riportate nei lavori precedenti, mirando in particolare alle località in cui affiorassero unità evaporitiche. Il riconoscimento delle unità evaporitiche costituisce infatti uno degli strumenti più efficaci per la ricostruzione della cronistoria della crisi di salinità. Questo avviene prevalentemente attraverso lo studio delle facies, in quanto indicatori di un particolare contesto deposizionale a sua volta correlabile con un determinato stadio evolutivo. Lo stesso obiettivo può essere perseguito utilizzando le evaporiti per la determinazione del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, un utile strumento per discriminare le evaporiti inferiori (PLG, RLG) da quelle superiori (UG) aventi la firma isotopica rispettivamente del

primo e del terzo stadio della crisi. Le indagini sono state condotte in molteplici affioramenti all'interno di ogni area, portando all'individuazione di 4 sezioni rappresentative della successione tortoniano-pliocenica.

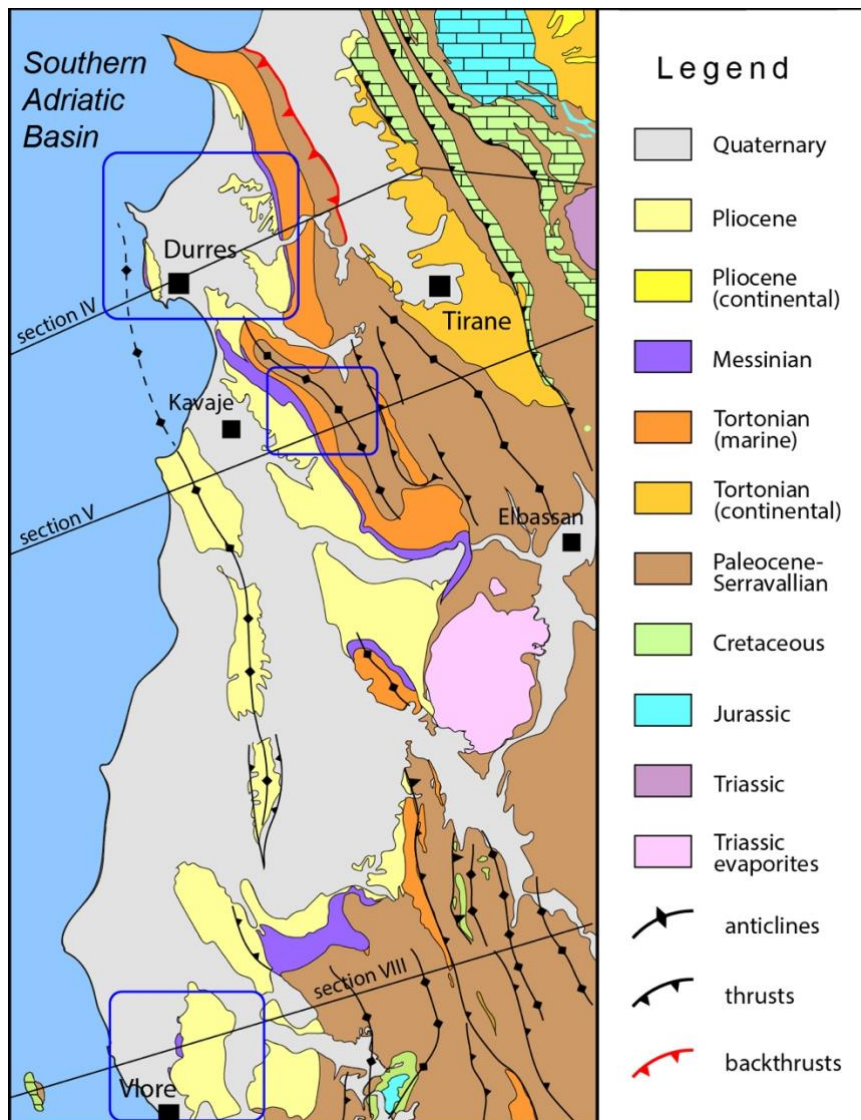


Figura 18 – Carta geologica semplificata della depressione peri-adriatica (PAD) e ubicazione delle aree di studio (modificato da Xhomo et al., 1999; Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2009).

3. RISULTATI

3.1. L'onset della crisi di salinità nella Depressione peri-adriatica

3.1.1. La sezione di Rubjêke (Durazzo)

La sezione è ubicata nella monoclinale di Preze (Fig. 19), nella quale affiora una successione sedimentaria continua dal Langhiano al Messiniano. L'unità basale della sezione indagata è costituita in prevalenza da arenarie siltose poco cementate a cui sono intercalati 8 livelli biocalcarenitici spessi dai 20 ai 30 centimetri. Questi ultimi contengono resti di lamellibranchi, gasteropodi, alghe corallinacee, miliolidi e briozoi, mentre negli intervalli arenaceo-siltosi sono presenti per lo più valve di ostreidi ben preservate, particolarmente abbondanti al di sopra del primo livello biocalcarenitico. Queste caratteristiche sono in buon accordo con la descrizione del tetto della Formazione della Rada riportata da Prillo e Hasanaj (2002). La sezione prosegue verso l'alto con un'unità costituita da peliti marnose grigio-azzurre molto poco cementate per uno spessore totale di 45 metri, di cui però affiora esclusivamente la porzione inferiore. Al di sopra di questi depositi affiora un'unità evaporitica costituita da gessi primari i quali mostrano una facies a selenite gigante con cristalli geminati a coda di rondine (Lugli et al., 2010) che possono superare i 2 metri di lunghezza. Considerando la giacitura e la facies di questa unità evaporitica, come vedremo nel paragrafo successivo, è ragionevole pensare che questa successione messiniana sia continua e comprenda l'onset della MSC. Sfortunatamente, non essendo ben affiorante la base, non è stato possibile indagare il passaggio dal messiniano pre-evaporitico alle successive condizioni iperaline.

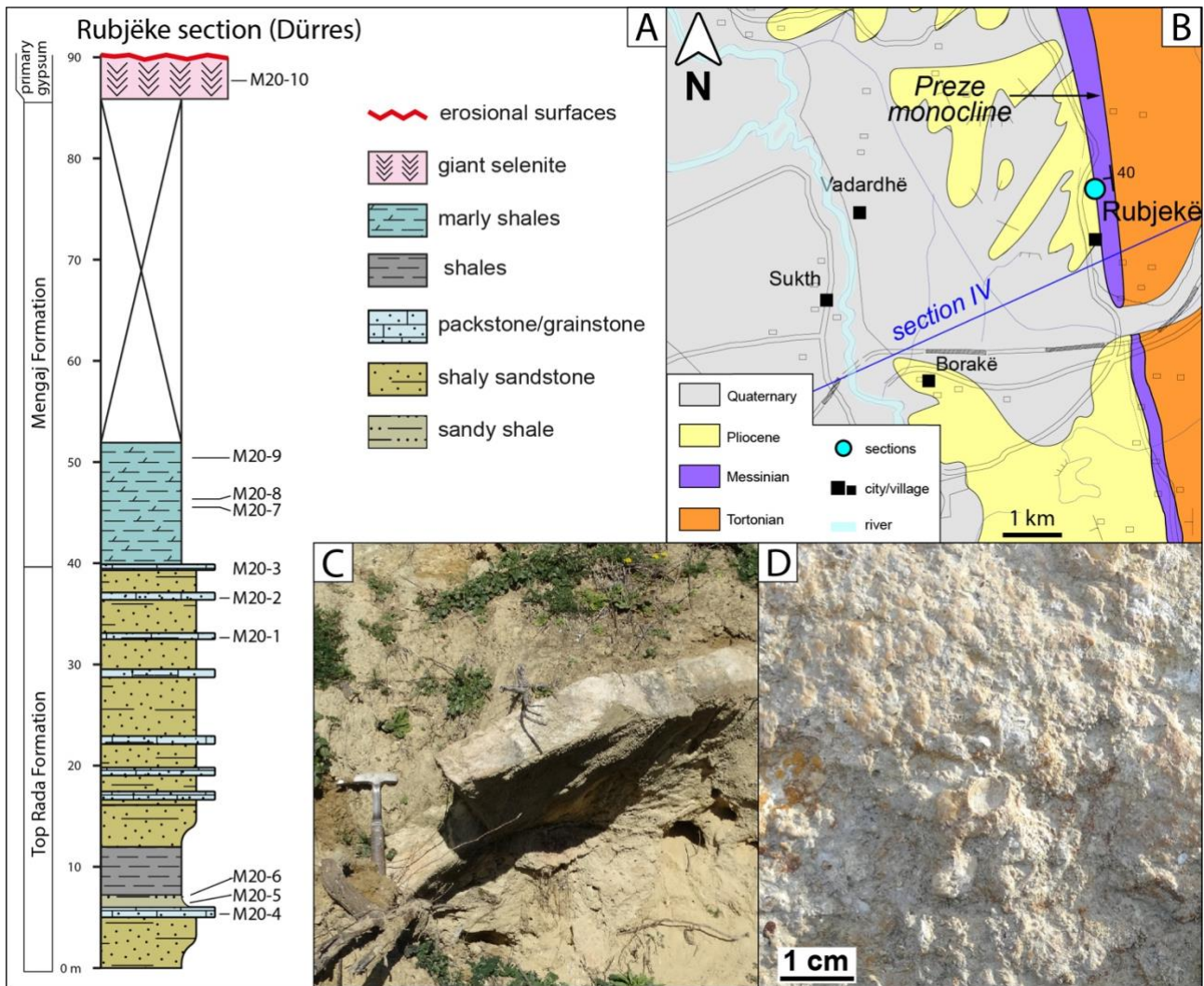


Figura 19 - A) Colonna stratigrafica della sezione di Rubjėke. B) Ubicazione della sezione sulla carta geologica in cui sono stati ridefiniti i limiti delle unit  geologiche (modificato da da Shėrbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002). C) Livello biocalcarenitico. D) Ingrandimento sul contenuto fossilifero dei livelli biocalcarenitici.

3.1.2. La sezione di Currilla (Durazzo)

La successione messiniana affiora lungo tutta la costa di Durazzo, che si estende dalla spiaggia di Currilla alla localit  di Porto Romano (Fig. 20). Questo tratto litorale presenta morfologie molto ripide dovute all'emersione del fianco orientale dell'anticlinale Durrės-Palla, il cui piano assiale   collocato poco a largo della costa. Questa struttura tettonica porta a giorno una spessa successione sedimentaria che va dal Tortoniano al Pliocene e che nelle immediate vicinanze della citt  di Durazzo raggiunge la sua massima espressione. In questo paragrafo ci limiteremo a descrivere la porzione inferiore della sezione, che al suo tetto termina con un'unit  evaporitica (Fig. 20A).

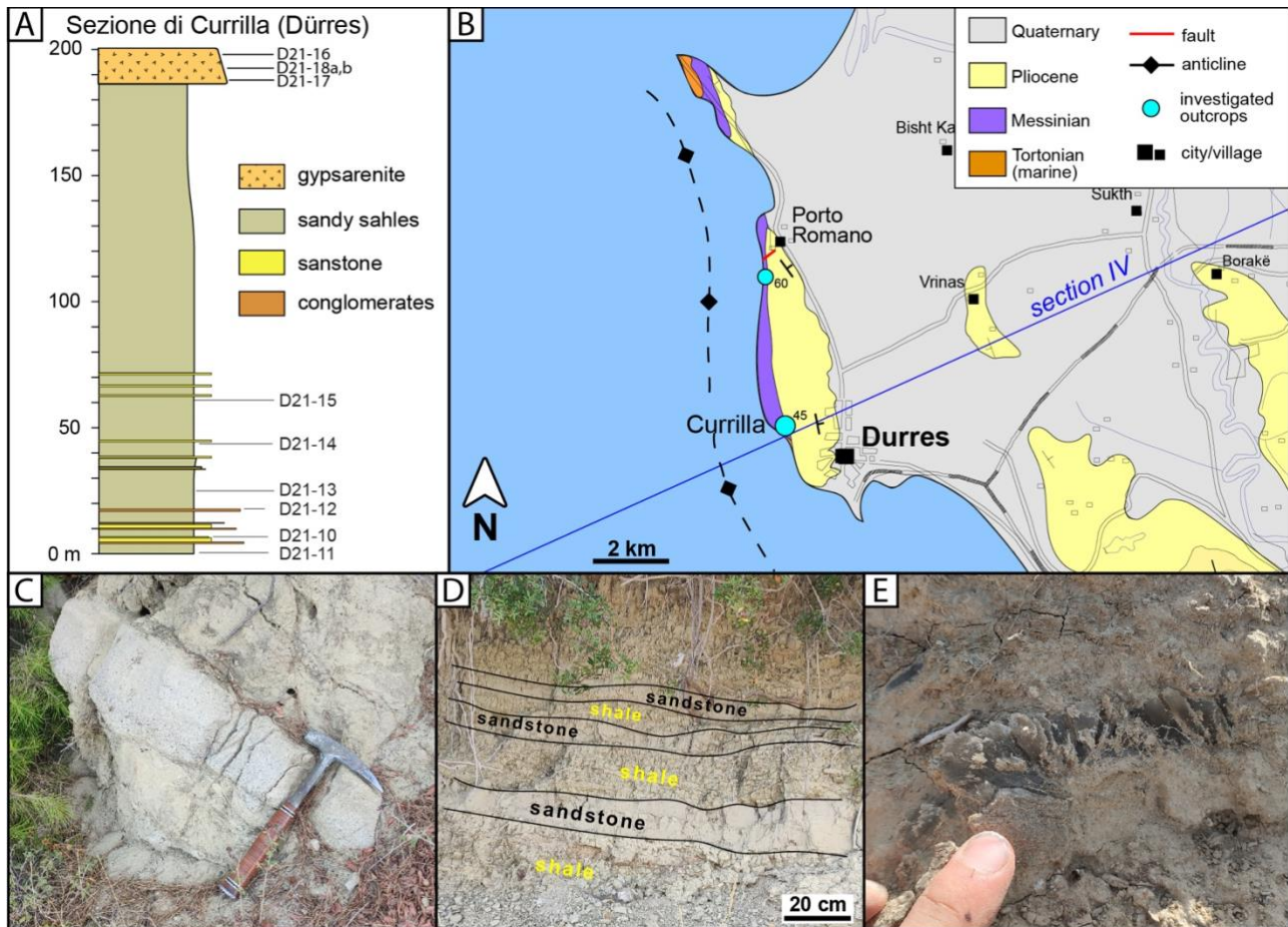


Figura 20 –A) Colonnina stratigrafica della successione pre-evaporitica della sezione di Currilla. B) Ubicazione degli affioramenti indagati sulla carta geologica (modificata da da Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002). C) Orizzonte di arenaria grossolana gradata alla base della successione. D) Alternanze arenaceo-pelitiche nelle torbiditi pre-evaporitiche. E) Cristalli di gesso diagenetico all'interno dei livelli pelitici.

La successione pre-evaporitica risulta discretamente esposta solamente nella parte basale, uno dei principali motivi per cui, al pari della sezione di Rubjëke, non si è rivelata utile per uno studio di dettaglio volto all'individuazione dell'onset della crisi. Tuttavia, le caratteristiche del pre-evaporitico affiorante (circa i primi 80 metri della sezione) permettono di ottenere informazioni sul contesto deposizionale relativo approssimativamente al Tortoniano terminale-Messiniano basale. La successione inizia quindi con depositi silicoclastici caratterizzati da sottili alternanze di livelli grossolani (conglomerati, microconglomerati, arenarie) e livelli pelitici di colore bruno chiaro (Fig. 20C, D). Gli orizzonti arenitici e conglomeratici non superano mai gli 0,5 metri di spessore e mostrano tutti una gradazione normale (Fig. 20C). Nei livelli a granulometria più fine è stata invece riscontrata la frequente presenza di cristalli trasparenti di gesso diagenetico (Fig. 20E). A partire da circa 80 metri la successione risulta mal affiorante. Nonostante ciò, la morfologia del terreno e le porzioni di suolo non coperte dalla vegetazione suggeriscono una predominanza della frazione pelitica. Si può dunque notare un generale andamento *fining-upward* che coinvolge tutta l'unità per uno spessore totale di circa 180 metri. La successione mostra quindi un trend simile a quello delle sezioni di Rubjëke e di Kavaje, dove, dai depositi grossolani della Fm. Rada si passa gradualmente alle peliti della Fm. di Mengaj. Tuttavia, a Currilla questi depositi sono privi di macrofossili suggerendo un contesto deposizionale più profondo. La successione termina con un'unità evaporitica clastica, le cui caratteristiche verranno affrontate successivamente nel paragrafo dedicato alle evaporiti.

3.1.3. L'area di Kavaje

Sezioni studiate

Ad est del distretto di Kavaje si sviluppa con direzione NO-SE una grande anticlinale che si estende per oltre 30 km tra il Golfo di Durazzo e il villaggio di Peqin. Al pari delle altre principali strutture tettoniche affioranti nella PAD (monoclinali di Preze e Paper-Rova), essa si è originata da un retroscorrimento regionale attivo sin dal Serravalliano (Gelati et al., 1997). La successione sedimentaria qui affiorante copre l'intervallo che va dal Serravalliano al Pliocene e presenta numerose somiglianze con i depositi marini della monoclinale di Preze. Questa successione rappresenta la parte centrale della PAD (Pashko et al., 2017) e differisce significativamente dall'area più interna (monoclinale di Paper-Rova), in cui affiora un *record* tardo-miocenico caratterizzato da prevalenti depositi continentali (Gelati et al., 1997). Nel versante ovest dell'anticlinale di Kavaje sono presenti diverse cave attive di gesso messiniano (Fig. 21).

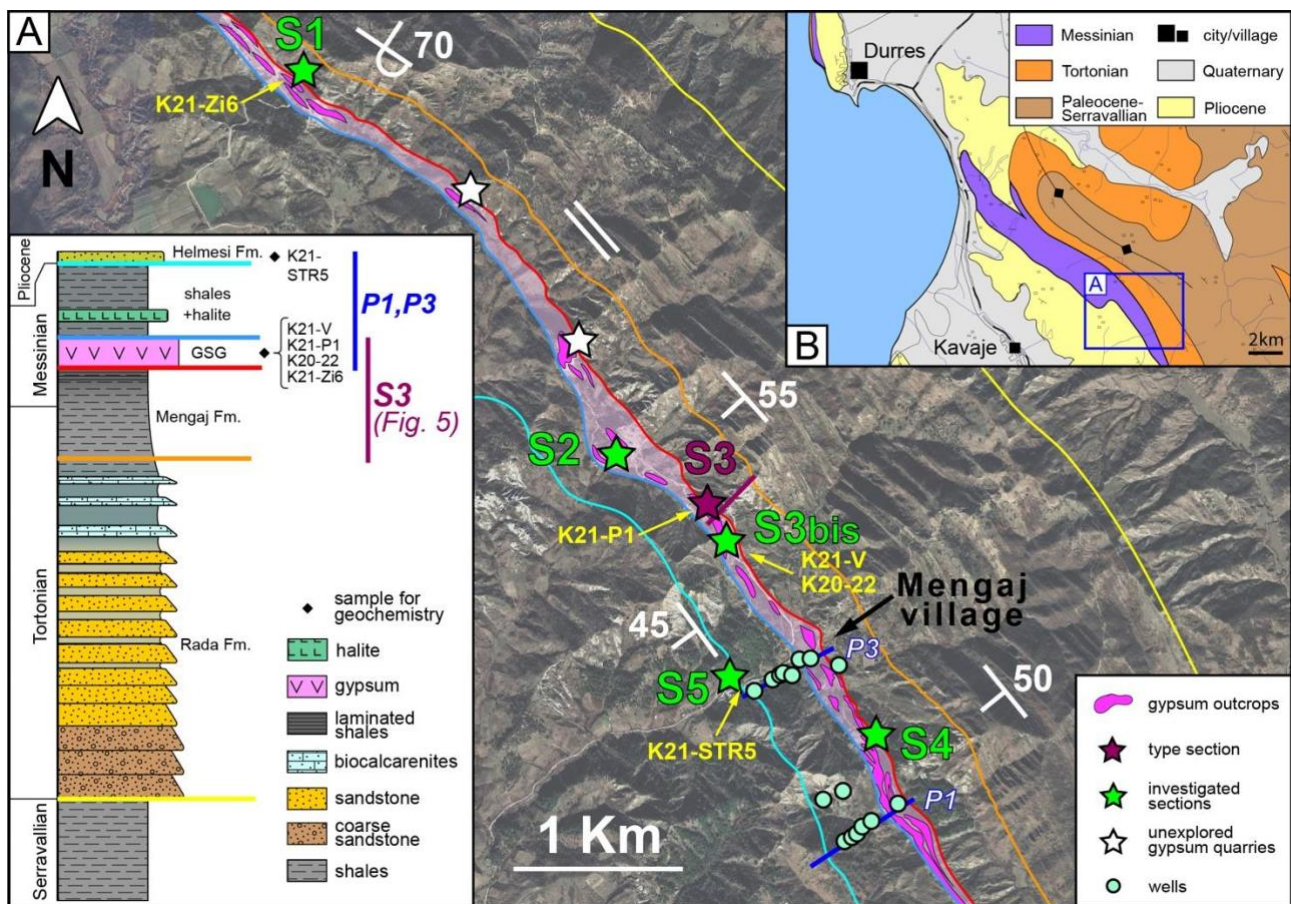


Figura 21 – A) Area di studio in cui sono ubicate le sezioni indagate presso le cave di gesso, i campioni utilizzati per le analisi geochimiche e la posizione dei sondaggi esplorativi del 1979. I limiti tra le unità e gli assetti stratigrafici indicati sono il risultato del rilevamento geologico condotto nell'area. Sulla sinistra è presente la successione stratigrafica semplificata di riferimento. B) Ubicazione dell'area di studio nella carta geologica (modificato da Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002).

La sezione S3 (41.203376, 19.635016; Fig. 22), situata presso una cava nei pressi dell'abitato di Mengaj (Fig. 21), rappresenta il punto di migliore esposizione della successione tortoniano-messiniana in quest'area (e probabilmente nell'intera Albania) ed è l'unica potenzialmente contenente l'*onset* della crisi di salinità. Di seguito, viene fornita una breve introduzione alla stratigrafia della successione miocenica dell'area di Kavaje.

Stratigrafia

Anche in quest'area, così come nella monoclinale di Preze (sezione di Rubjėke), la Formazione Rada sembra rispettare l'organizzazione descritta da Prillo e Hasanaj (2002), con un membro inferiore, dominato da depositi grossolani arenitici e conglomeratici, e uno superiore composto prevalentemente da peliti sabbiose a cui sono intercalati livelli di biocalcareni (Fig. 22A, 23B, C). La base della sezione S3 è collocata in corrispondenza dell'orizzonte biocalcarenitico più alto e ha uno spessore totale di circa 280 metri fino alla base delle evaporiti. A seguire, la Formazione Mengaj prosegue l'andamento di generale *fining-upward* evidenziato già al tetto della Fm. Rada. Essa risulta generalmente costituita da peliti massive o debolmente laminate e può essere a sua volta suddivisa in 3 sottounità (Fig. 22A); i) una inferiore (*sub-unit 1*) composta da peliti sabbiose con rara presenza di macrofossili; ii) una intermedia (*sub-unit 2*) con peliti grigio-bluestre con alto contenuto fossilifero; iii) una superiore (*sub-unit 3*) costituita da peliti scure caratterizzate da una quasi totale assenza di macrofossili. La presenza di detrito, legata all'estrazione di gesso, omette un intervallo stratigrafico spesso circa 50 metri a cavallo delle *sub-unit 2* e *3*, rendendo impossibile il tracciamento di un limite certo tra di esse. Al tetto della subunità 3, immediatamente al di sotto dei gessi, sono presenti 2,5 metri di peliti estremamente ricche di materia organica e caratterizzate da una forte laminazione, le quali rappresentano l'unica apprezzabile variazione litologica nella porzione superiore della formazione. All'interno di questo intervallo è inoltre presente un livello più marnoso dal colore grigio chiaro (spesso 20-30 cm) posto circa 0,5 metri al di sotto della base delle evaporiti (Fig. 22B). Queste ultime, appartenenti all'unità Gips-Sharrė Gypsum (Pashko et al., 2017), mostrano facies primarie di selenite massiva (Fig. 22C, D) al contatto con la sottostante Formazione di Mengaj.

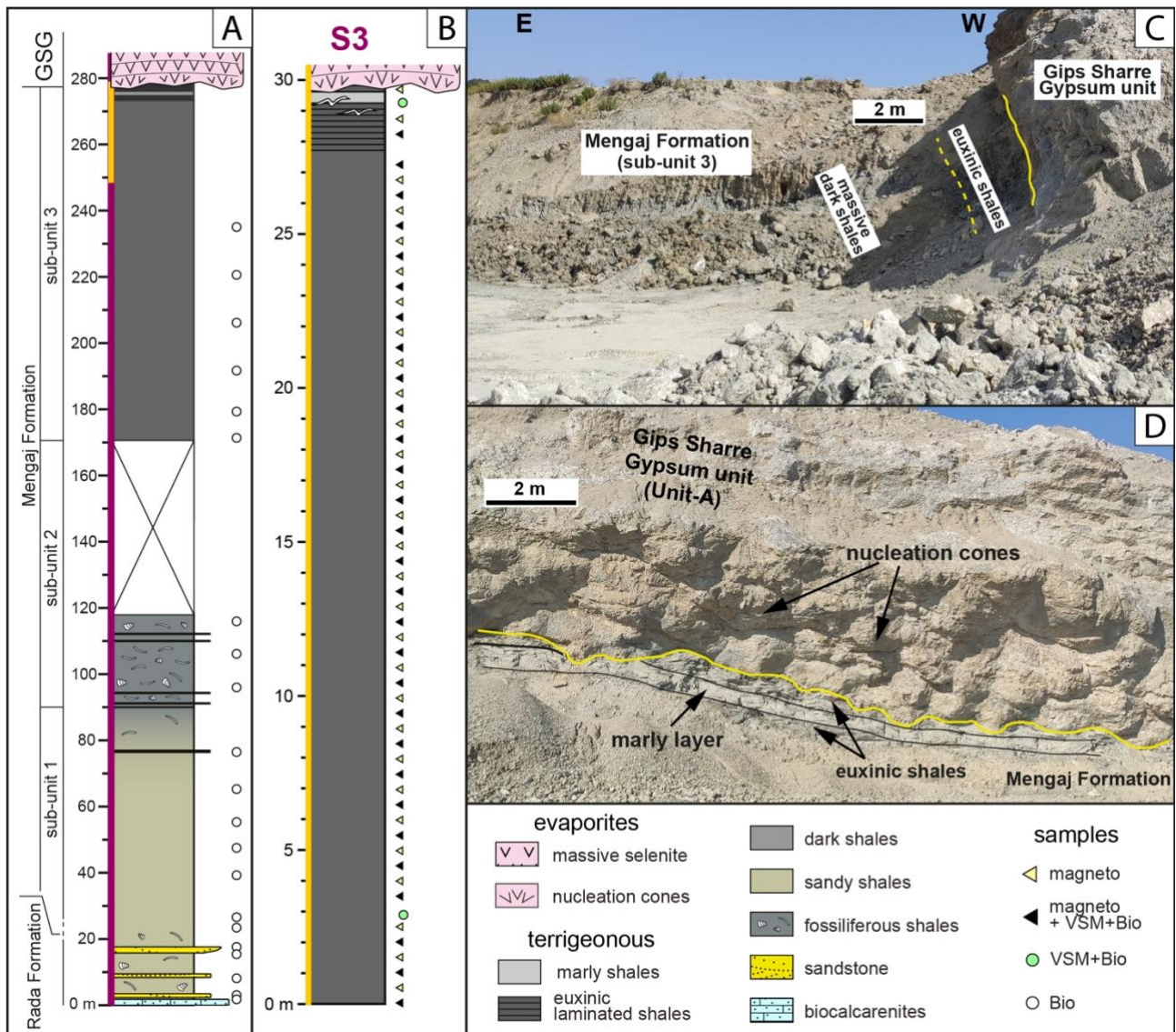


Figura 22 – A) Colonnina stratigrafica della sezione S3, la quale si sviluppa dal tetto della Fm. Rada fino alla base delle evaporiti (GSG = Gips-Sharrë Gypsum unit). B) Ingrandimento sugli ultimi 30 metri della Fm. di Mengaj campionati per indagini bio-magnetostratigrafiche. C) Gli ultimi 30 metri della Fm. di Mengaj in cui è evidenziato il passaggio alle peliti euxiniche fittamente laminate. D) Contatto tra la Fm. di Mengaj e l'unità GSG: da notare l'orizzonte marnoso nelle peliti euxiniche e i coni di nucleazione alla base delle evaporiti.

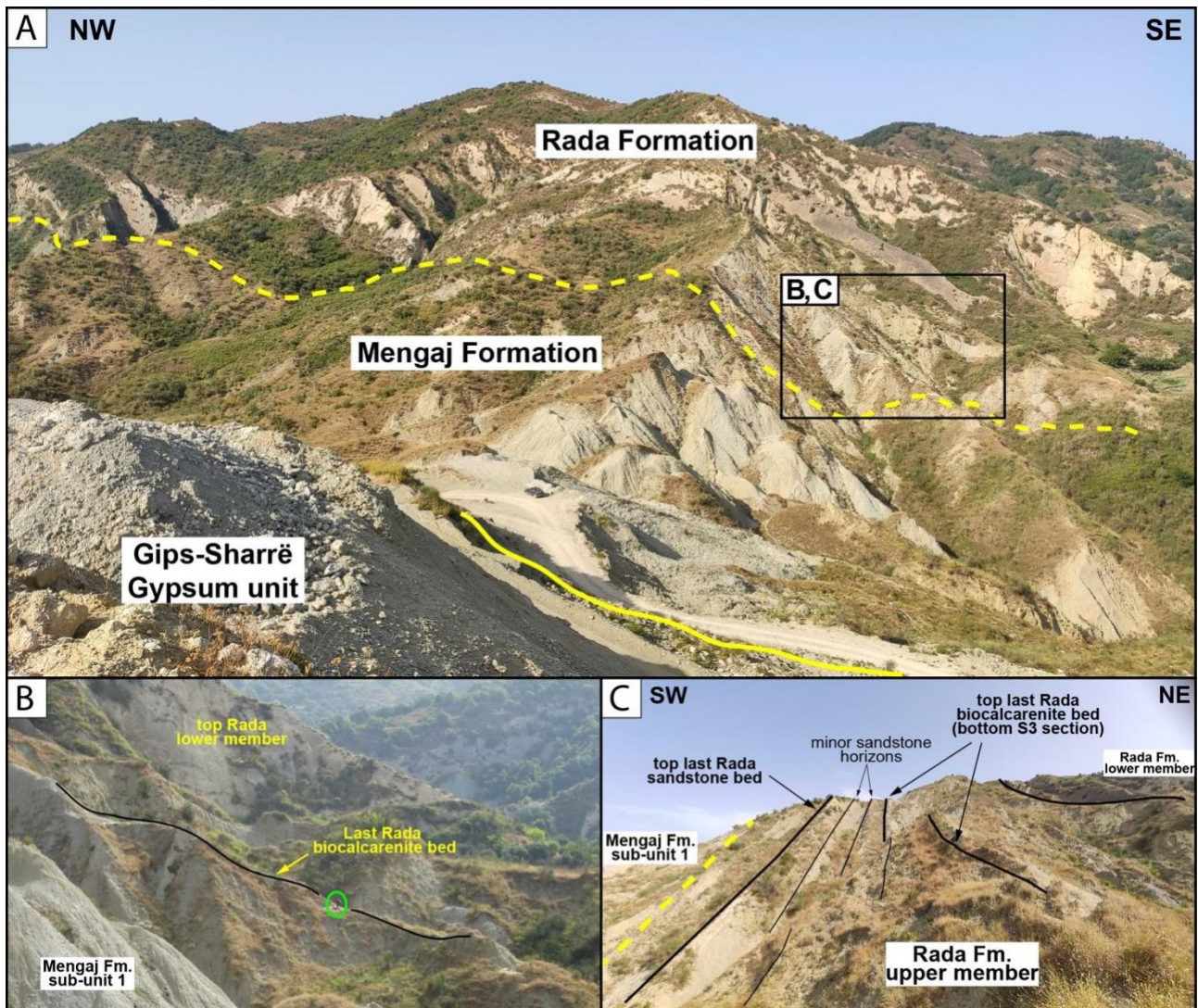


Figura 23 – A) Foto panoramica della sezione S3 che mostra il passaggio graduale dalla Fm. Rada alla Fm. di Mengaj con immersione della successione verso sud-ovest. B) Ingrandimento che mostra il campionamento (cerchio verde) dell'ultimo orizzonte biocalcarenitico della Fm. Rada. C) Stratigrafia della porzione S3, in cui la base coincide con l'ultimo orizzonte biocalcarenitico all'interno del membro superiore della Fm. Rada.

Analisi biostratigrafiche

Le indagini biostratigrafiche sono state condotte sull'intera sezione S3 per cercare di tracciare il limite Tortoniano-Messiniano; l'abbondante frazione inorganica presente nei residui, unitamente alla scarsità di foraminiferi, non ha consentito di raggiungere questo obiettivo. Tuttavia, basandosi su quanto osservato in affioramento e sulle informazioni presenti in bibliografia, è presumibile che questo limite corrisponda al passaggio tra le sottounità 2 e 3 della Fm. Mengaj, dove viene registrata una drastica riduzione delle macrofaune. Anche gli ultimi 30 metri della Fm. di Mengaj (indagati con passo di campionamento minore) mostrano generalmente un'abbondante frazione inorganica costituita da granuli silicoclastici (principalmente miche) e granuli di sedimento non disciolto con la presenza diffusa di noduli di pirite e ossidi/idrossidi di ferro. La componente biogenica è costituita principalmente da frammenti di conchiglie di molluschi, squame di pesce, otoliti, ostracodi, foraminiferi e frammenti vegetali. L'abbondanza di foraminiferi (sia planctonici che bentonici) non è omogenea lungo la sezione, poiché diversi campioni appaiono sterili (Fig. 24). Tra i foraminiferi

bentonici, *Bolivina* e *Bulimina* sono i generi più comuni, dominati rispettivamente da *Bolivina spathulata* e *Bulimina aculeata*. Sono presenti anche *Bolivina dilatata/dentellata* e *Bulimina echinata*. A partire da circa 20 m, aumenta l'abbondanza di foraminiferi trocospirali, dominati da *Ammonia tepida* associata ad alcuni rari esemplari di *Elphidium macellum*. I foraminiferi non sono più presenti oltre i 27,5 metri, sopra la vetta monospecifica di *A. tepida*. I foraminiferi planctonici sono molto rari e limitati all'intervallo 0-7,5 m. Tra queste *Orbulina universa* e *Neogloboquadrina acostaensis* ad avvolgimento dx sono le specie più abbondanti, particolarmente abbondanti tra i 4 e 6 metri. *N. acostaensis* ad avvolgimento dx è presente anche in associazione con *Turborotalita multiloba* e *Turborotalita quinqueloba* tra 6 e 8 metri. In generale, la conservazione dei gusci non è ottimale, mostrando talvolta ricristallizzazione talvolta piritizzazione/ossidazione, il che rende essenziale combinare i dati biostratigrafici con la magnetostratigrafia e l'analisi magnetica delle rocce.

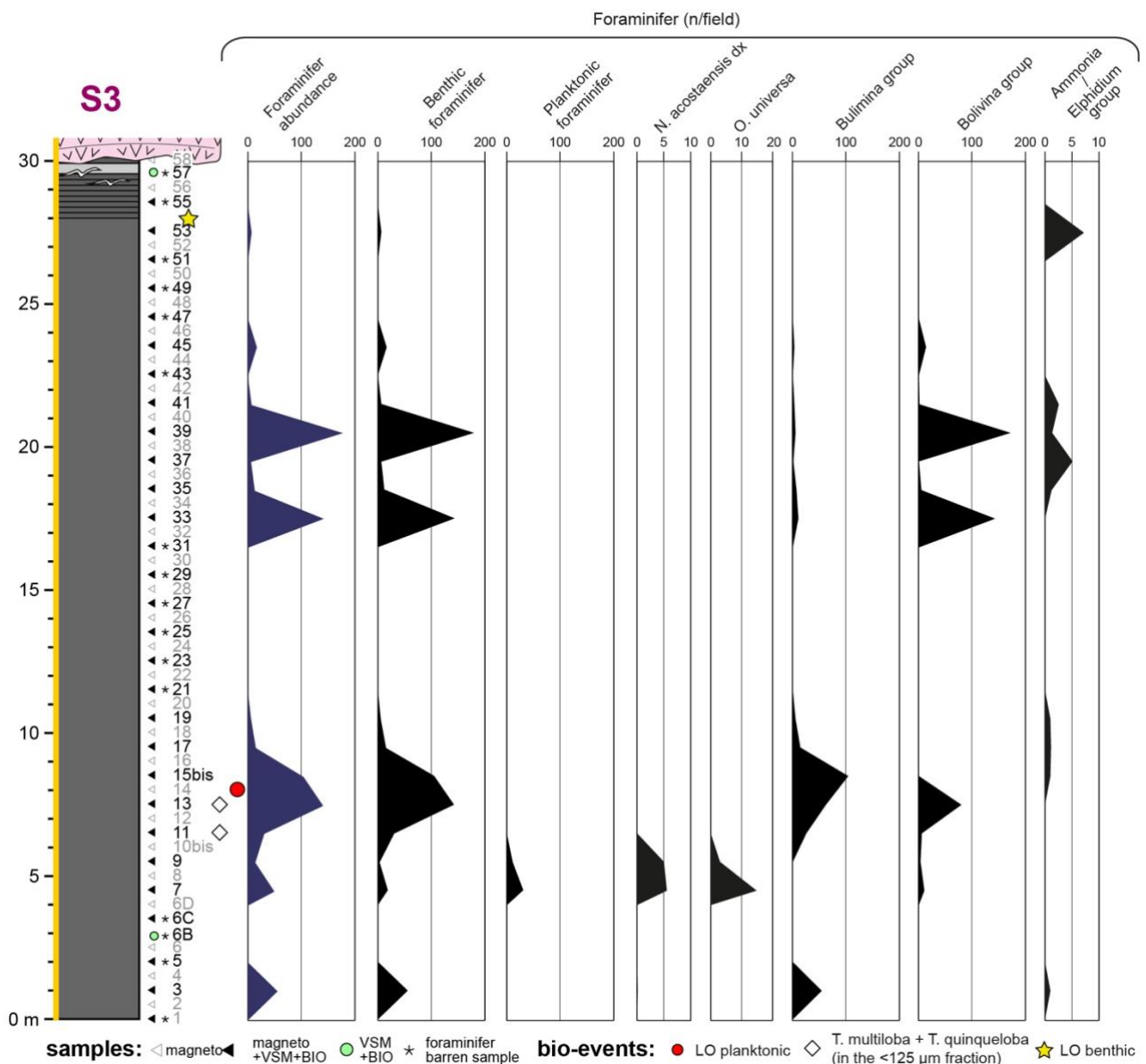


Figura 24 – Analisi semiquantitative del contenuto in foraminiferi plottato in senso stratigrafico. Notare come l'abbondanza totale di foraminiferi sia data quasi esclusivamente da foraminiferi bentonici. Di fianco alla colonnina stratigrafica sono stati annotati i bio-eventi riconosciuti: presenza di *T. multiloba* tra 6,5 e 7,5 m, ultima presenza di foraminiferi planctonici a 7,5 m, ultima presenza di foraminiferi bentonici a 27,5 m.

Analisi magnetostratigrafiche

Sul totale dei 61 campioni che ricoprono interamente gli ultimi 30 metri della Fm. di Mengaj, 3 non hanno fornito risultati interpretabili. Dei restanti 57 campioni, 8 sono stati smagnetizzati termicamente fino a temperature superiori a 600°C mentre la maggior parte di essi ha mostrato un aumento di NRM con orientamento casuale già intorno ai 350-400°C. La smagnetizzazione termica ha rivelato in tutti i campioni la presenza di una componente viscosa che è generalmente limitata tra la temperatura ambiente e 120 °C circa. Una volta rimossa questa componente, i campioni possono essere sostanzialmente divisi in 2 gruppi (Fig. 25):

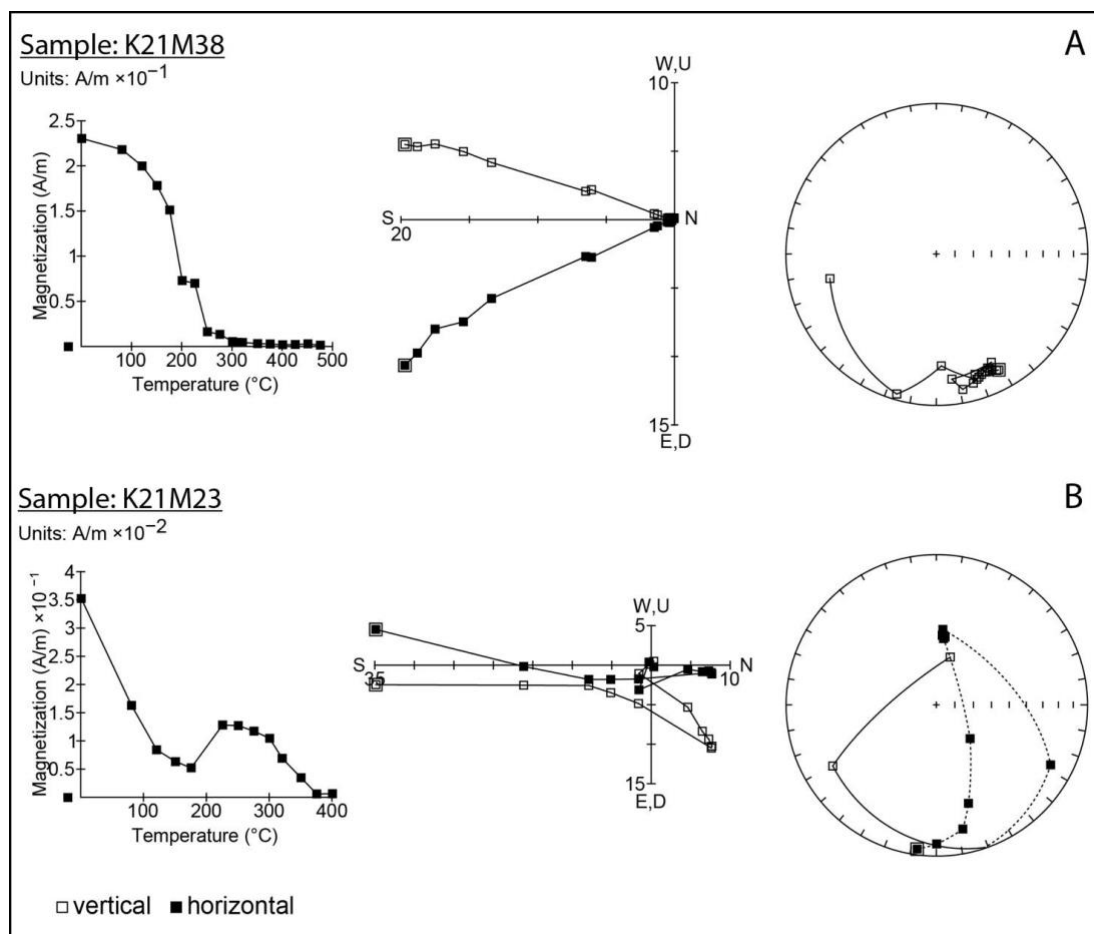


Figura 25 – Diagrammi di smagnetizzazione termica (Zijderveld, 1967) di due campioni rappresentativi. A) Campione con una singola componente di polarità inversa (rSC) compresa tra 120 e ~ 375-400 °C. B) Campione con due componenti; una componente RLTC a bassa temperatura fino a circa 200 °C e una componente nHTC che non superi i 400 °C.

- campioni a singola componente (Fig. 25A, Tab. 1) a polarità inversa (rSC, *reverse single component*) compreso tra ~ 120 e ~ 400 °C (raramente superiore a 600 °C);
- campioni a doppia componente (Fig. 25B, Tab. 1), caratterizzati da una componente di bassa temperatura a polarità inversa (rLTC, *reverse low-temperature component*) da ~ 120 a ~ 200-250 °C (solo K21-M51 raggiunge fino a 300 °C) e una componente di alta temperatura a polarità normale ad (nHTC, *normal high-temperature component*) che raggiunge comunemente temperature fino a 350-375 °C.

Due eccezioni sono rappresentate dal campione K21-M01 che mostra una singola componente con polarità normale (nSC, *normal single component*; Fig. 26, Tab.1) e dal campione K21-M04 che

mostra una componente di bassa temperatura a polarità normale (nLTC, *normal low-temperature component*) e una di alta temperatura a polarità inversa (rHTC) (Fig. 26, Tab. 1).

Tabella 1 – Sintesi delle componenti magnetiche ottenute dalla smagnetizzazione termica della NRM.

sigla	descrizione	Componente	Range termico	N° campioni
rSC	reverse single component	singola	120 - 400 °C	47
nSC	normal single component	singola	120 - 400 °C	1
rLTC + nHTC	reverse low-temperature component + normal high-temperature component	doppia	120 - 250 °C 250 – 350°C	8
NLTC + rHTC	normal low-temperature component + reverse high-temperature component	doppia	120 - 250 °C 250 – 350°C	1

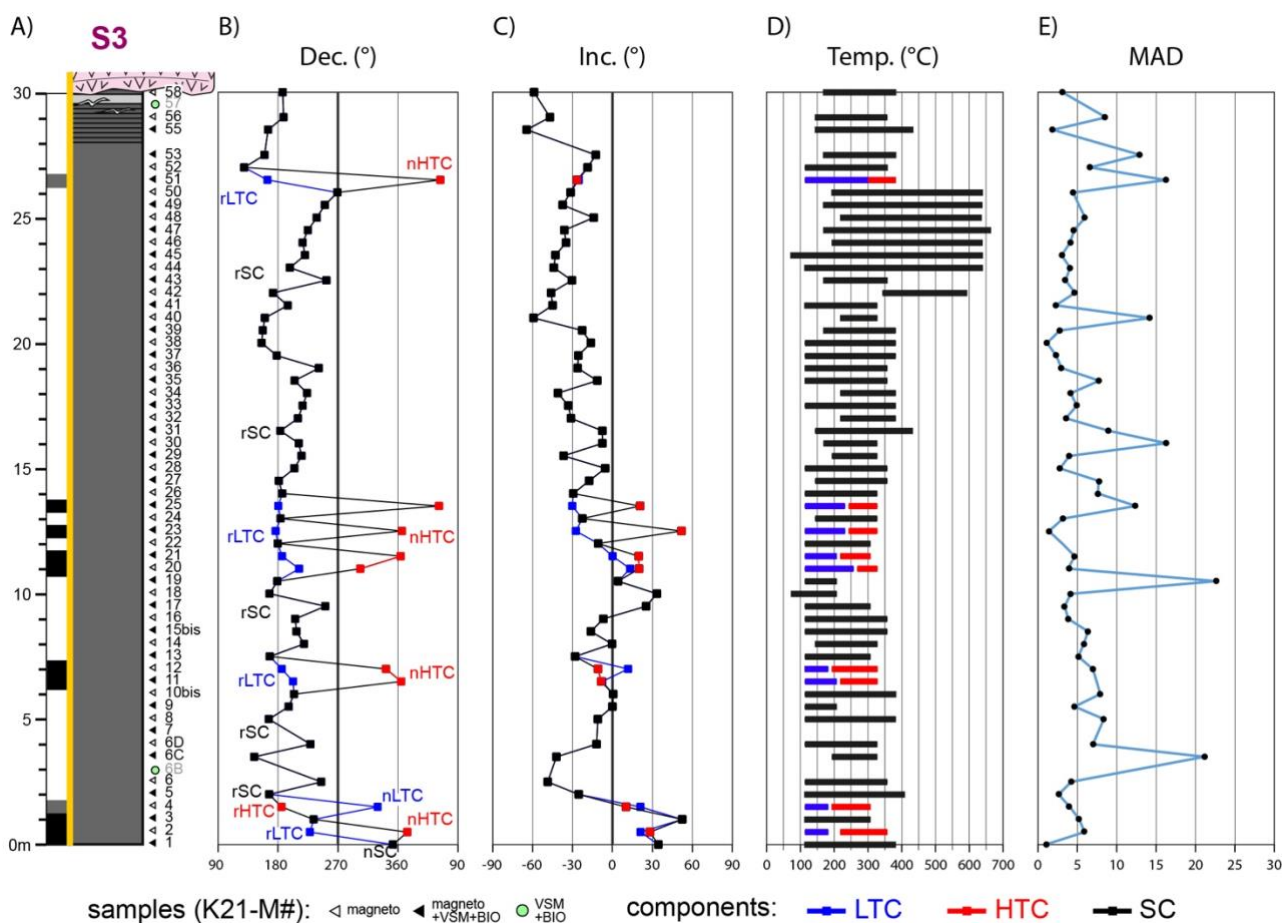


Figura 26 – Variabilità della declinazione (B) e della inclinazione (C) lungo la sezione S3 (A). Nei grafici sono distinti due gruppi di campioni. In nero, i campioni con una singola componente che è sempre inversa

(*rSC*) tranne che per il campione K21-M01 in cui è normale (*nSC*). In blu e rosso e quelli con due componenti, indicanti rispettivamente le componenti di bassa (*LTC*) e di alta (*HTC*) temperatura. La componente a bassa temperatura è inversa e quella ad alta temperatura è normale. L'unica eccezione è rappresentata dal campione K21-M04 che presenta una componente normale a bassa temperatura (*nLTC*) e una normale ad alta temperatura (*nHTC*). Per ogni componente viene riportato l'intervallo di temperatura (*D*) mentre la deviazione angolare massima (*MAD*; *E*) si riferisce alle componenti di alta temperatura (*SC*, *HTC*).

Le componenti *SC* e *HTC* sono interpretate come rappresentative del segnale magnetico primario e per questo sono state utilizzate per la ricostruzione del profilo paleomagnetico (Fig. 26). Il risultato è una sezione che può essere divisa in due parti principali, una inferiore (da 0 a 14 m) contenente fino a 5 brevi intervalli di polarità normale ed una superiore (da 14 a 30 m) che mostra un solo intervallo a polarità inversa ad eccezione che per un campione a quota 26,5 m che possiede una polarità incerta. È importante notare che tutti i campioni a polarità normale (tranne il primo alla base della sezione) soffrono di una parziale rimagnetizzazione testimoniata dalla componente di bassa temperatura a polarità inversa (*LTC*). Nella parte superiore, invece, tutti i campioni (tranne uno) presentano un'unica componente *SC* a polarità inversa (*rSC*) che tende a raggiungere temperature più elevate. Queste considerazioni suggeriscono che i dati paleomagnetici sono più solidi nella parte alta della sezione, mentre la parte inferiore richiede un ulteriore sforzo interpretativo che integri i vincoli biostratigrafici sopra riportati e la caratterizzazione della mineralogia magnetica di cui i risultati a seguire.

Caratterizzazione della mineralogia magnetica

Coercitività (Hc), coercitività della rimanenza (Hcr) e S-ratio70

Gli esperimenti condotti tramite magnetometro a campione vibrante (*vibrating-sample magnetometer* – *VSM*) hanno permesso di acquisire i valori di *Hc*, *Hcr* che variano rispettivamente tra 10,6 -41,9 mT e 33,2-70 mT (Fig. 27). Anche il valore calcolato di *S-ratio70* (vedi metodi) sembra riflettere le medesime variazioni mostrando valori compresi tra 0,17-0,68. Tutti questi parametri, ottenuti per ciascun campione, sono stati plottati in senso stratigrafico dando la possibilità di osservare una evidente ciclicità, la quale riflette variazioni composizionali della mineralogia magnetica. L'*S-ratio* è un valore adimensionale che è normalmente compreso tra 0 e 1 e che consente di discriminare fasi a bassa coercitività (magnetite, *S-ratio* tendente a 1) e ad alta coercitività (ematite, *S-ratio* tendente a 0). Tutti i campioni analizzati possiedono però valori di *Hc* e *Hcr* che, unitamente ai risultati della smagnetizzazione termica a tre componenti (diagrammi di Lowrie; Fig. 27), indicano che la magnetizzazione è quasi interamente a carico di fasi a bassa coercitività. In questo caso, l'*S-ratio70* (vedi metodi) ci aiuta a discriminare fasi mineralogiche con coercitività simile attribuibili a diversi tipi di associazioni di magnetite (Kruvier et al., 2001), o, in alternativa, a diversi apporti di solfuri e magnetite.

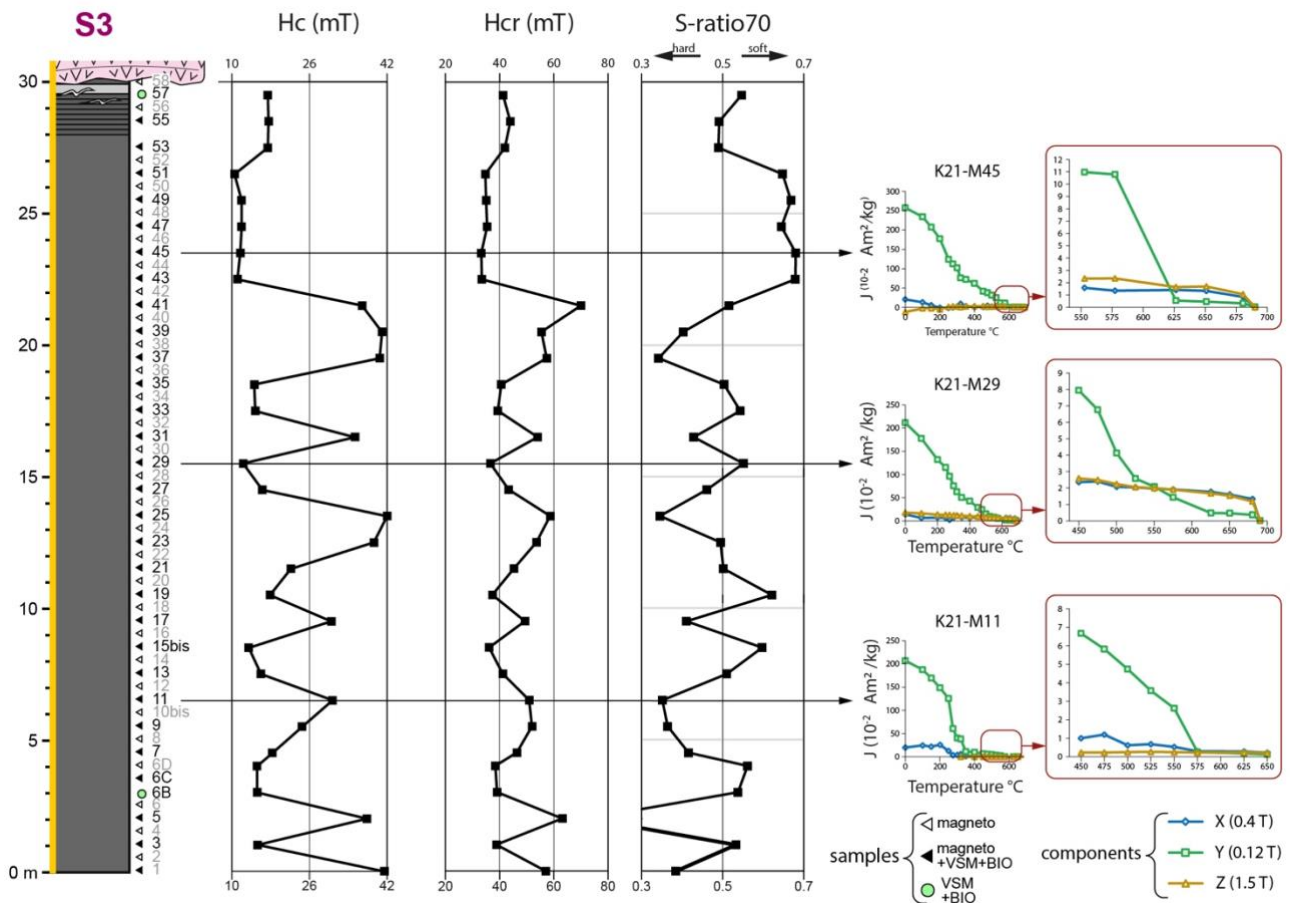


Figura 27 – Variabilità dei valori H_c , H_{cr} e $S\text{-ratio}70$ lungo la sezione S3. Le curve mostrano un chiaro pattern ciclico che subisce un appiattimento a partire dalla quota di 23 m. I diagrammi di Lowrie (a destra) mostrano come i campioni K21-M29 e K21-M45 siano dominati dalla magnetite con una componente sussidiaria a maggiore coercitività (ematite), mentre nel campione K21-M11 la bassa coercitività è dominata da solfuri con una componente sussidiaria di magnetite.

I diagrammi di Lowrie indicano che i campioni con basso $S\text{-ratio}70$ mostrano un evidente calo a 350-400 °C della curva di bassa coercitività (0,12 T) suggerendo una predominanza di solfuri (Fig. 27). Tuttavia, la medesima curva esaurisce completamente la sua magnetizzazione ad una temperatura di circa 575 °C (K21-M11) indicando la presenza di una componente sussidiaria che può essere interpretata come magnetite. Al contrario, i campioni con alti valori di $S\text{-ratio}70$ mostrano una curva di bassa coercitività caratterizzata da una pendenza più omogenea, che si esaurisce completamente a 575-600 °C suggerendo la predominanza della magnetite. In questi campioni si può notare inoltre la presenza di una componente sussidiaria a coercitività più alta (curva 0.4 T), che si esaurisce completamente a circa ~ 675 °C, interpretabile con la presenza di una fase di ematite (K21-M29, K21-M45).

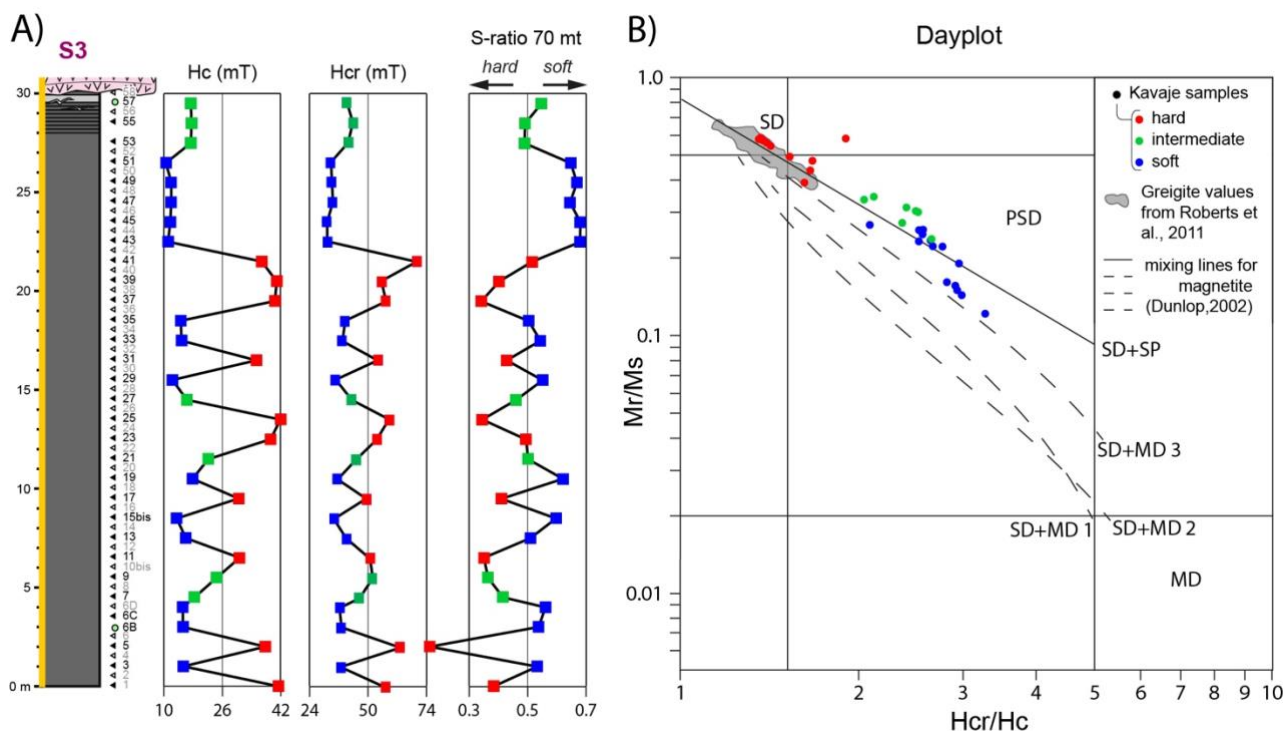


Figura 28 – A) Plot in senso stratigrafico dei valori H_c , H_{cr} e S -ratio70: i campioni sono discriminati come "hard" (rosso), "intermediate" (verde) e "soft" (blu). Dettagli nel testo. B) Dayplot (modificato da Roberts et al., 2011; Day et al., 1977) in cui sono rappresentate le linee di mixing calcolate per la magnetite (Dunlop, 2002). Tutti i campioni (eccetto uno) rientrano nei domini SD e PSD al di sopra della linea di SD+MD3 con la maggior parte di essi molto vicino alla linea SD+SP.

Il Dayplot (Fig. 28B) mostra che tutti i campioni, tranne uno, ricadono nei campi SD (singolo dominio) e PSD (pseudo-singolo dominio). Sulla base dei pattern H_c , H_{cr} e S -ratio70, sono stati divisi i campioni in tre gruppi principali, "hard", "intermediate" e "soft" contrassegnati rispettivamente in rosso, verde e blu nel Dayplot. Questa distinzione si basa sostanzialmente sulle differenze di coercitività, in cui "hard" identifica i campioni ad alta coercitività e "soft" quelli con la coercitività più bassa: i campioni "intermediate" mostrano valori medi di coercitività. I campioni "hard" ricadono nel campo SD o molto vicino ad esso e mostrano una buona sovrapposizione con i valori di greigite riportati da Roberts et al. (2011). La greigite è infatti un solfuro precursore della pirite caratterizzato da un elevato rapporto Mr/Ms (comunemente $> 0,5$; Roberts et al., 2011).

Resistenza alla smagnetizzazione AF (Alternating Field)

Una forte evidenza della presenza di greigite è fornita dall'esperimento di rimanenza AC (Alternating Current). La greigite può assumere un comportamento non ideale durante la smagnetizzazione AF (Stephenson, 1980). Comunemente, i minerali mostrano una progressiva riduzione della magnetizzazione rimanente (IRM) durante la smagnetizzazione AF. La greigite, al contrario, acquisisce comunemente una magnetizzazione spuria definita girorimanente (gyroremanent magnetization – GRM; Fig. 29) che è una manifestazione delle proprietà esibite da molti campioni naturali di greigite singolo dominio (greigite SD grains; Roberts et al., 2011). L'acquisizione della GRM durante la smagnetizzazione statica AF della magnetizzazione naturale rimanente (natural remanent magnetization – NRM) è stata osservata al di sopra valori di picco del campo magnetico di 40 mT (Sagnotti e Winkler, 1999), 80 mT (Stephenson e Snowball, 2001), 60 mT (Oda e Torii, 2004) e infine sopra 30 - 70 mT (Roberts et al., 2011). Sebbene l'acquisizione della GRM possa non

avvenire per tutte le associazioni mineralogiche contenenti greigite (Reynolds et al., 1994; Fassbinder e Stanjek, 1994; Sagnotti et al., 2005; Rowan e Roberts, 2006), il valore di questa magnetizzazione spuria fornito dalla greigite è maggiore che in qualsiasi altro minerale magnetico presente in natura ad oggi noto (Roberts et al., 2011), rendendo la GRM una importante proprietà diagnostica.

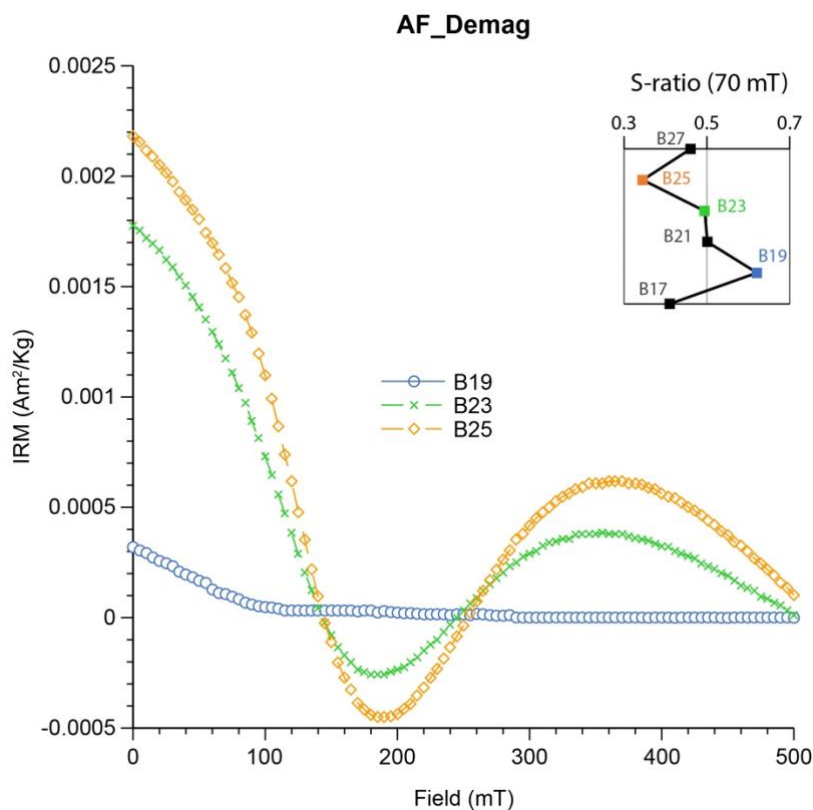


Figura 29 – Smagnetizzazione AF (alternating field) di tre campioni rappresentativi di tre diverse posizioni in un singolo ciclo S-ratio70. All'aumentare del campo, il campione B19 ("soft") perde progressivamente la sua magnetizzazione fino ad esaurimento mentre i campioni B23 (intermedio) e B25 ("hard") acquisiscono una magnetizzazione spuria (magnetizzazione girorimane - GRM) poco prima di 200 mT.

Nel nostro caso la GRM è stata acquisita a più alti valori di campo (tra 160 e 200 mT; Fig. 29) a differenza dei valori riportati in bibliografia. Questo è semplicemente dovuto al fatto che nell'esperimento condotto i campioni sono stati saturati con campo alto prima di essere smagnetizzati AF, una condizione di partenza ben diversa da quella che si avrebbe utilizzando un campione naturale con la sua magnetizzazione rimanente (NRM). Le condizioni sperimentali non hanno compromesso in alcun modo l'obiettivo dell'esperimento che era esclusivamente volto a verificare la presenza di greigite tramite la sua più efficace proprietà diagnostica. Questo esperimento, unito ai risultati evidenziati dai diagrammi di Lowrie, ci permette di confermare la presenza di solfuri (greigite) all'interno dei campioni che presentano i più bassi valori di S-ratio70.

Ciclicità magnetica

La curva dell'S-ratio70 (così come quelle Hc e Hcr) mostra un chiaro andamento ciclico che riflette variazioni della mineralogia magnetica (Fig. 27, 28). Un ciclo completo può essere ad esempio definito dall'intervallo compreso tra i campioni B17 e B27, dove B25 e B19 rappresentano rispettivamente i valori tendenti a 0 (*hard*) e a 1 (*soft*) (Fig. 30A). I loop di isteresi mostrati da questi due campioni rivelano una differente ampiezza in corrispondenza dell'intersezione degli assi (Fig.

30B). B25 mostra un loop di isteresi molto ampio all'intersezione (detto *potbellied hysteresis loop*) mentre B19 risulta più stretto, senza tuttavia essere inquadrabile come un vero e proprio loop di isteresi a "vita di vespa" (*wasp-waisted hysteresis loop*) così come viene definito in lingua inglese. Un loop di isteresi *wasp-waisted* può essere ottenuto da una miscela di due popolazioni di particelle aventi coercitività contrastanti come magnetite ed ematite (Wasilewski, 1973). Nei campioni *soft*, come B19, è presente una fase di ematite (vedi diagrammi di Lowrie; Fig. 27) che, tuttavia, rappresenta una componente sussidiaria che probabilmente gioca un ruolo minimo nella determinazione della forma del ciclo di isteresi. La componente principale (magnetite) possiede una bassa coercitività (32 mT) e costituisce il 75% dell'IRM (Fig. 30D). Allo stesso modo, B25 mostra una componente predominante (greigite) con coercitività comparabile (63 mT) che costituisce il 72% dell'IRM (Fig. 30D). La coercitività e il contributo percentuale di queste componenti è stato ottenuto grazie alla scomposizione delle curve di acquisizione della magnetizzazione isoterma rimanente (Fig. 30C; vedi Kravtsov e Passier, 2001 per metodi). Un altro fattore che influenza la larghezza del ciclo di isteresi è la dimensione delle particelle. È infatti documentato come i loop di isteresi *potbellied*, così come quelli *wasp-waisted*, possano essere generati da miscele contenenti grani singolo dominio (SD) e grani super-paramagnetici (SP) aventi differenti granulometrie. Una miscela di SD/SP non può generare loop di isteresi *potbellied* se le dimensioni dei grani superano una soglia di 30 nm (diametro del grano) e loop di isteresi *wasp-waisted* non può essere generato al di sotto di una soglia dimensionale di 8 nm (Tauxe et al., 1996). Nel nostro caso i diagrammi Day-plot e FORC indicano che entrambi i campioni siano prevalentemente costituiti da grani SD. Il Day-plot (Fig. 27) mostra come tutti i campioni ricadano al di sopra della linea SD+MD3 (MD = multi-dominio) in una posizione molto vicina alla linea SD+SP (Dunlop et al., 2002). I diagrammi FORC (Fig. 30E, F) forniscono poi ulteriori informazioni sullo stato dominii delle particelle e sui campi di interazione che si possono generare tra esse (Roberts et al., 2000). Sia B25 che B19 mostrano una distribuzione dello spettro di coercitività piuttosto centrata sulla linea $H_u = 0$, caratteristica che indica un'associazione di particelle SD. Entrambi i campioni mostrano inoltre anche un'ampia diffusione verticale dello spettro dovuta a campi di interazione magnetostatica (Pike et al., 1999, Roberts et al., 2000). B25 mostra una maggiore diffusione verticale rispetto a B19 corrispondente a maggiori interazioni magnetostatiche. Questi campi di interazione ci danno informazioni sulla genesi dei minerali magnetici, in quanto si manifestano in presenza di catene minerali biosintetizzate da batteri magnetotattici costituite da piccolissimi grani SD.

Tutti i risultati forniscono quindi prove a sostegno di una ciclicità magnetica (curva S-ratio70) data dall'alternanza di campioni contenenti greigite biogenica SD e magnetite biogenica SD.

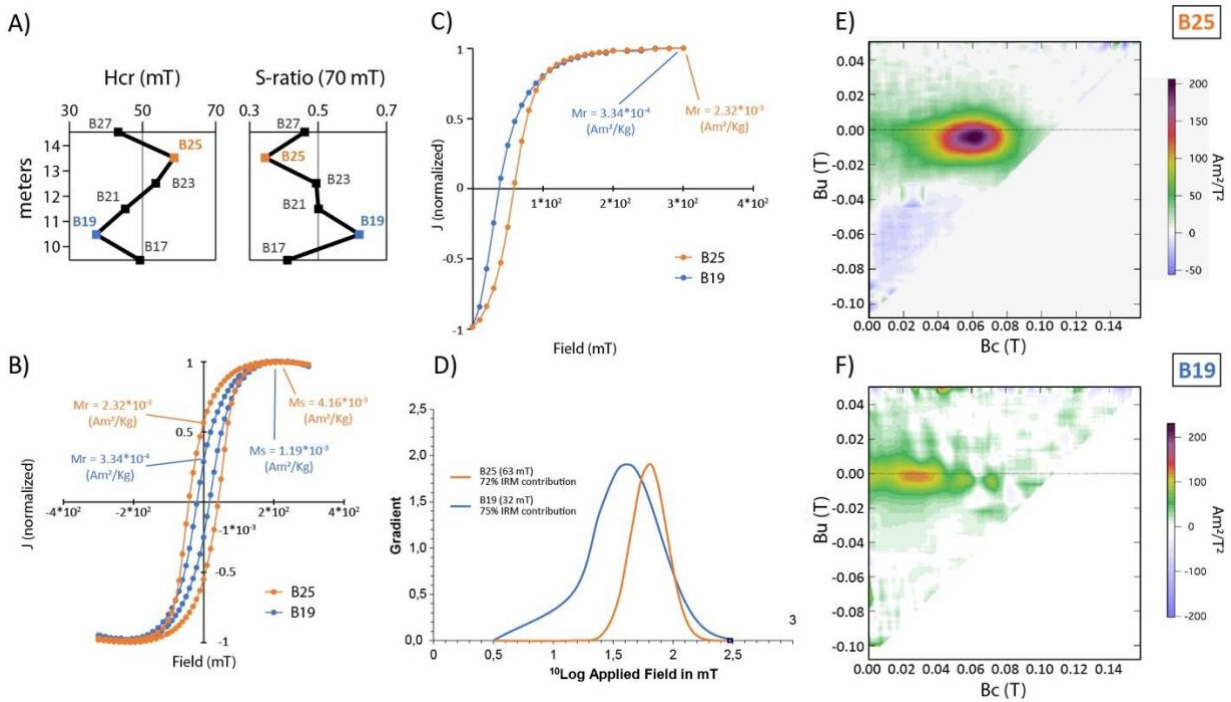


Figura 30 – Analisi di un singolo ciclo delle curve Hcr e S-ratio70 (A) in cui i campioni B19 e B25 sono rispettivamente gli estremi "soft" e "hard". La figura mostra anche la sovrapposizione delle rispettive curve di isteresi (B) delle curve di acquisizione del backfield (C) e della componente di coercitività principale (D). Sia le curve di isteresi che di backfield sono normalizzate per poterne confrontare la forma. E) Il diagramma FORC del campione B25 identifica particelle SD con forti interazioni magnetostatiche. F) Il diagramma FORC del campione B23 indica anche la presenza di particelle SD ma con una distribuzione più rumorosa e una minore diffusione verticale.

3.2. Caratterizzazione delle evaporiti messiniane nella Depressione peri-adriatica

Dopo aver indagato le successioni che potenzialmente registrano l'onset della crisi di salinità, sono stati analizzati i depositi evaporitici della Depressione peri-adriatica cercando di definire i loro rapporti stratigrafici in modo da identificare le unità peculiari dei differenti stadi evolutivi della crisi. Nel dettaglio, si è cercato di definire le relazioni stratigrafiche tra gessi primari e clastici. Per alcune sezioni (Rubjėke, Valona, Currilla), i risultati di analisi di facies e geochimica isotopica consentono l'attribuzione ad unità distinte. La sezione di Kavaje mostra invece un quadro stratigrafico piú complesso, di cui verranno qui proposti i risultati mentre la loro interpretazione verrà discussa nel capitolo successivo.

3.2.1. La sezione di Rubjėke (area di Durazzo)

La sezione di Rubjėke termina con un'unità evaporitica costituita da una facies primaria di cristalli giganti di gesso selenitico (Fig. 31). Le analisi geochimiche effettuate sui relativi campioni evaporitici restituiscono un valore di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ di 0.708952 ± 0.000014 che permette di attribuirli al primo stadio della crisi. L'assetto stratigrafico delle evaporiti concorda con quello regionale della monoclinale di Preze, suggerendo che siano *in situ* al tetto della successione pre-evaporitica di bassa profondità. L'unità evaporitica è erosa al tetto e ricoperta da una successione plio-pleistocenica non affiorante.

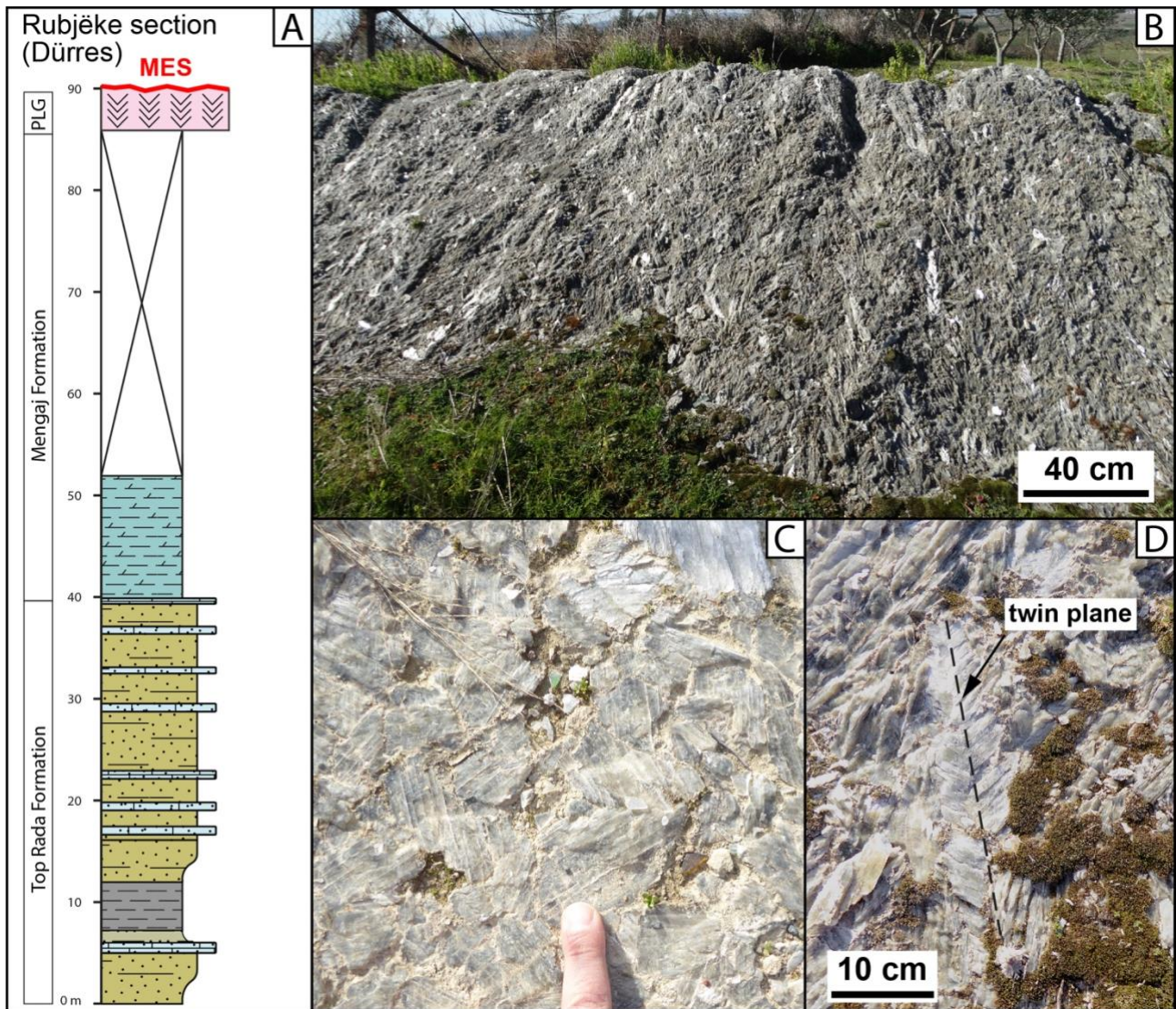


Figura 31 – A) Colonnina stratigrafica della sezione di Rubjêke (Durazzo). B) Unità PLG in facies selenite gigante al tetto della successione. C, D) Ingrandimenti sui cristalli di selenite in sezione trasversale (C) e longitudinale (D) in cui è apprezzabile il piano di geminazione. Ubicazione in Fig. 19B.

3.2.2. Le sezioni dell'area di Valona

Al confine meridionale della depressione peri-adriatica, lungo l'allineamento tettonico *Vlora-Elbasan*, sono presenti numerosi affioramenti di evaporiti primarie, la cui estensione è comunemente molto limitata (Fig. 32B). Presso la località *Guri i Cifutit* (che in albanese significa “pietra dell'ebreo”) è ubicata una cava di gesso abbandonata che permette lo studio della successione evaporitica messiniana più completa di tutta l'Albania (Fig. 32A, C). Le ricerche e la conseguente costruzione di una sezione stratigrafica sono state effettuate principalmente presso questo affioramento. Altri affioramenti minori indagati sono ubicati presso la località Panaja, poco più a nord, e presso la moschea di Kuzum Baba, situata sulle colline che sorgono ad est della città di Valona.

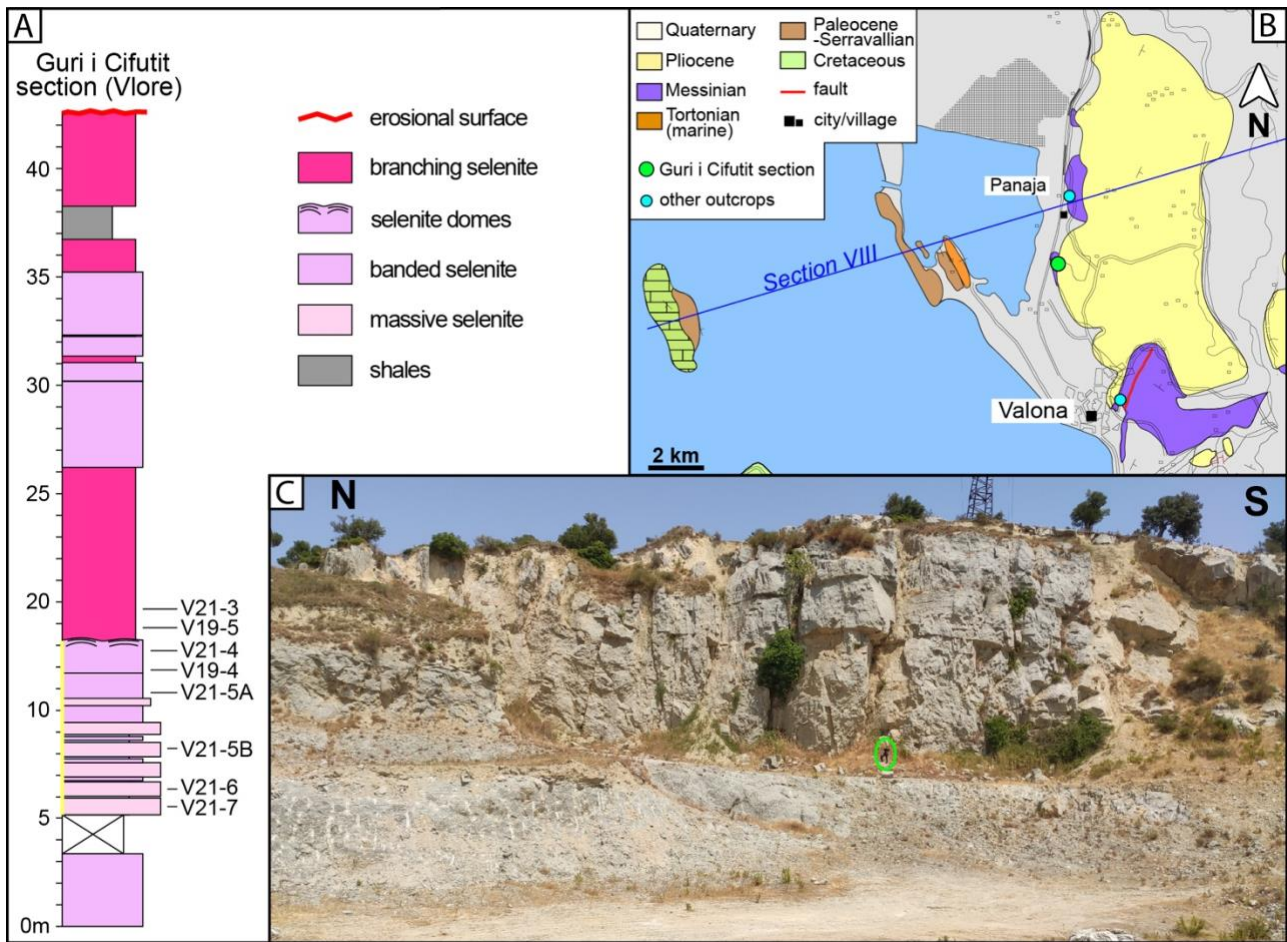


Figura 32 – A) Colonnina stratigrafica della successione evaporitica presso la cava di Guri i Cifutit con l'ubicazione dei campioni utilizzati per la determinazione $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Intervallo evidenziato in giallo in Fig. 34. A) Ubicazione degli affioramenti indagati sulla carta geologica (modificato da Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002). D) Vista dell'area di scavo principale della cava di Guri i Cifutit. Persona cerchiata in verde per scala.

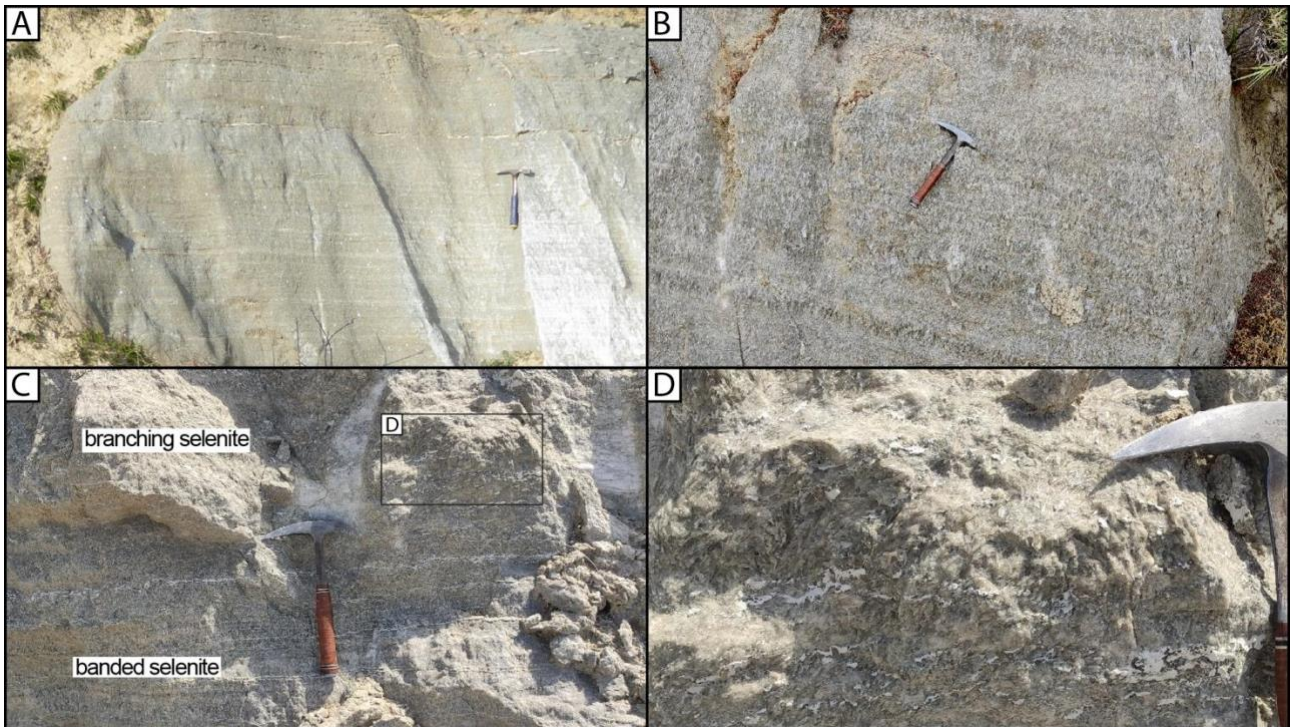


Figura 33 – A) Selenite bandata fine presso l’affioramento di Panaja. B) Selenite bandata grossa in un blocco all’esterno della cava di Guri i Cifutit. C) Cambio di facies da selenite bandata a branching. D) Ingrandimento sulla selenite branching: notare come i cristalli siano sviluppati obliquamente rispetto alla polarità dello strato.

Il problema principale di questi affioramenti è dovuto all’assenza di una successione pre-evaporitica esposta. Nonostante questo, è stato possibile caratterizzare le evaporiti attraverso analisi di facies e geochimico-isotopiche. Tutti i gessi affioranti mostrano esclusivamente facies primarie in buono stato di preservazione (Fig. 33) che, in particolare presso la cava di *Guri i Cifutit*, consentono di identificare ciclicità a diverso ordine di grandezza. Qui sono state riconosciute diverse facies evaporitiche date da selenite massiva, bandata e *branching*. La selenite *branching* (Fig. 33C, D) è una facies peculiare dell’unità PLG (Lugli et al., 2010). La facies *branching*, unita alla firma isotopica data da $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (valori da 0,708931 a $0,708950 \pm 0,00006$), suggerisce l’appartenenza della successione all’unità PLG. Le evaporiti mostrano una troncatura erosiva al tetto, in corrispondenza della quale vi è una discordanza angolare con i sedimenti post-evaporitici descritti nei paragrafi successivi.

Una caratteristica degna di nota riguarda la particolare facies evaporitica presente nell’intervallo compreso tra 5 e 7 metri, il quale, oltre a mostrare un generale andamento *fining-upward*, risulta costituito da una parte inferiore in cui sono distinguibili fino a 5 orizzonti di selenite massiva (a-e) intercalati da orizzonti più sottili di selenite bandata (Fig. 34A, C). I cristalli di selenite massiva possiedono una taglia pluricentimetrica (lunghi non più di 5 cm), mentre quelli di selenite bandata sono mediamente circa 1 centimetro. Questa facies “massiva-bandata” sembra scomparire nella parte superiore, più omogenea e costituita esclusivamente da selenite bandata, in cui, tuttavia, è presente un intervallo (f) in cui le bande mostrano cristalli aventi dimensioni paragonabili a quelli della massiva (Fig. 34B). Al termine di ogni orizzonte di selenite massiva è presente una superficie di diluizione ricoperta da un sottile livello di carbonato, che tronca parzialmente le terminazioni dei cristalli (Fig. 34E). All’interno di questo livello sono frequentemente presenti piccoli cristalli di selenite *displacive* (massimo 1 cm di lunghezza). Una caratteristica particolare osservata in alcuni di

questi cicli minori è la gradazione inversa, la quale si manifesta a partire dalla superficie di diluizione a cui seguono sottili livelli di selenite bandata che via via diventano più spessi fino alla transizione con la massiva (Fig. 34D).

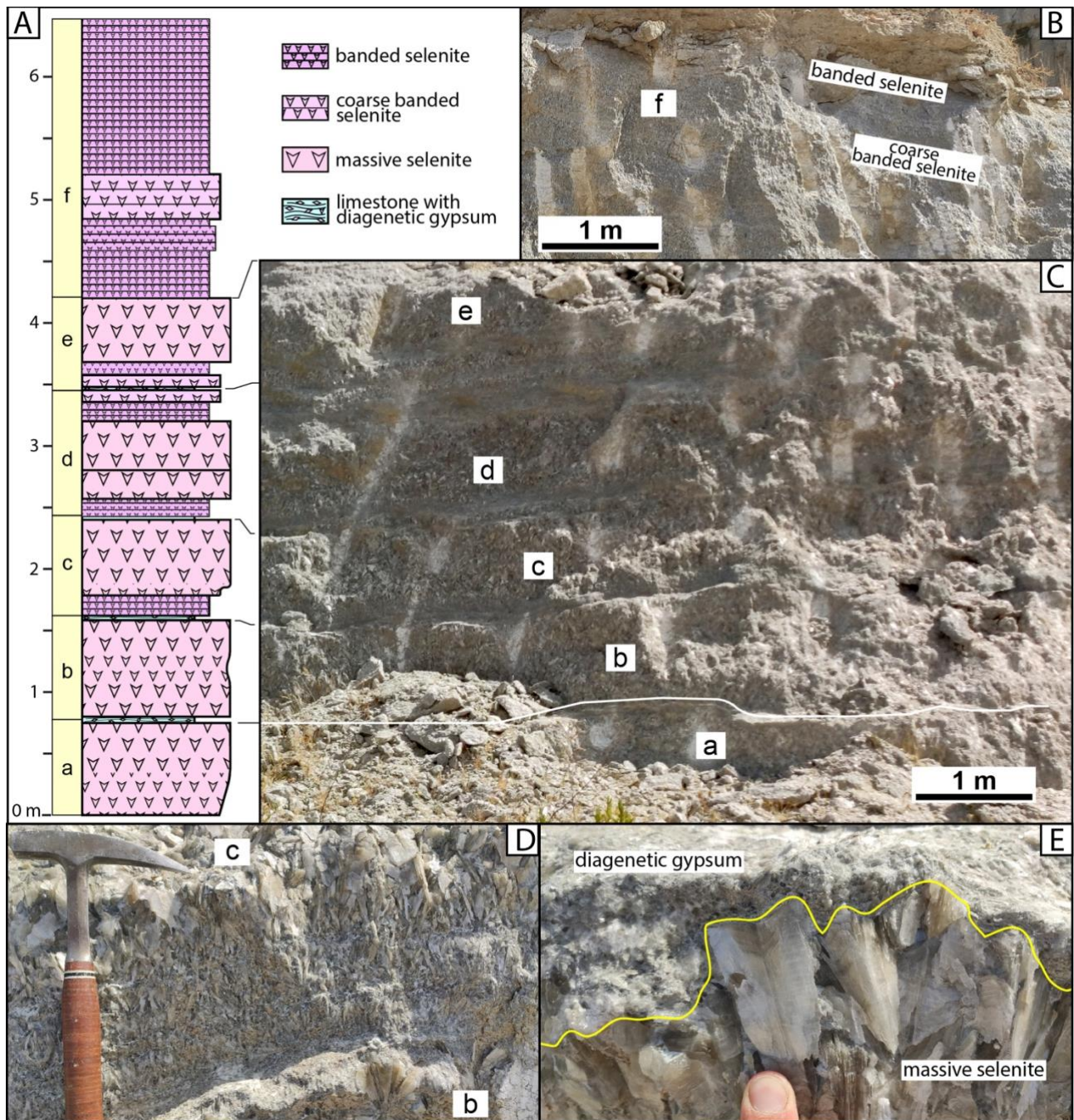


Figura 34 – A) Colonnina stratigrafica di dettaglio della facies “massiva-bandata” (ubicazione in Fig. 32B). Dalla “a” alla “e” sono indicati gli orizzonti a selenite massiva (C), mentre “f” indica la bandata grossa (B). D) Gradazione inversa osservata al di sopra della superficie di diluizione tra “b” e “c”. E) Ingrandimento sulla medesima superficie di diluizione in cui è evidente la parziale corrosione delle terminazioni del cristallo geminato.

3.2.3. Le sezioni dell'area di Kavaje

Al tetto della successione pre-evaporitica affiorante lungo la sezione tipo (S3; Fig. 35), sono presenti le evaporiti che costituiscono l'unità Gips-Sharrë Gypsum (Pashko et al., 2017). Questa unità può essere suddivisa in 2 sub-unità separate da un intervallo di 2 metri di peliti massive grigio scure contraddistinte da differenti facies evaporitiche.

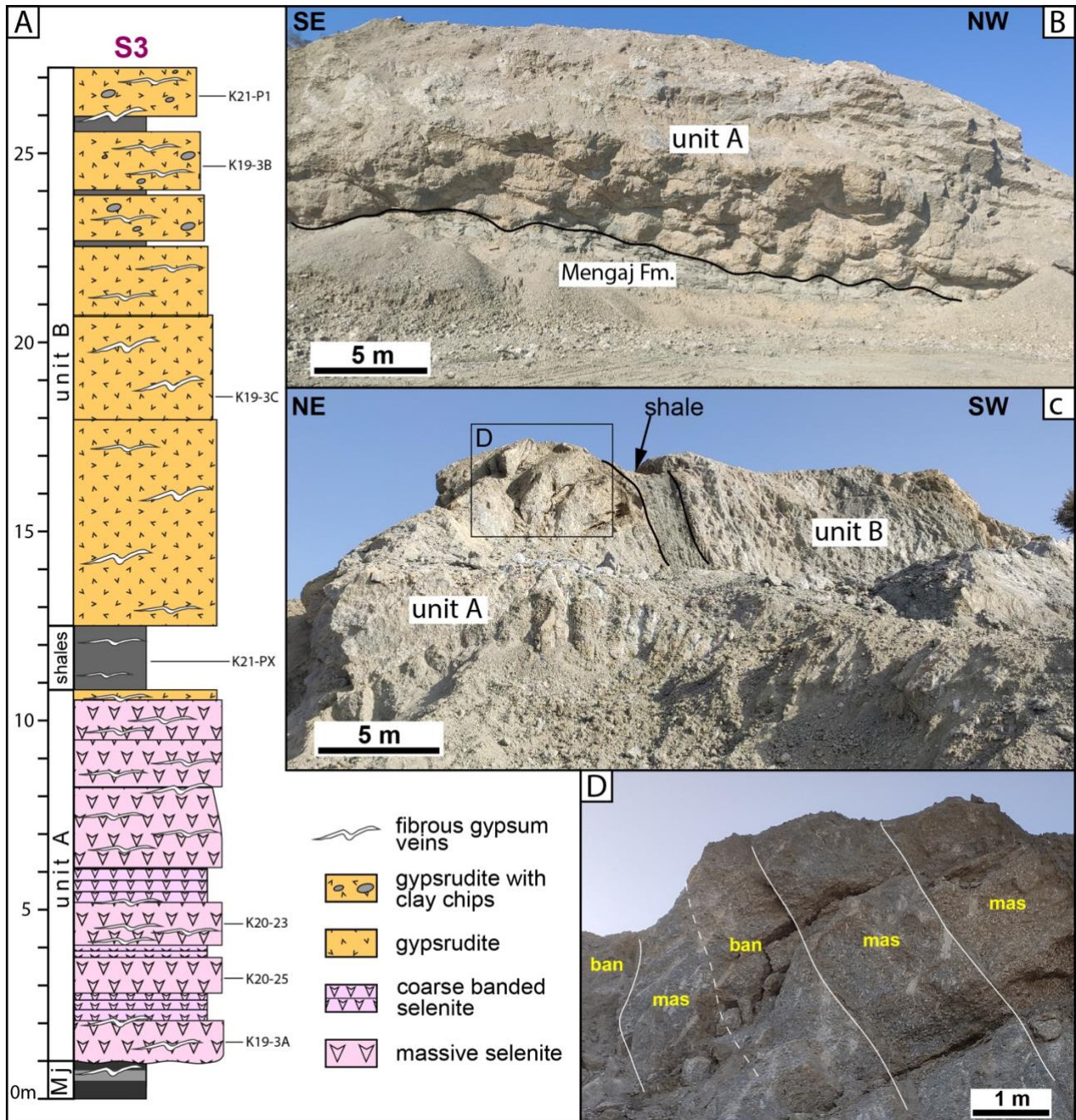


Figura 35 – Colonnina stratigrafica dell'unità Gips-Sharrë Gypsum lungo la sezione S3. B) Base dell'unità A caratterizzata da coni di nucleazione al contatto con la sottostante Fm. di Mengaj (Mj). C) L'unità Gips-Sharrë Gypsum divisa in unità A (gessi primari) e unità B (gessoruditi). D) Ingrandimento del tetto dell'unità A con indicate le facies presenti (mas = selenite massiva; ban = selenite bandata).

La sub-unità inferiore (Unit A; ~10 m di spessore; Fig. 35A) è composta da selenite primaria, come viene testimoniato dai grandi coni di nucleazione alla base (diametro > 1 m), i quali rappresentano

l'inizio di un ciclo evaporitico (Lugli et al., 2010). Essa mostra facies di selenite massiva e bandata, entrambe caratterizzate da cristalli geminati a coda di rondine (Lugli et al., 2010) dalle dimensioni centimetriche (fino a 10 cm). La ciclicità mostrata da questa successione non è chiara, in quanto risulta impossibile definirne l'ordine di grandezza. Non vi sono infatti marcate intercalazioni di carbonato o peliti che comunemente separano i cicli precessionali dei gessi messiniani. Pertanto, l'alternanza di queste due facies potrebbe essersi verificata all'interno di un singolo ciclo, o in alternativa, all'interno di più cicli che ora appaiono tra loro "saldati" ad opera di fenomeni tettonici e/o gravitativi post-deposizionali. Escludendo i coni di nucleazione (Fig. 35B), la base dell'unità si presenta percettibilmente deformata, mostrando lateralmente deboli variazioni d'assetto. Tuttavia, l'immersione media trova un generale accordo con quella regionale presente su questo fianco dell'anticlinale. La sub-unità superiore (*Unit B*; ~15 m di spessore), al contrario, è costituita principalmente da gessi clastici organizzati in strati amalgamati di gessoruditi (almeno 6; Fig. 35A), che mostrano un generale andamento in *fining-upward*. Negli ultimi 3 strati è stata osservata anche la presenza di *clay chips*. All'interno delle gessoruditi sono inoltre presenti corpi pelitici lenticolari, il cui numero e spessore aumenta salendo stratigraficamente. I gessi di entrambe le unità presentano da una parziale ad una totale trasformazione ad anidrite e risultano pervasi da vene di gesso fibroso (sericolite) che interessano anche l'ultimo metro di peliti al tetto della Fm. di Mengaj.

Questa caratterizzazione dell'unità Gips-Sharrë Gypsum è tuttavia vincolata alla sezione S3, mentre gli affioramenti presenti presso le vicine cave di gesso presentano caratteristiche differenti. L'intera unità, infatti, subisce importanti variazioni laterali di facies associate a spessori e *stacking-pattern* differenti. Spostandosi leggermente a sud della sezione S3 (sezione S3 bis; Fig. 36, 37), la *Unit A* termina con la facies a selenite branching e la *Unit B* acquisisce un carattere più caotico dato dalla presenza di blocchi di selenite primaria di dimensioni metriche con orientazione casuale (Fig. 36E, 37). Più a sud, nella sezione S4 (Fig. 36B, 37), l'unità A aumenta di spessore mostrando un'organizzazione data da due distinti orizzonti di selenite massiva separati da circa 15 metri di peliti scure, mentre l'unità B preserva il suo carattere sia clastico che caotico in cui si denota un aumento della frazione pelitica nella quale risulta inclusa la maggior parte degli olistoliti di selenite primaria. Poco più a nord, nella sezione S2 (Fig. 36B, 37), la *Unit A* è composta da 3 orizzonti di selenite primaria separati da intervalli di peliti scure. Il livello di gesso alla base mostra sia facies a selenite massiva che bandata, mentre i due livelli che seguono sono costituiti esclusivamente da selenite *branching*. La *Unit B* è qui meno spessa rispetto alle altre sezioni e consiste in un solo livello di gessoruditi. Spostandosi ancora più a nord, nella sezione S1 (Fig. 37), non è più possibile fare distinzioni all'interno dell'unità Gips-Sharrë Gypsum. Qui la sequenza evaporitica mostra solamente le caratteristiche distintive della *Unit B* con gessoruditi amalgamate e blocchi metrici di gessi primari orientati casualmente. Inoltre, nella sezione S1, a differenza delle altre, non è presente la *sub-unit 3* della Formazione di Mengaj e l'unità clastico-caotica (*Unit B*) presenta un diretto contatto erosivo con la *sub-unit 2* ricca di macrofossili (Fig. 37A, B). Una caratteristica degna di nota è anche la disconnessione fisica di tutti gli affioramenti di gesso che singolarmente possiedono una distribuzione areale molto circoscritta (Fig. 37B).

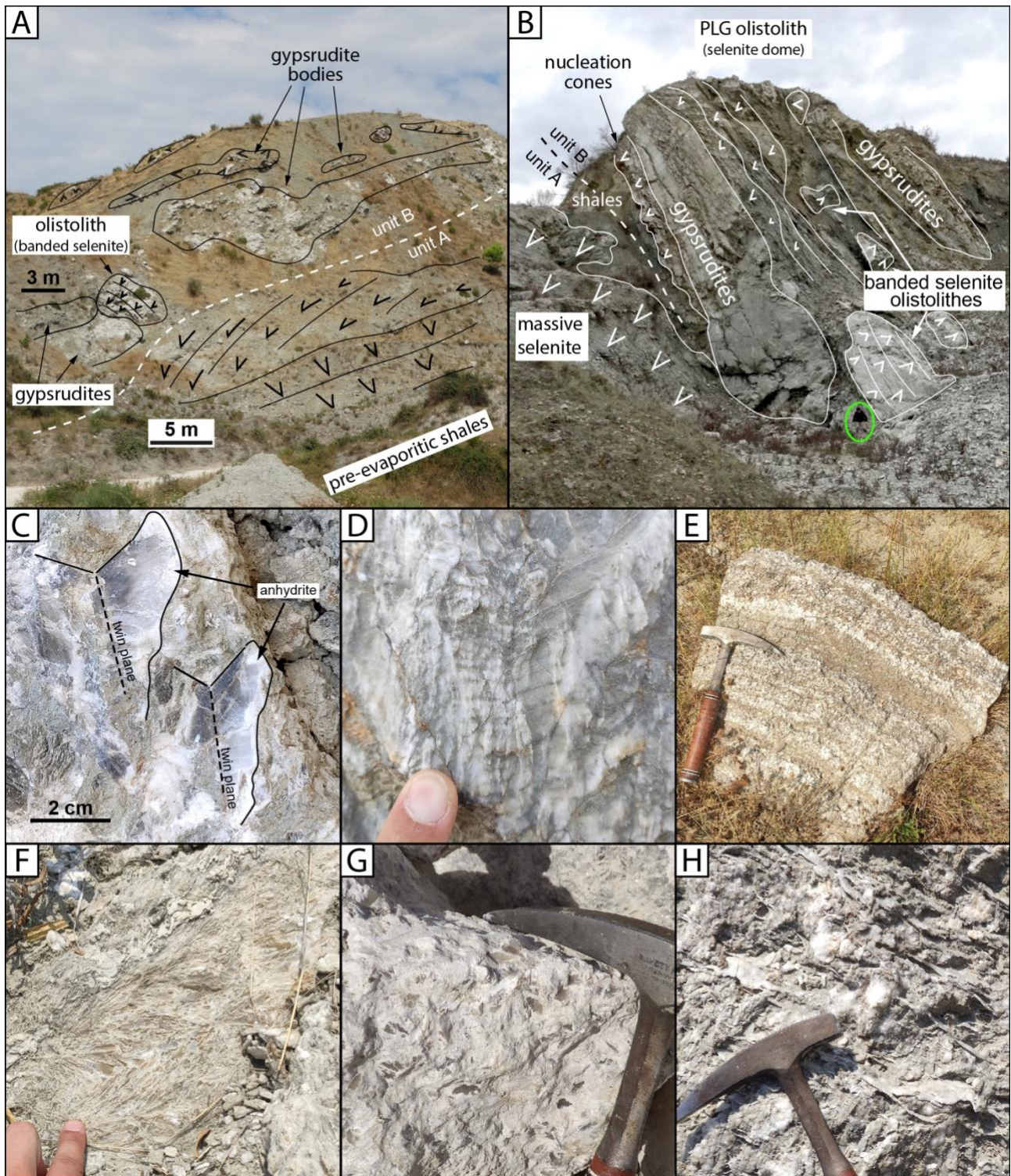


Figura 36 - L'unità Gips-Sharrë Gypsum nella sezione S3bis (A) e S4 (B). La linea tratteggiata separa le unità A e B. Da notare i grandi blocchi di gessi primari orientati casualmente all'interno dell'unità B. C) Parziale trasformazione ad anidrite sviluppata lungo i bordi dei cristalli di selenite primaria. D) Cristallo di selenite primaria trasformato in anidrite. Sono ancora visibili le bande di accrescimento originarie. E) Blocco di selenite bandata nell'unità B presso la sezione S3bis. F) Facies a selenite branching nell'unità B della sezione S3bis. G) Gessorudite a grana media presso la sezione S1. H) Selenite totalmente trasformata ad anidrite e pervasa da vene di sericolite presso la sezione S3.

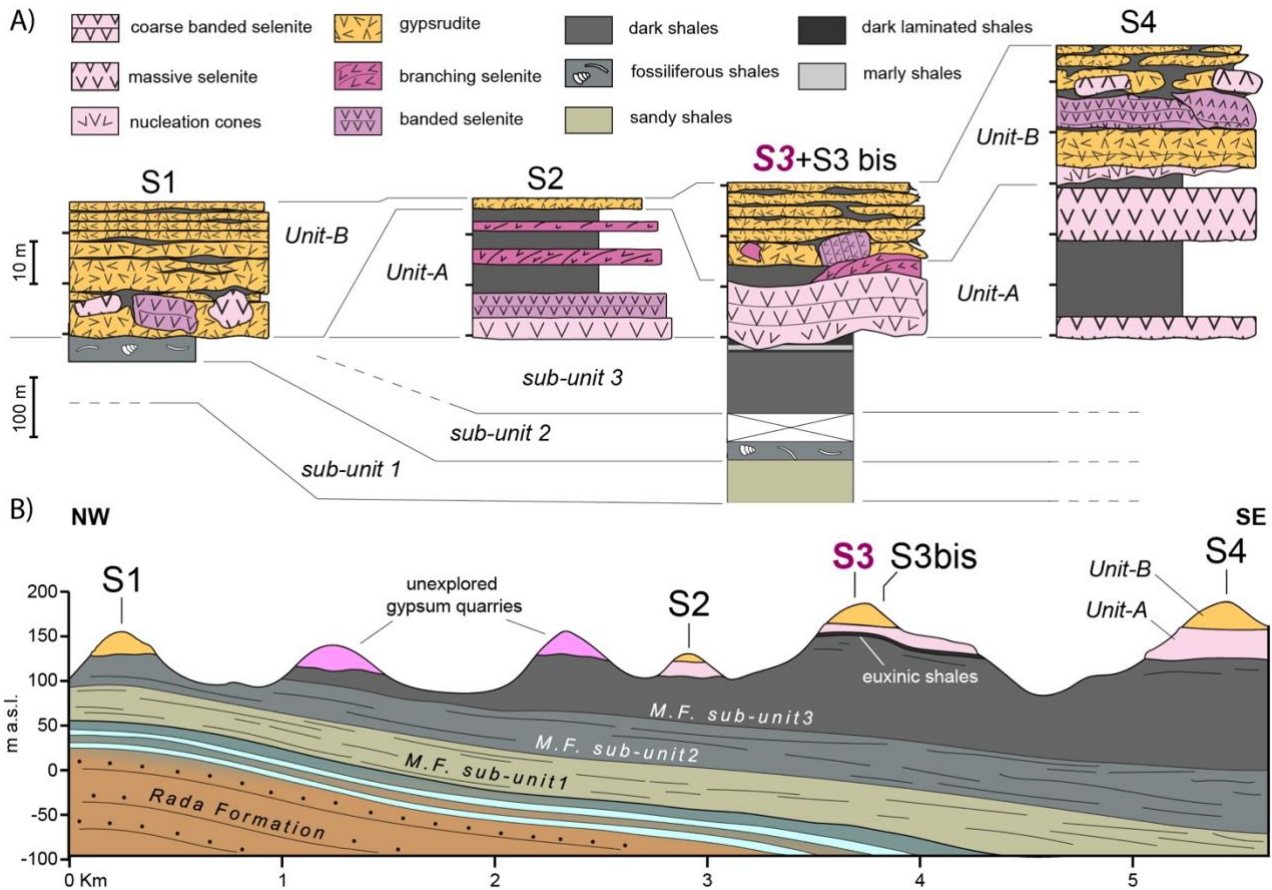


Figura 37 – A) Tentativo di correlazione dell'unità Gips-Sharrë Gypsum attraverso tutti gli affioramenti indagati. Si può notare come ogni sezione differisca per spessore, associazione di facies e stacking pattern rendendo impossibile la correlazione dei gessi primari dell'unità A. B) Sezione geologica semplificata che attraversa gli affioramenti. Si noti come i corpi evaporitici siano tra loro disconnessi e come si assista ad un assottigliamento verso nord-ovest della Fm. di Mengaj, la quale, presso la sezione S1 è totalmente priva della sub-unit 3. Ubicazione delle sezioni in Fig. 21.

Una caratteristica comune a tutti gli affioramenti è la diagenesi, evidenziata dalla presenza pervasiva di vene di sericolite (Fig. 36H) e la generalizzata trasformazione totale (Fig. 36C) o parziale (Fig. 36D) del gesso primario in anidrite. Dalle osservazioni sul campo e da quelle al microscopio ottico eseguite su sezioni sottili, si può notare come i cristalli di selenite non risultino omogeneamente anidritizzati: è infatti apprezzabile come la trasformazione interessi prevalentemente i bordi dei cristalli, lasciandone frequentemente il nucleo inalterato (Fig. 36C, 38A). Sono presenti anche cristalli trasparenti di gesso secondario (*lapis specularis*) parzialmente trasformati: in questo caso l'osservazione al microscopio ottico ha rivelato come l'anidritizzazione si manifesti preferenzialmente in corrispondenza delle discontinuità dovute ai piani di sfaldatura perfetta 010 (Fig. 38B). Al di sopra delle evaporiti affiorano esclusivamente sedimenti terrigeni prevalentemente pelitici e privi di evaporiti, ma i dati di sottosuolo relativi a sondaggi esplorativi realizzati durante gli anni 70', testimoniano la presenza di un livello di salgemma posto 20-30 metri al di sopra dei gessi.

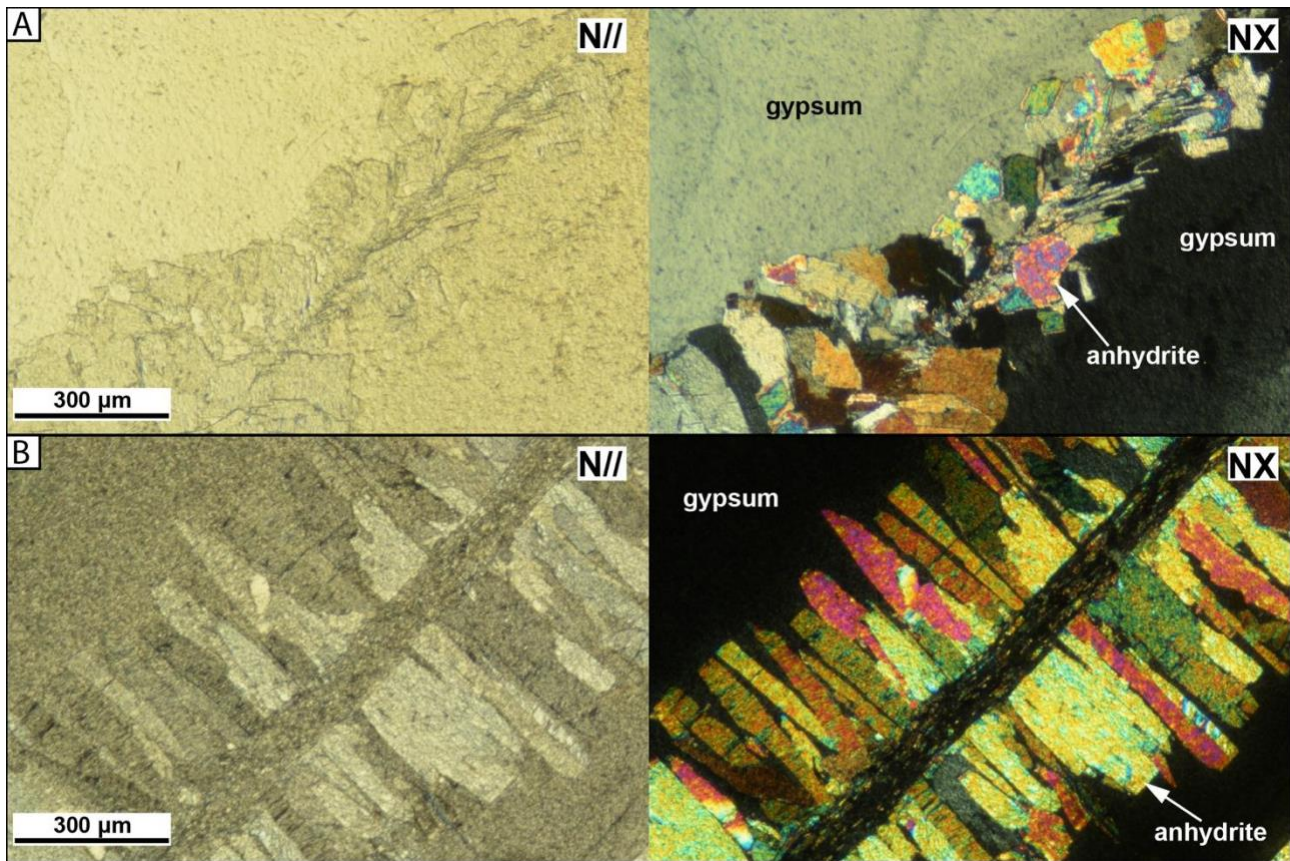


Figura 38 – A) Trasformazione in anidrite al contatto tra due cristalli di selenite massiva. B) Trasformazione ad anidrite in corrispondenza di un piano di sfaldatura 010 di un cristallo di lapis specularis.

Le analisi geochimiche effettuate sui campioni evaporitici sia della *Unit A* che della *Unit B* confermano quanto deducibile dalle facies osservate, ovvero mostrano la firma isotopica delle evaporiti inferiori (PLG e RLG) con valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compresi tra $0,708928$ e $0,708967 \pm 0,000014$. Questi risultati dimostrano anche che il processo di trasformazione ad anidrite non ha giocato un ruolo significativo nell'alterazione del rapporto isotopico, come mostrato dai cristalli di selenite *displacive* e da quelli di *lapis specularis*.

3.2.4. La sezione di Currilla (area di Durazzo)

Al termine della successione di mare profondo (vedi paragrafo 3.1.2), rappresentata da depositi terrigeni prevalentemente pelitici, affiora un intervallo spesso non più di 12-13 metri in cui sono presenti evaporiti clastiche, fortemente deformate e alterate. Questa unità evaporitica è costituita prevalentemente da sottili alternanze di gessoareniti e peliti. La laminazione risulta frequentemente deformata in corrispondenza di noduli di gesso diagenetico, i quali talvolta si presentano in masse biancastre microcristalline (Fig. 39A, B), talvolta mostrano cristalli geminati trasparenti dalla morfologia allungata (da alcuni millimetri fino a 1 cm; Fig. 39D). Sono tuttavia presenti anche gessoruditi (piuttosto fini) all'interno delle quali è possibile riconoscere clasti arrotondati pelitici e carbonatici (Fig. 40C). Le analisi al microscopio ottico delle sezioni sottili hanno consentito di confermare la natura clastica dei gessi che costituiscono le lamine, presentandosi normalmente gradate e caratterizzate da una importante componente terrigena. Sempre con l'ausilio del microscopio è stato notato come i cristalli diagenetici abbiano in molti casi una genesi precoce, trovandosi frequentemente drappeggiati dalle lamine gessoarenitiche (Fig. 40A). I noduli diagenetici sia macro che microcristallini biancastri non presentano tracce di trasformazione ad anidrite (Fig.

40A). I clasti carbonatici presenti nelle gessoruditi contengono delle cavità cubiche riempite da gesso secondario.

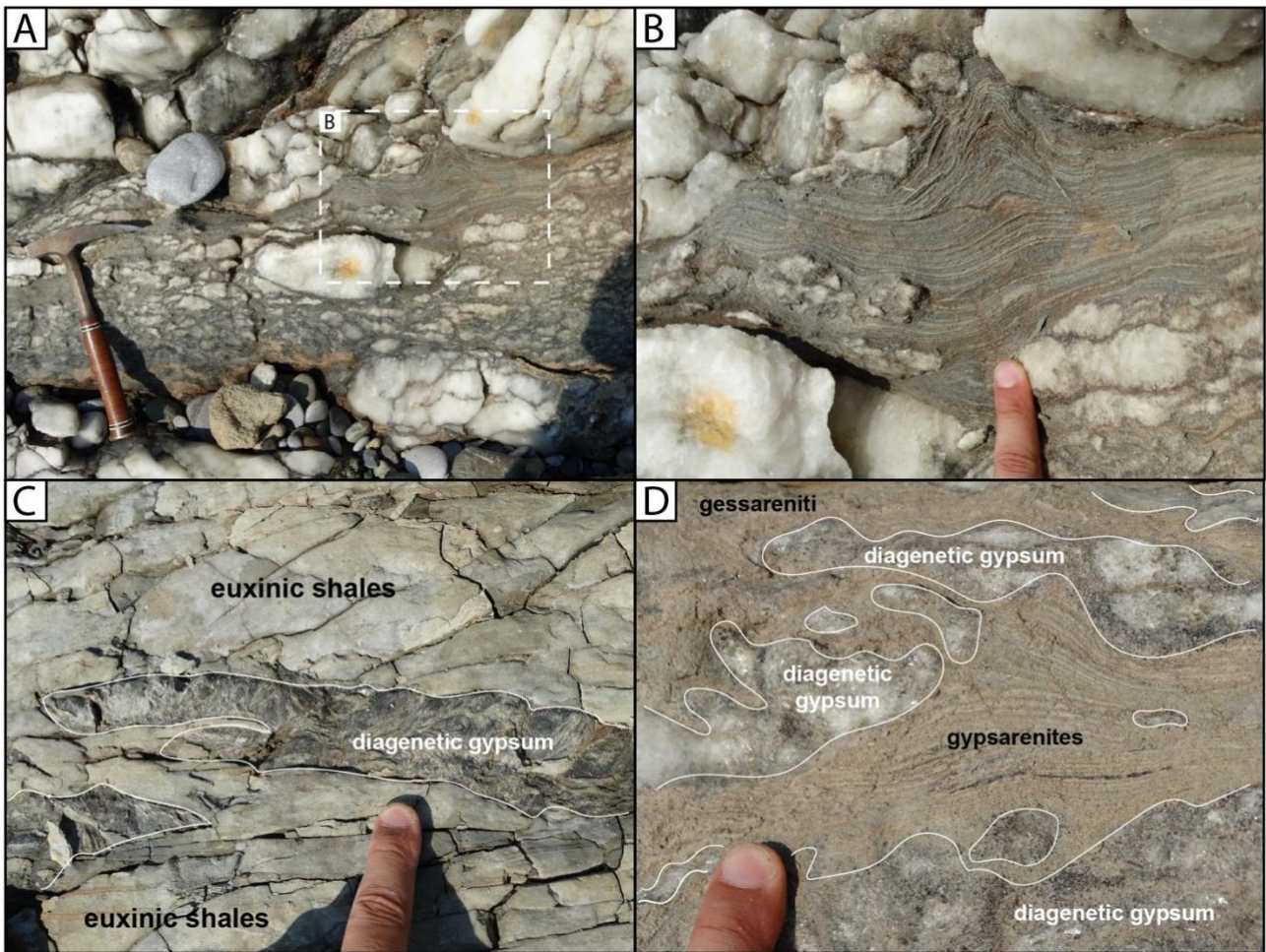


Figura 39 – A) Noduli biancastri di gesso microcristallino deformano le sottili lamine date dall'alternanza gesso-pelite di cui (B) mostra il dettaglio. C) peliti euxiniche con cristalli trasparenti di gesso diagenetico. D) Medesima situazione di A e B, ma con cristalli diagenetici che raggiungono dimensioni apprezzabili.

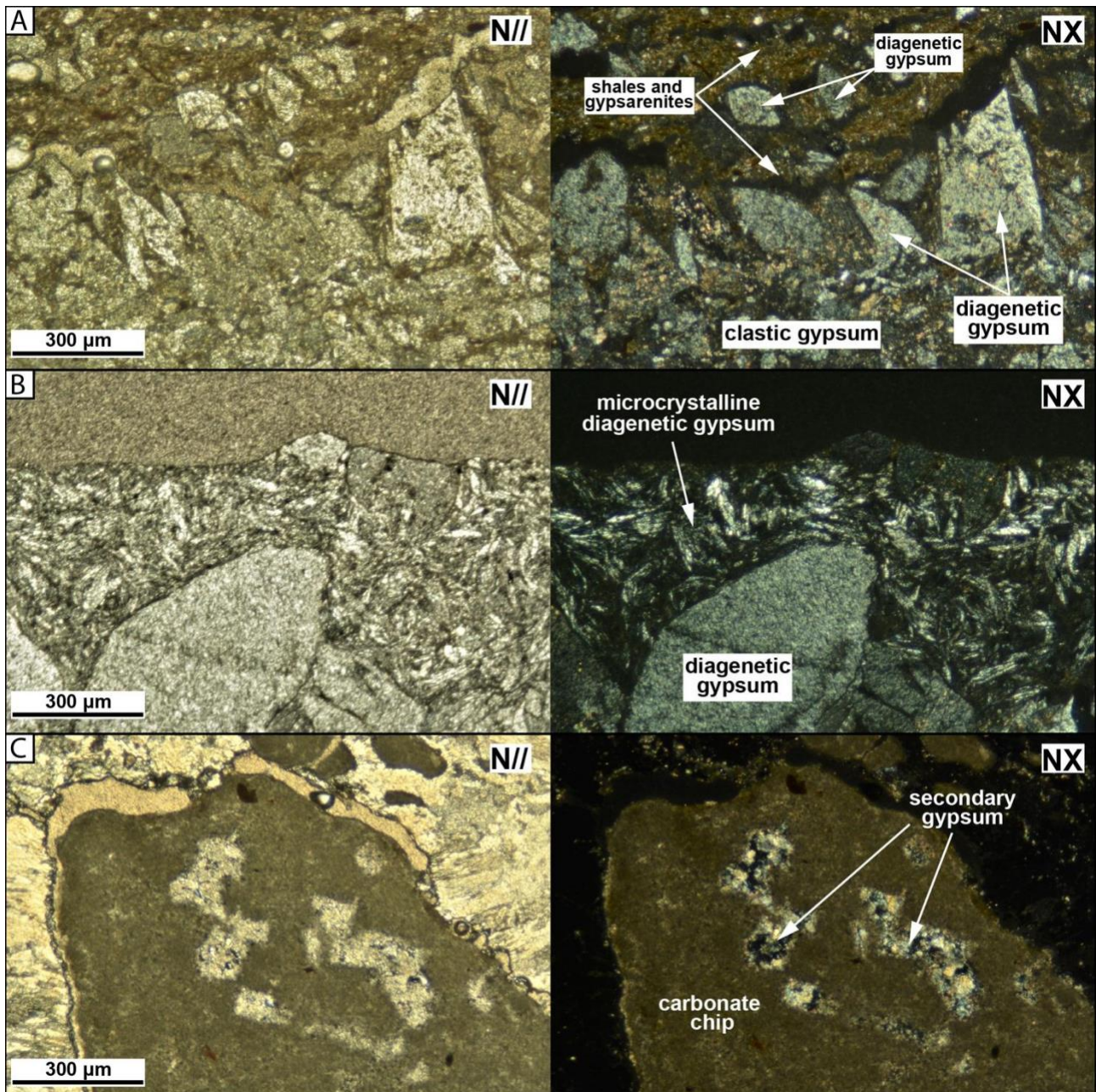


Figura 40 – Sezioni sottili delle evaporiti clastiche della sezione di Currilla (Durazzo) viste a nicol paralleli ed incrociati. A) Gesso diagenetico che cresce su di un livello gessarenitico. B) Grosso cristallo diagenetico a contatto con gesso microcristallino aciculare. C) Cavità cubiche ed esagonali all'interno di un clasto di carbonato riempite da gesso secondario.

3.3. La successione post-evaporitica e il passaggio al Pliocene

3.3.1. La sezione *Guri i Cifutit* (area di Valona)

Stratigraficamente al di sopra dell'unità PLG, nella cava di *Guri i Cifutit*, è presente una successione terrigena costituita da una parte inferiore prevalentemente costituita da peliti bluastre e una parte superiore caratterizzata da alternanze arenaceo-pelitiche (Fig. 41A). Questa successione possiede una giacitura che la pone in discordanza angolare con i gessi primari sottostanti. Poco al di sotto della base affiorante, sono stati ritrovati frammenti sparsi di calcari marnosi contenenti resti di frustoli

vegetali ed esacoralli solitari dell'ordine *Scleractinia* (Fig. 41C). Le peliti bluastre che seguono contengono invece malacofaune marine (Fig. 41D), tra le quali sono riconoscibili i generi *Cardium* e *Muricopsis*. Le analisi biostratigrafiche qualitative trovano accordo con le faune sopra citate, rivelando associazioni a foraminiferi sia planctonici che bentonici con la presenza di *Sphaeroidinellopsis seminulina* che suggerisce un'età pliocenica. Tuttavia, la base della successione potrebbe non essere affiorante, motivo per cui non è possibile affermare con certezza che la presenza della *S. seminulina* coincida con gli influssi presenti nei primi due cicli precessionali del Pliocene basale.

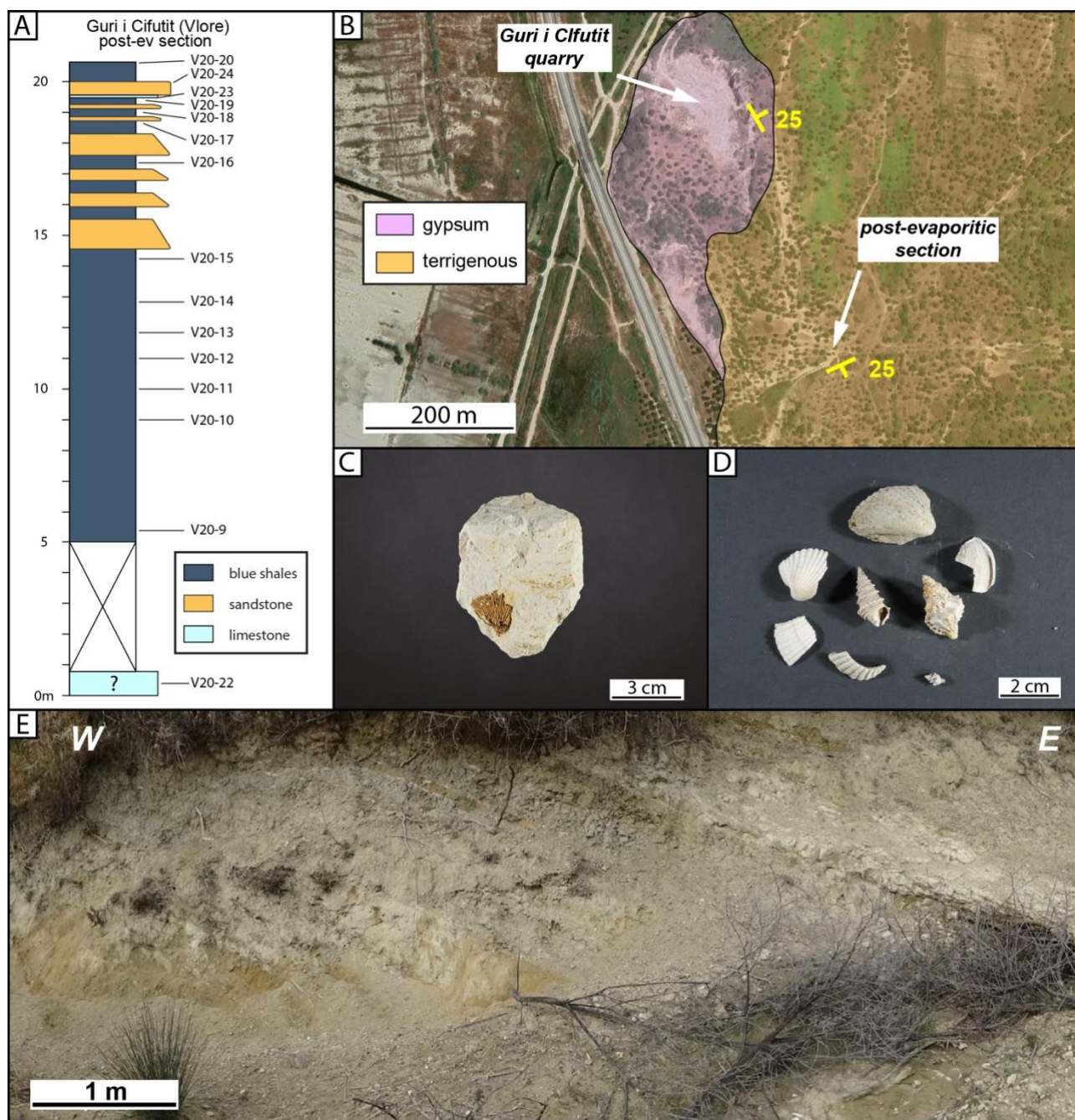


Figura 41 – A) Colonnina stratigrafica della successione post-evaporitica di Guri i Cifutit, con indicati i campioni raccolti per analisi biostratigrafiche. B) Ubicazione della sezione rispetto alla cava di gesso: indicati gli assetti stratigrafici. C) Esacorallo solitario in calcare marnoso presente alla base della sezione. D) Associazione fossile a malacofaune marine. E) Panoramica della porzione superiore della sezione caratterizza da numerosi input arenacei.

3.3.2. L'area di Kavaje

Poco a sud-ovest dell'abitato di Mengaj è presente la sezione S5, un piccolo affioramento situato sul corso d'acqua principale (Fig. 42). Si tratta dei primi depositi, posti stratigraficamente sopra alle evaporiti, che mostrano una buona esposizione consentendo la costruzione di una colonnina stratigrafica di dettaglio. La successione affiorante non supera gli 11 metri di spessore (Fig. 42A) ed è costituita da materiale terrigeno. I primi 3 metri mostrano una predominante componente pelitica con frequenti intercalazioni arenacee di spessore mai superiore a 15 centimetri. La restante porzione della sezione appare invece dominata da una componente arenacea, ad eccezione dell'intervallo compreso tra 9.5 e 10 metri, che mostra pattern e litologia simile alla base. La parte centrale, compresa tra ~4 e 7 metri costituisce un unico livello di arenaria massiva in cui nella parte bassa sono distinguibili fino a 3 sottili livelli ricchi di materia organica. A partire da 3 metri fino alla fine della sezione sono presenti 4 orizzonti conglomeratici con abbondanti litici ofiolitici. Nei conglomerati è possibile trovare anche frammenti di ostreidi piuttosto ben preservati (Fig. 42D). Le analisi biostratigrafiche condotte sulle litologie più fini mostrano invece sedimenti completamente sterili dal punto di vista dei microfossili. Tuttavia, i valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ottenuti dai gusci degli ostreidi mostrano un segnale marino che suggerisce un'età pliocenica.

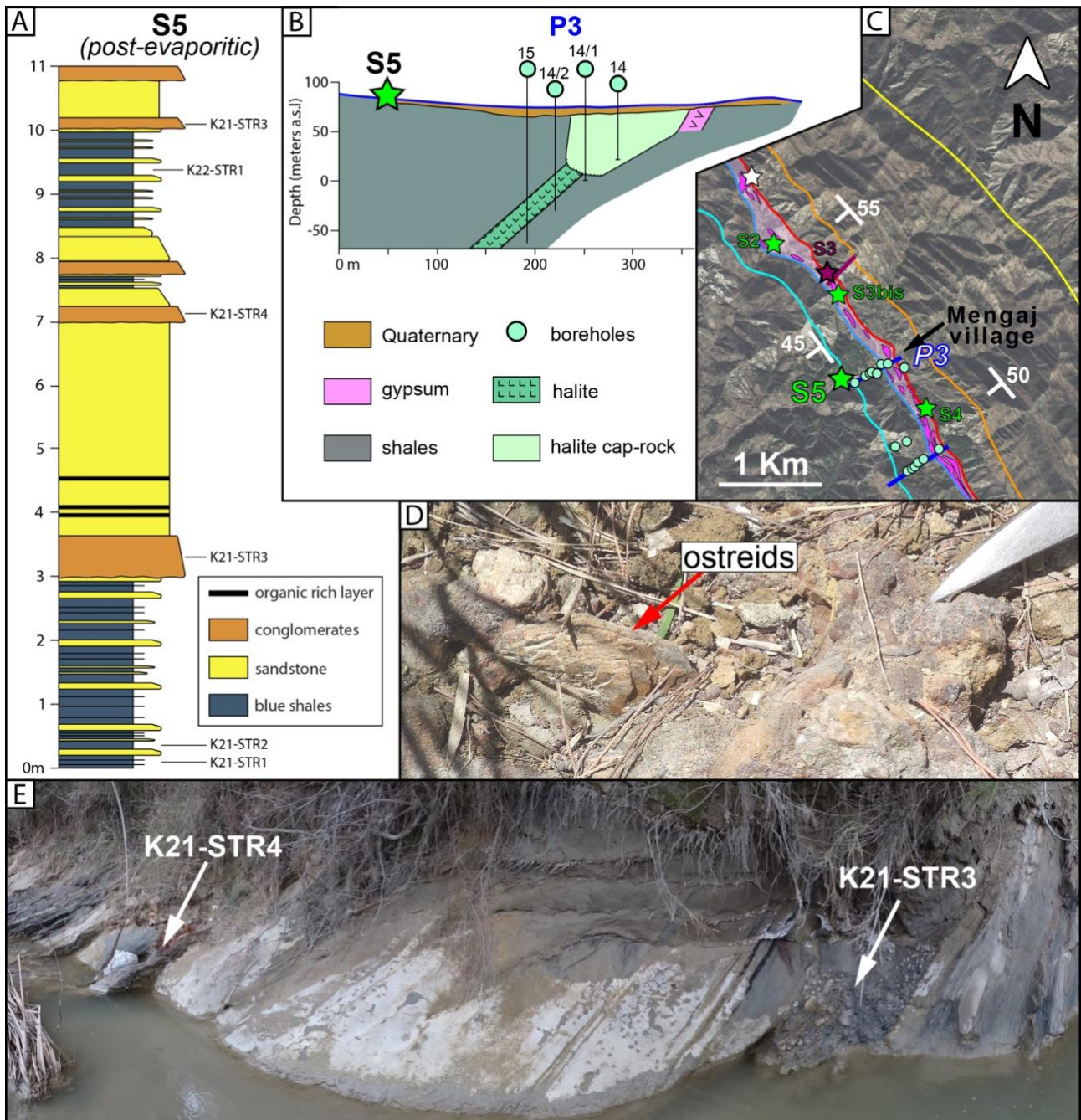


Figura 42 – A) Colonnina stratigrafica della sezione S5 con ubicazione dei campioni raccolti per indagini biostratigrafiche e geochimico-isotopiche. B) Posizione stratigrafica di S5 nella sezione geologica P3 ricavata dai fori di sondaggio che intercettano il livello di salgemma. C) Inquadramento dell'area di Kavaje. D) Ostreidi presenti nel secondo orizzonte conglomeratico (campione K21-STR4a). E) Panoramica della sezione S5.

3.3.3. La sezione di Currilla (area di Durazzo)

Al di sopra dei gessi clastici, è presente una successione terrigena suddivisibile in 3 unità (Fig. 43A). L'unità inferiore (*Unit 1*) mostra un intervallo terrigeno spesso circa 40 metri costituito da sedimenti prevalentemente pelitici. L'intervallo affiora scarsamente ed è quindi risultato impossibile definirne una stratigrafia di dettaglio. Questi depositi risultano bruscamente troncati da un livello conglomeratico (spesso fino a 10-11 m) che costituisce la base della successiva unità terrigena dallo spessore di circa 180 metri (*Unit 2*). Il conglomerato basale (Fig. 43A, 44A, B) costituisce un orizzonte che affiora con quasi totale continuità lungo tutta la costa che collega Durazzo a Porto Romano. Esso rappresenta il primo dei 6 principali orizzonti grossolani intercalati a depositi pelitici che conferiscono un evidente pattern ciclico a questa unità (Fig. 43). I successivi input grossolani sono tuttavia costituiti non più da conglomerati bensì da arenarie con stratificazione incrociata tabulare (Fig. 44D, F). Oltre alla marcata ciclicità, anche questa successione mostra un generale *trend fining-upward*. I sedimenti si presentano privi di contenuto fossilifero eccetto che nella porzione superiore in corrispondenza dell'intervallo pelitico che segue l'ultimo input arenaceo. Qui sono infatti presenti gusci interi di gasteropodi e frammenti di lamellibranchi in buono stato di preservazione (Fig. 45). Queste peliti fossilifere dal colore bruno chiaro sfumano gradualmente verso argille marnose azzurrognole (*Unit 3*) dallo spessore affiorante di circa 20 metri. Lo spessore totale della successione post-evaporitica indagata è di quasi 260 m.

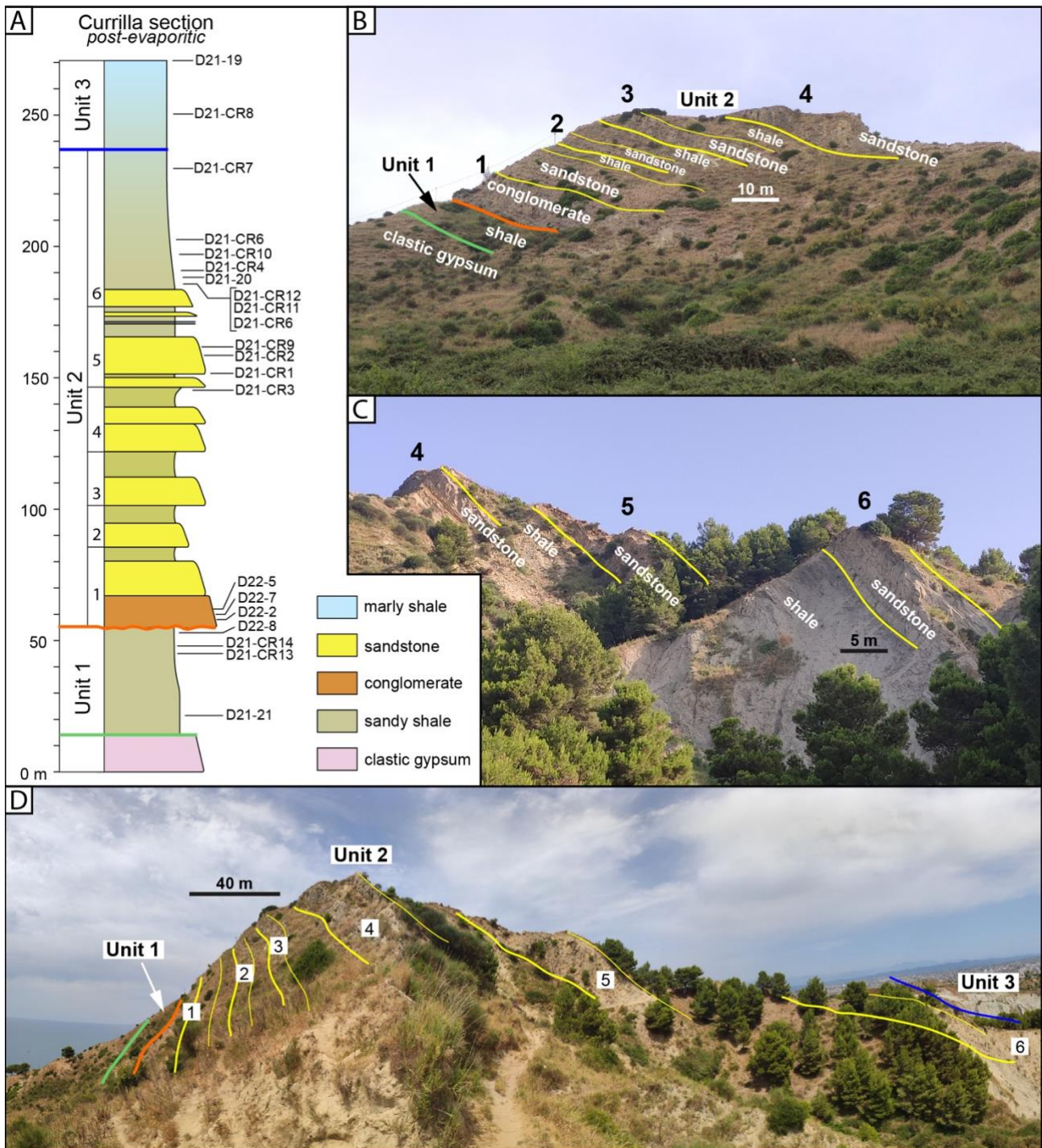


Figura 43 – A) Colonnina stratigrafica della successione post-evaporitica di Currilla (Durazzo) con relativi campioni raccolti. Ubicazione in Fig. 19B) Primi 4 livelli grossolani dell'unità 2. C) Parte superiore dell'unità 2 mostrante il 5° e il 6° input arenaceo. D) Panoramica della sezione in cui sono evidenziate le unità e la ciclicità dell'unità 2.

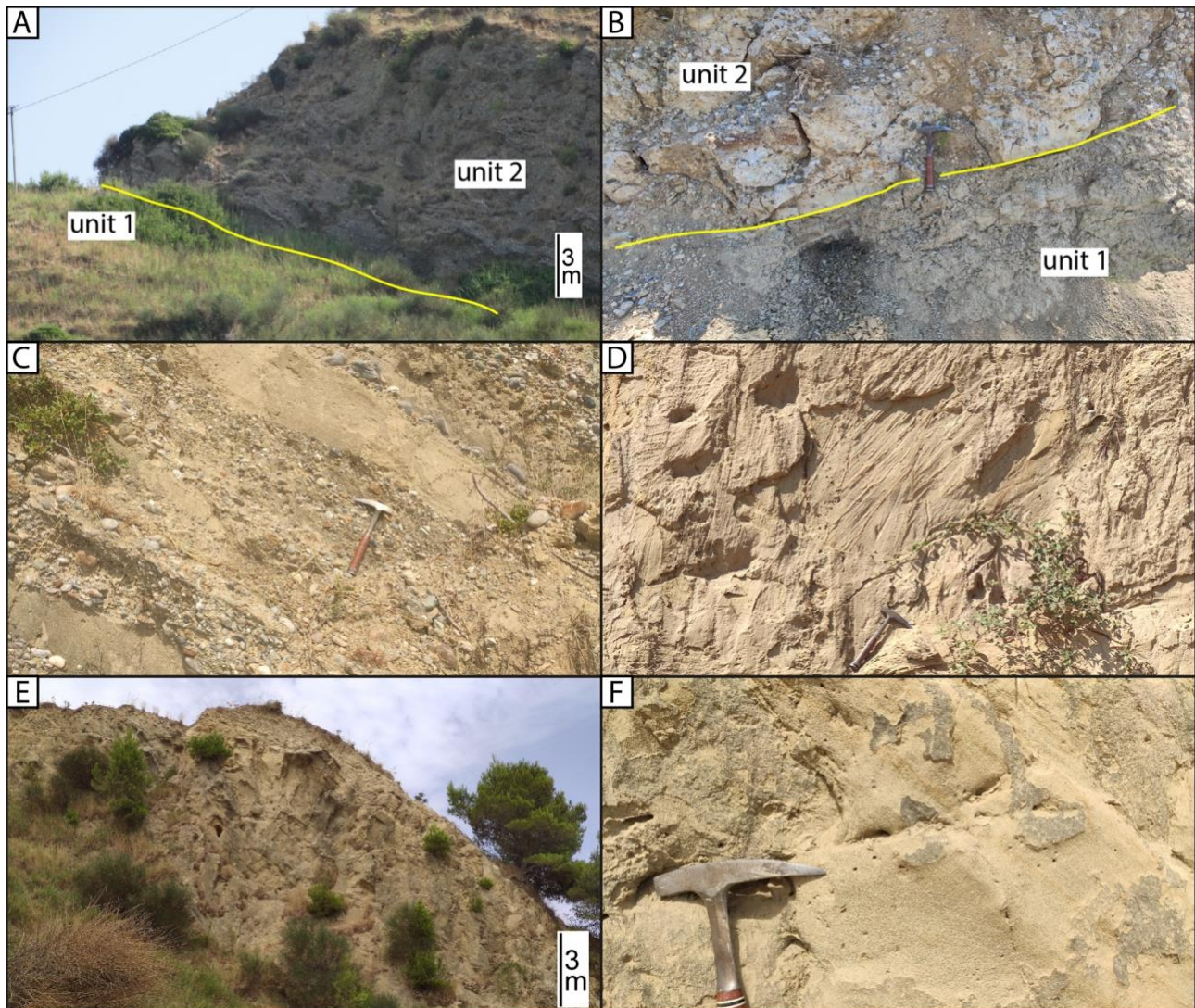


Figura 44 – A, B) Limite erosivo tra il conglomerato basale della Unit 2 e i sottostanti sedimenti pelitici (Unit 1). C) alternanze conglomerato-arenacee nella parte alta del conglomerato basale. D) Stratificazione incrociata tabulare nelle arenarie che seguono il conglomerato. E) Quinto orizzonte arenaceo della Unit 2 e relativa stratificazione incrociata tabulare (F).

Analisi biostratigrafiche

I campioni provenienti dall'intervallo pelitico compreso tra le evaporiti e la base dei conglomerati contengono rarissimi globigerinidi che, a causa delle dimensioni estremamente ridotte e del cattivo stato di preservazione (frequente ricristallizzazione), risultano non identificabili. In tutti i campioni la frazione residua maggiore di 60 μm più abbondante è costituita da materiale silicoclastico dato da grani di quarzo, feldspato e mica. Tuttavia, nelle peliti poste immediatamente al di sopra del sesto ed ultimo orizzonte arenaceo, sono presenti resti di macrofossili tipici di ambienti lagunari ipotalini. In particolare, si tratta di gasteropodi appartenenti ai generi *Melanopsis* e *Melanoides* insieme a frammenti di lamellibranchi. Gli esemplari di *Melanopsis* appartengono alla specie *Melanopsis narzolina* (d'Archiac in Viquesnel, 1846; Fig. 45B) mentre quelli di *Melanoides* dovrebbero appartenere alla specie *Melanoides curvicosta* (Deshayes, 1835; Fig. 45A). I lamellibranchi (Fig. 45C) sono come detto frammentati e quindi c'è molta più incertezza nella loro identificazione. Queste macrofaune sono tipiche di ambienti ipotalini e nel record messiniano mediterraneo sono

comunemente individuate nei depositi Lago-Mare del terzo stadio della crisi di salinità. Proseguendo verso l'alto lungo la sezione, appena prima del passaggio tra le peliti bruno chiaro e le peliti marnose grigio-bluastre (campione D21-CR7; Fig. 43A) sono presenti alcuni piccoli globigerinidi associati ad ostracodi della specie *Loxocorniculina djafarovi*. Il successivo campione D21-CR8 (Fig. 43A) mostra invece un residuo totalmente costituito da foraminiferi planctonici e qualche bentonico (P/B >>1). L'associazione planctonica è costituita prevalentemente da *Orbulina universa* (d'Orbigny, 1839), *Globigerina bulloides* (d'Orbigny, 1826), *Globigerina falconensis* (Blow, 1959), *Sphaeroidinellopsis seminulina* (Schwager, 1866), *Neogloboquadrina acostaensis* (Blow, 1959) e qualche rara *Globorotalia scitula*. L'ultimo campione della sezione mostra un'associazione planctonica simile ad eccezione per la presenza, seppur non abbondante, del *Globorotalia margaritae* (Bolli and Bermudez, 1965).

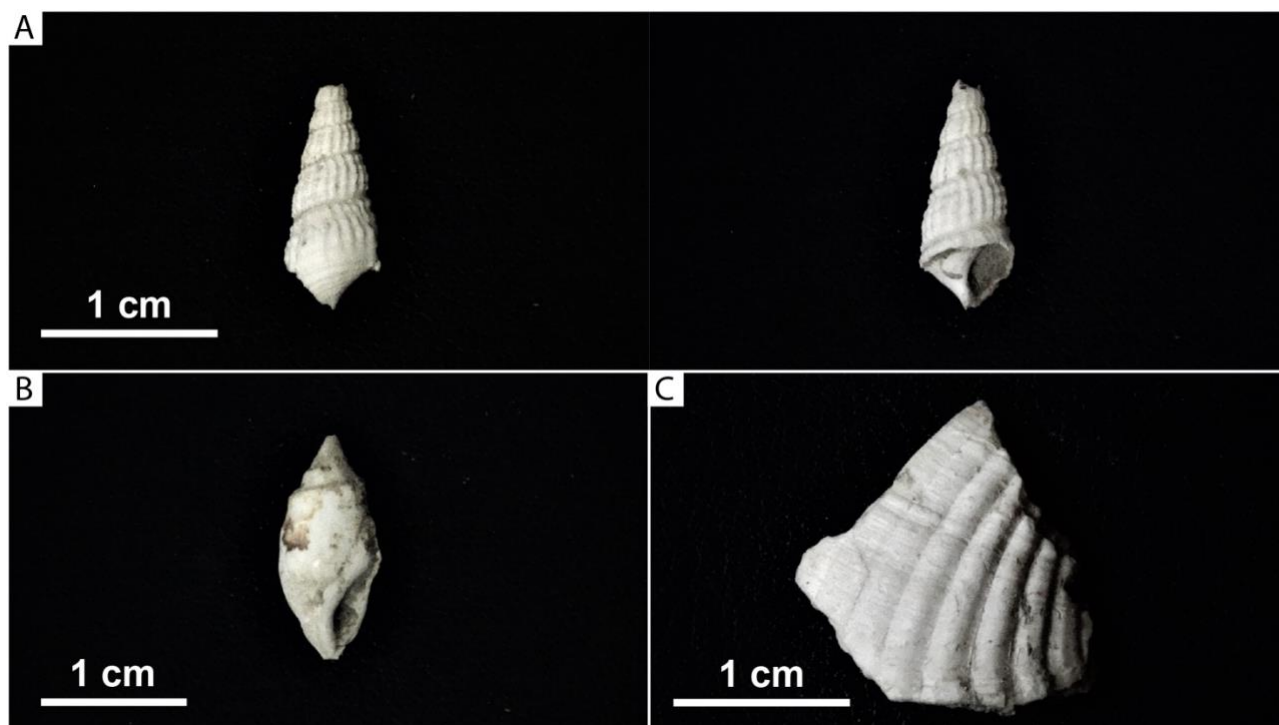


Figura 45 – Malacofaune di ambiente ipoalino della successione di Currilla. A) *Melanoides curvicosta* (Deshayes, 1835). B) *Melanopsis narzolina* (d'Archiac in Viquesnel, 1846). C) Lamellibranchi non identificato.

Stratigrafia isotopica

Le analisi isotopiche per la determinazione di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono state condotte sui gusci dei macrofossili presenti al tetto della successione post-evaporitica. I risultati mostrano valori che variano tra 0,708777 e $0,708805 \pm 0,000006$ conferendo loro la firma isotopica del terzo stadio della crisi. Un solo campione fa eccezione mostrando un valore decisamente più alto che si attesta a $0,708909 \pm 0,000006$.

4. DISCUSSIONE

4.1. L'onset della crisi di salinità

4.1.1. La sezione di Rubjekë (Durazzo)

La sezione mostra una successione pre-evaporitica continua dal Tortonianiano al Messiniano dominata da depositi di piattaforma carbonatica. Le peliti sabbiose fossilifere intervallate ad orizzonti biocalcarenici che costituiscono la parte inferiore della sezione sono identificabili con il tetto della Formazione Rada mentre la parte superiore caratterizzata da peliti marnose è riconducibile alla Formazione di Mengaj. Al tetto della successione è presente un'unità evaporitica che, essendo caratterizzata da facies primarie e possedendo la firma isotopica del primo stadio della crisi, risulta attribuibile all'unità PLG. Conseguentemente, la superficie erosiva che incide il tetto dell'unità rappresenta la MES. Nonostante la base non sia affiorante, le evaporiti mostrano un assetto stratigrafico che concorda con il *record* pre-evaporitico suggerendone una genesi *in situ*. I cristalli di selenite alti fino ed oltre i 2 metri costituiscono la facies a selenite gigante (Lugli et al., 2010), la quale compare esclusivamente nei primi due cicli precessionali dell'unità PLG. Essa rappresenta quindi un *marker* stratigrafico alla scala del Mediterraneo che consente di identificare la base delle evaporiti inferiori. Nella sezione di Rubjekë sono quindi presenti i cicli basali dell'unità PLG, il che, oltre a rafforzare l'ipotesi sulla natura *in situ* dell'unità, indica che la sezione contiene sicuramente l'onset della crisi di salinità. Purtroppo, il mancato affioramento della base impedisce di determinare se siano presenti entrambi i cicli basali o se, in alternativa, sia presente solo il PLG1 o il PLG2. I due cicli sono infatti comunemente indistinguibili sia dal punto di vista della facies sia dal punto di vista geochimico. Tuttavia, vi sono elementi sufficienti per presumere una certa sincronicità tra *onset* e precipitazione evaporitica. Pertanto, in questo settore il passaggio alla crisi di salinità è contrassegnato dalla precipitazione evaporitica avvenuta in un contesto di *wedge-top*, in cui le ridotte batimetrie sono state raggiunte grazie a movimenti di *backthrust* che hanno causato il continuo sollevamento della monoclinale di Preze a partire dal Serravalliano (Gelati et al., 1997).

4.1.2. La sezione di Kavaje (S3)

Ciclicità magnetica

Nella *sub-unit 3* della Formazione di Mengaj non è riconoscibile alcuna ciclicità litologica, motivo per il quale è stata studiata la variazione della mineralogia magnetica lungo la sezione S3. Il grafico dell'S-ratio70 rivela una chiara ciclicità magnetica data da almeno 7-8 cicli spessi 3-4 metri. Il contributo combinato dei diagrammi di smagnetizzazione termica della IRM a tre componenti (Lowrie, 1990), gli esperimenti di smagnetizzazione AF e i diagrammi FORC dimostrano che la ciclicità magnetica è dovuta all'alternanza di sedimenti contenenti rispettivamente greigite biogenica e magnetite biogenica. Questa variazione della mineralogia magnetica riflette una ciclicità climatica in cui i livelli contenenti solfuri e magnetite rappresentano rispettivamente la fase umida (massima insolazione) e la fase arida (minima insolazione). Si può con sicurezza escludere che tale ciclicità sia imputabile alla variazione di eccentricità: in questo caso la base della sezione sarebbe datata a "6700-6800 Ma", ipotesi in netto contrasto con la presenza di *T. multiloba* tra 6 e 8 metri. L'obliquità e la precessione, con una periodicità rispettivamente di 41.000 e 21.000 anni, potrebbero rappresentare meglio la curva S-ratio70. Tuttavia, è noto che la sedimentazione durante questo particolare intervallo cronostratigrafico subisce un forte controllo da parte della precessione. Per dimostrare che il record di Kavaje non fa eccezione, dobbiamo fissare vincoli bio-magnetostratigrafici.

Bio-magnetostratigrafia

La smagnetizzazione termica della NRM mostra un profilo di polarità insolito per la parte inferiore della sezione (da 0 a 14 m), contenendo fino a 9 inversioni di polarità. Tenendo presente che in questo intervallo molti campioni mostrano una rimagnetizzazione inversa e che le componenti SC e HTC raggiungono basse temperature, è presumibile che il profilo di polarità ottenuto in questa porzione sia solo parzialmente rappresentativo del segnale magnetico primario. L'origine di questo segnale paleomagnetico intermittente potrebbe quindi essere attribuita a: i) una inefficace registrazione del campo magnetico terrestre a causa dell'elevate velocità di sedimentazione; ii) possibile rimagnetizzazione della greigite, la cui presenza è stata dimostrata dagli esperimenti di caratterizzazione della mineralogia magnetica. La greigite, infatti, è un minerale che può continuare a crescere anche per diverse migliaia di anni dopo l'avvenuta deposizione in ambienti in cui la sedimentazione rimane attiva (Liu et al., 2004; Rowan et al., 2009) e quindi potrebbe non essere in grado di restituire un segnale paleomagnetico sindeposizionale (Roberts et al., 2011). L'ipotesi di una rimagnetizzazione totale di un buon numero di campioni sembra essere convincente in quanto quasi tutti i campioni con polarità normale presentano una parziale rimagnetizzazione data da componenti di bassa temperatura. Come anticipato, quest'ambiguità non interessa la porzione superiore della sezione (da 14 a 30 m), esclusivamente caratterizzato da polarità inversa.

Per correlare il profilo di polarità della sezione S3 alla GPTS (*Geomagnetic Polarity Time Scale*) è quindi necessario considerare i seguenti dati biostratigrafici. La presenza di foraminiferi planctonici, limitata all'intervallo compreso tra 4 e 8 metri, è caratterizzata da *N. acostaensis* con avvolgimento destro (*N. acostaensis dx*), *T. multiloba* e *T. quinqueloba*. L'associazione di *N. acostaensis dx* e *T. multiloba* suggerisce che la porzione inferiore della sezione abbia un'età più recente rispetto al cambio di avvolgimento (da sinistro a destro) della *N. acostaensis* (datato a 6.34 Ma; Sierro et al., 2001) e quindi possa essere correlata alla *Turborotalita multiloba zone* (TMZ; 6.41 – 5.97 Ma; Manzi et al., 2021; Fig. 46) o alla *Turborotalita quinqueloba Subzone* (MMi13d Subzone; Lirer et al., 2019). Di conseguenza, la presenza della *T. multiloba* tra 6.5 e 7.5 metri non può coincidere con il primo picco di *T. multiloba* (6.415 Ma; Sierro et al., 2001; Fig. 46) perché precederebbe il cambio di avvolgimento della *N. acostaensis* (ciclo UA15 a Perales; Sierro et al., 2001), ma più verosimilmente potrebbe coincidere con l'ultimo picco datato a 6.070 Ma (ciclo UA30 a Perales; Sierro et al., 2001; Lirer et al., 2019) della *Turborotalita multiloba acme* (TMA; Manzi et al., 2021; Fig. 46). In base a questi dati biostratigrafici, l'intervallo a polarità normale registrato dalla parte inferiore della sezione può essere correlato con la magnetozona C3An.1n in accordo con il record bio-magnetostratigrafico della sezione di Perales (Sierro et al., 2001) e di Legnagnone (Gennari et al., 2013), mentre, di conseguenza, l'intervallo a polarità inversa della porzione superiore rappresenterebbe la magnetozona C3Ar (Fig. 46).

I foraminiferi bentonici sono principalmente costituiti dai gruppi *Bulimina* e *Bolivina*, che rappresentano indicatori di ambienti marini stressati e scarsamente ossigenati e che sono quasi esclusivamente distribuiti all'interno della TMZ. Nella parte alta della sezione, associata al magnetozona C3Ar, si registra un lieve, seppur discontinuo, incremento del gruppo Ammoniaca/Elphidium (dominato da *A. tepida*) da ~ 18 fino a 27.5 m, dove avviene la totale scomparsa dei foraminiferi bentonici. Quest'ultima è una caratteristica documentata anche per la sezione del Legnagnone (Appennino Settentrionale; Gennari et al., 2013). La scomparsa dei foraminiferi bentonici avviene alla base dell'intervallo di peliti euxiniche costituenti gli ultimi 2 metri

al tetto della sezione ed è correlabile alla forte diminuzione dei foraminiferi verificatasi tra 5.991 e 5.983 Ma nella sezione di Perales (Manzi et al., 2013, Fig. 16).

Riassumendo (Fig. 46), i vincoli cronostratigrafici riscontrati nella sezione S3 di Kavaje sono: i) l'ultimo influsso di *T. multiloba* (6.070 Ma; Lirer et al., 2019) tra i 6,5 e i 7,5 m; ii) la base della magnetozona C3Ar a 14 m (6.035 Ma; Manzi et al., 2013); iii) la scomparsa dei foraminiferi a 27,5 m (5,991-5,983 Ma; Manzi et al., 2013).

L'onset della MSC

Considerando i vincoli bio-magnetostratigrafici unitamente alla ciclicità climatica espressa dalla curva S-ratio70 della sezione S3 (Fig. 46), si può notare come quest'ultima sia coerente con una ciclicità precessionale. Infatti, in accordo con Manzi et al. (2013), sono presenti circa 3-4 cicli precessionali tra la base della magnetozona di Gilbert (C3An.1n) e la scomparsa dei foraminiferi bentonici (Fig. 46). Inoltre, a partire da ~22 m fino alla base dell'unità evaporitica si osserva un progressivo appiattimento della curva S-ratio70 indicante l'avvicinamento al minimo di eccentricità a 5.969 Ma (stadio glaciale TG32; Manzi et al., 2013; Fig. 46). Tra la scomparsa dei foraminiferi e la base dell'unità Gyps-Sharre Gypsum vi è un intervallo di 2 metri di spessore costituito da peliti euxiniche (foraminifer barren interval – FBI; Fig. 46) potenzialmente contenente l'onset della MSC. All'interno di questo intervallo è presente un orizzonte marnoso situato appena al di sotto della base dell'unità Gyps-Sharre Gypsum il quale potrebbe rappresentare un deposito tempo-equivalente dell'unità PLG. Così come altre sezioni relative a contesti molto superficiali (Perales; Manzi et al., 2013; Legnagnone; Gennari et al., 2013) o relativamente profondi (Pollenzo; Dela Pierre et al., 2001; Violanti et al., 2013; Govone; Gennari et al., 2020), i cicli basali dell'unità PLG (o dell'intera unità alle più profonde batimetrie) sono sostituiti da orizzonti carbonatici. Di conseguenza, l'ipotesi più probabile è che l'onset (OS: *onset surface*) della MSC (5.971 Ma; Manzi et al., 2013) corrisponda alla base dell'orizzonte marnoso che precede le evaporiti (Fig. 46). Questa interpretazione è supportata anche dall'andamento della curva S-ratio70 che, a partire dalla scomparsa dei foraminiferi, si sposta verso destra indicando una fase climatica arida che trova riscontro con la deposizione di sedimenti marnosi (Fig. 46). In questo modo l'orizzonte marnoso sarebbe espressione almeno del PLG1, ma non si può escludere che possa contenere più cicli di PLG. Secondo questa interpretazione, segue che le evaporiti primarie presenti al tetto della successione non rappresentano la base dell'unità PLG, costituendo in tal modo un episodio deposizionale sicuramente successivo all'onset (EOS; *evaporite onset surfaces*). La loro interpretazione verrà affrontata dettagliatamente nel paragrafo successivo. Concludendo, la sezione di Kavaje mostra un tasso di sedimentazione medio di 0,19 m/Ky che, unitamente alla presenza di sedimenti tempo-equivalenti dell'unità PLG, ben concorda con un ambiente di piattaforma paragonabile alla sezione di Legnagnone presente nell'Appennino settentrionale (Gennari et al., 2013).

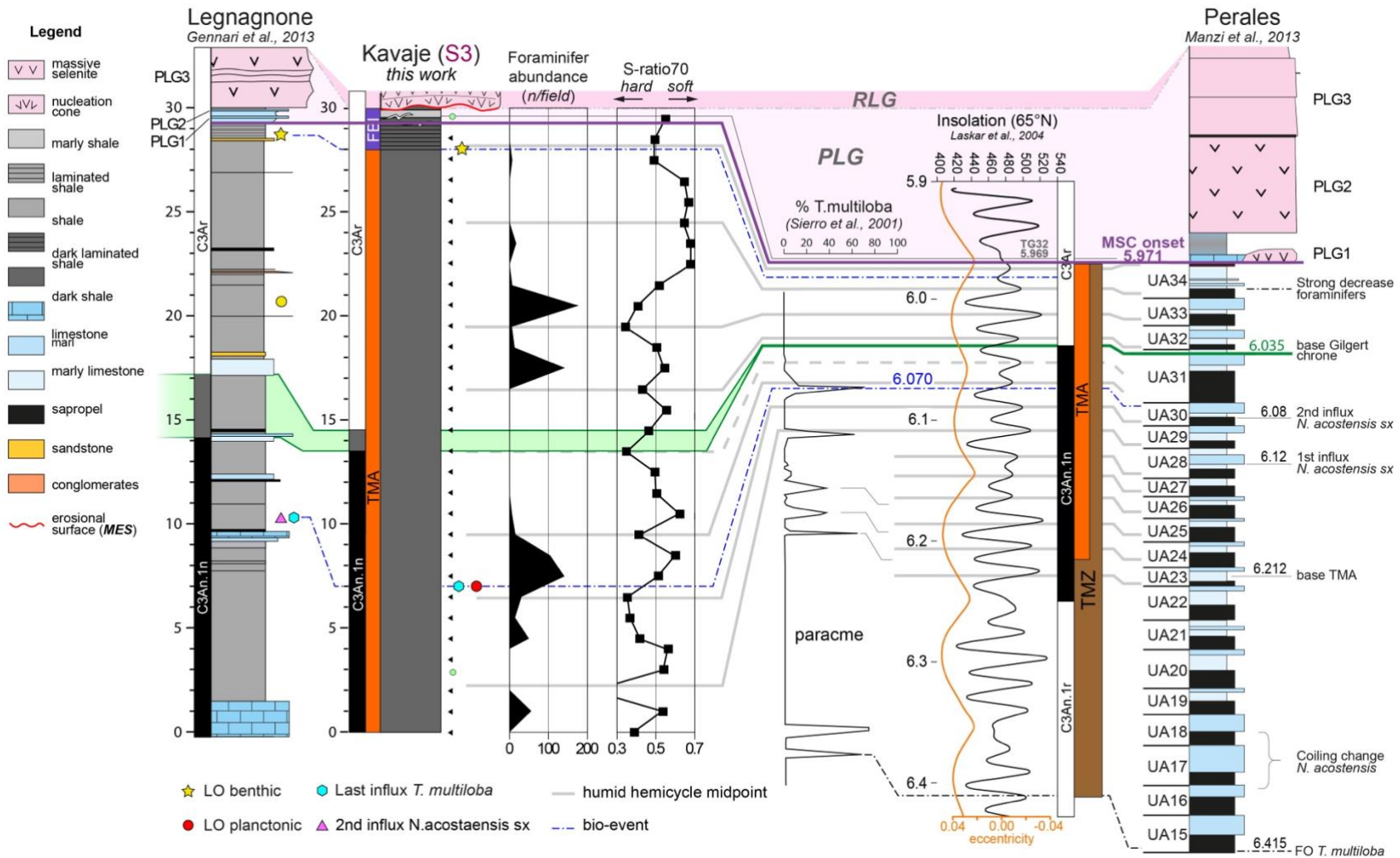


Figura 46 – Modello di età per la sezione Kavaje e correlazione con la sezione di Legnagnone (Gennari et al., 2013) e quella di Perales nel bacino del Sorbas (Spagna SE; modificato da Sierro et al., 2001; Roveri et al., 2009; Manzi et al. al., 2013) attraverso il tuning con le curve astronomiche. L'area verde indica

l'intervallo di polarità indefinito tra la magnetozona C3An.1n e C3Ar nella sezione di Legnagnone correlato con l'intervallo di incertezza precauzionale relativo alla medesima inversione magnetica.

4.2. Le evaporiti messiniane nella depressione peri-adriatica

4.2.1. La sezione di Currilla (area di Durazzo)

Il carattere clastico delle facies che costituiscono le evaporiti presenti in questa successione consente di ricondurle all'unità RLG, un'interpretazione che, inoltre, trova accordo con il contesto deposizionale rivelato dalla successione pre-evaporitica. L'interpretazione è confermata anche dai risultati delle indagini isotopiche, i quali rivelano valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle evaporiti inferiori. Presso la località di Porto Romano affiora inoltre un intervallo di peliti ricche di materia organica fittamente laminate, le quali contengono noduli di gesso diagenetico. Questo intervallo, tuttavia, viene parzialmente a giorno proprio lungo la costa risultando quindi dislocato rispetto alla sua corretta collocazione stratigrafica a causa di movimenti di versante. Le peliti euxiniche costituiscono un'unità che normalmente rappresenta i depositi tempo-equivalenti dell'unità PLG nei contesti più profondi (Manzi et al., 2007, 2011; 2018; 2020; Roveri et al. al., 2008a, b), il che concorda con la presenza dell'unità RLG in questa successione. Inoltre, le cavità prevalentemente cubiche riempite di gesso secondario presenti nei *carbonate chips* delle gessoruditi, costituiscono una tessitura già osservata nel Calcere di Base di tipo 3 (Roveri et al., 2008b; Manzi et al., 2011, 2016b). Il CdB 3 si presenta come un calcare brecciato che costituisce una transizione laterale di facies dell'unità RLG. Le cavità cubiche rappresenterebbero il calco di cristalli di sale (*halite ghost*), che, successivamente alla sua totale dissoluzione, sarebbero state riempite da gessi secondari precipitati da fluidi diagenetici.

4.2.2. La sezione di Guri i Cifutit (Valona)

Sulla base delle facies presenti, in particolare la selenite *branching*, e sui dati geochimici che indicano un segnale isotopico riferibile al primo stadio della crisi, possiamo affermare che la ben preservata successione evaporitica di Valona è attribuibile all'unità PLG. Il riconoscimento della selenite *branching*, marker stratigrafico che compare a scala dell'intero Mediterraneo solamente a partire dal sesto ciclo dell'unità (PLG6), ha permesso di individuare una ciclicità precessionale nella successione di *Guri i Cifutit* e di contare con precisione il numero dei cicli affioranti (Fig. 47). Sono stati così contati fino a 6 cicli precessionali dal PLG4 al PLG9. La particolare facies "massiva/bandata" è attribuibile alla porzione inferiore del PLG5 e rappresenta una ciclicità sub-precessionale dalle caratteristiche fino ad oggi non documentate nelle altre sezioni PLG del Mediterraneo. L'interpretazione di questa ciclicità è tuttavia un obiettivo che esula dagli scopi di questo progetto di tesi, ma la documentazione di questa facies fornisce una base di partenza per un eventuale futuro studio di dettaglio. La base della sezione, come anticipato, non affiora, e quindi non è possibile stabilire se siano presenti anche i cicli basali. Al tetto del PLG9 è invece presente una *unconformity* che, troncando l'unità, rappresenta la MES.

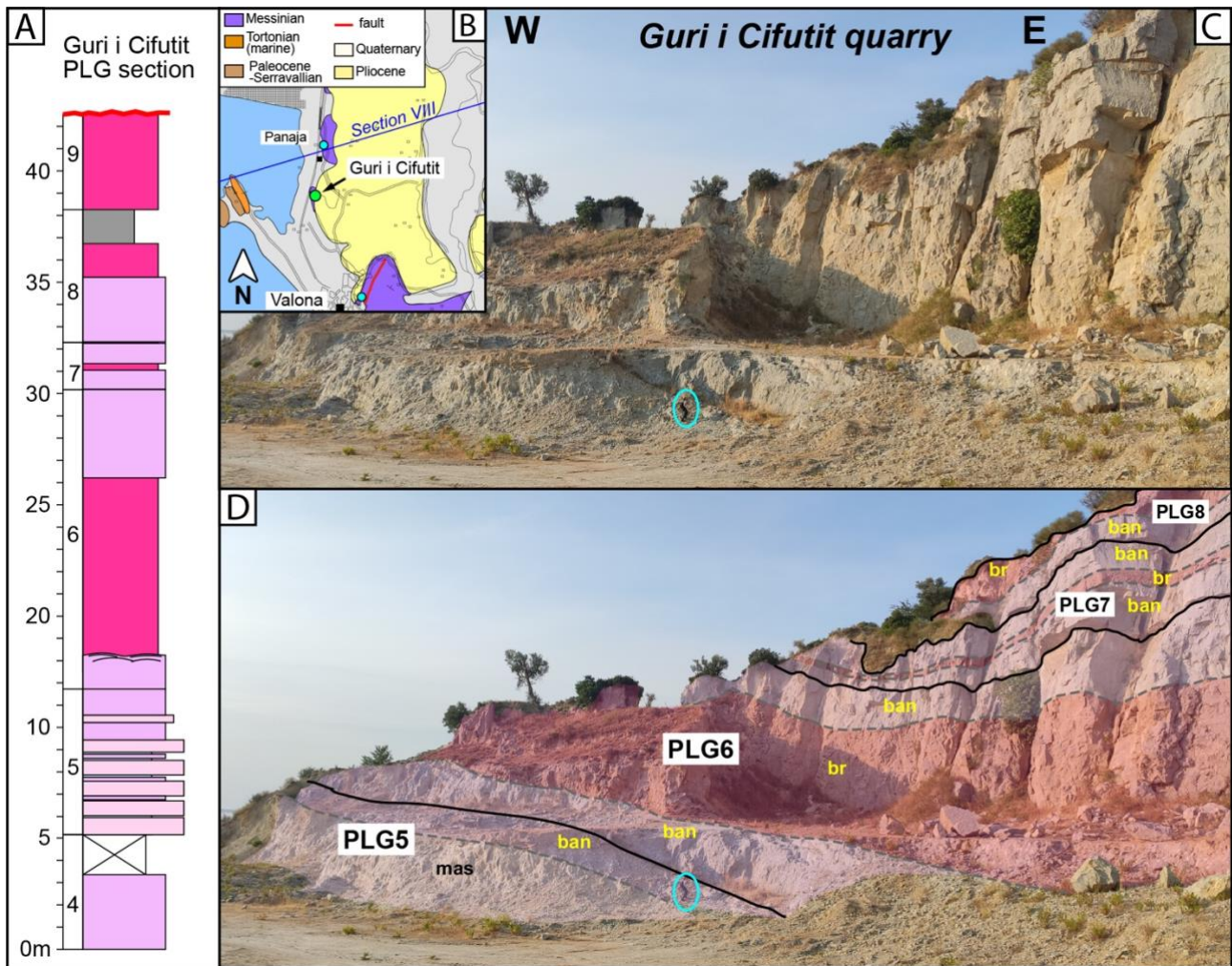


Figura 47 – A) Colonnina stratigrafica illustrante la successione PLG incompleta della cava Guri i Cifutit (area di Valona) e relativa ubicazione (B; modificato da da Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002). A sinistra della sezione sono indicati i cicli precessionali individuati. C, D) Panoramica su un versante della cava prima e dopo l'interpretazione basata sul riconoscimento delle facies. Mas = selenite massiva; ban = selenite bandata; br = selenite branching.

Data la buona preservazione della stratigrafica di questa successione, sicuramente la meglio preservata di tutta l'Albania, è verosimile attribuirle una genesi *in situ*, nonostante il mancato affioramento della base non abbia consentito di raccogliere ulteriori prove a sostegno. I dati raccolti, unitamente alle nozioni pregresse relative al contesto geologico strutturale, consentono di associare questa successione ad un contesto di *wedge-top*, in cui la precipitazione evaporitica si è verificata durante il primo stadio della crisi in un ambiente deposizionale sorto sulla sommità dei *thrust* dinarici (Argani et al., 2012) e caratterizzato da modeste batimetrie.

4.2.3. Le sezioni di Kavaje

La firma isotopica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativa a entrambi i membri (*Unit A* e *B*) dell'unità Gyps-Sharre Gypsum mostra i valori delle evaporiti inferiori. Le facies clastiche della *Unit B* ne consentono l'attribuzione certa al dominio RLG poiché le evaporiti risedimentate del secondo stadio della crisi preservano lo stesso segnale geochimico dell'unità PLG. Al contrario, la *Unit A* presenta facies primarie che suggeriscono un'apparente genesi *in situ*, come i coni di nucleazione (Lugli et al., 2010) nella sezione S3, i quali rappresentano chiaramente la base di un ciclo PLG con assetto conforme alla Formazione

di Mengaj. Tuttavia, altre considerazioni in grado di mettere in discussione questa prima ipotesi sono riportate di seguito:

1) La dimensione dei cristalli che costituiscono i conici di nucleazione presso la sezione S3 non raggiungono le dimensioni tipiche della facies a selenite gigante (cristalli fino a 2,5 m di altezza; Lugli et al., 2010) la quale costituisce un marker stratigrafico identificativo dei cicli precessionali basali dell'unità PLG (Lugli et al., 2010). Poiché l'*onset* della Crisi di Salinità Messiniana coincide con la base del PLG1 (quando presente; Manzi et al., 2013), l'assenza di selenite gigante indica che la base dell'unità Gyps-Sharre Gypsum (EOS) non rappresenta la vera base dell'unità PLG (OS), il che è in accordo con l'interpretazione della successione pre-evaporitica (vedi paragrafo 4.1.2) che individua l'*onset* in un intervallo privo di evaporiti.

2) Gli affioramenti di gesso sono fisicamente disconnessi e la *Unit A* mostra un pattern stratigrafico diverso per ciascuna sezione indagata. Ciò è particolarmente evidenziato dalla selenite *branching*, poiché questa facies compare solo a partire dal sesto ciclo precessionale dell'unità PLG (Lugli et al., 2010). La sua presenza esclusiva nelle sezioni S2 e S3bis conferisce loro un'età più giovane (da PLG6 in poi) rispetto alla sezione S4 che presenta solamente due orizzonti di selenite massiva. Ciò implica l'impossibilità di effettuare una correlazione stratigrafica basata sulla facies della *Unit A*.

3) L'assenza della *Unit A* e della sotto unità 3 (Formazione di Mengaj) impone la presenza di una superficie erosiva tra le gessoruditi della *Unit B* e la sottostante successione pre-evaporitica (sotto unità 2). Questa *unconformity* risulta quindi interpretabile come la MES (Fig. 48).

Tutte queste considerazioni suggeriscono che anche le evaporiti primarie dell'unità A abbiano subito una mobilitazione successivamente alla loro deposizione. Secondo questa interpretazione, la *Unit A* sarebbe quindi un'unità caotica costituita da giganteschi blocchi tabulari di PLG traslati verso bacino durante il secondo stadio della crisi e che oggi ritroviamo affioranti in paraconcordanza con la Formazione di Mengaj (Fig. 48). Sono infatti stati documentati diversi casi nel Mediterraneo in cui, in seguito a fenomeni gravitativi di scivolamento e trasporto in massa, blocchi di PLG di dimensioni gigantesche (grandi come montagne) sono stati mobilizzati verso bacino. Ciò è avvenuto sia in contesti di *wedge-top* (bacino della Vena del Gesso e della Ciminna) che di avanfossa (bacini di Caltanissetta e Belice) (Roveri et al., 2003; Roveri et al., 2006, 2008; Manzi et al., 2021). Ne consegue che la MES, chiaramente presente presso la sezione S1, può essere tracciata alla base dell'unità A nelle altre sezioni, includendo così l'intera unità Gyps-Sharre Gypsum all'interno del dominio RLG (Fig. 48). Le evaporiti dell'area di Kavaje sono quindi costituite da un'unità inferiore caotica e una superiore dall'accentuato carattere clastico, entrambe depositatesi durante il secondo stadio della crisi.

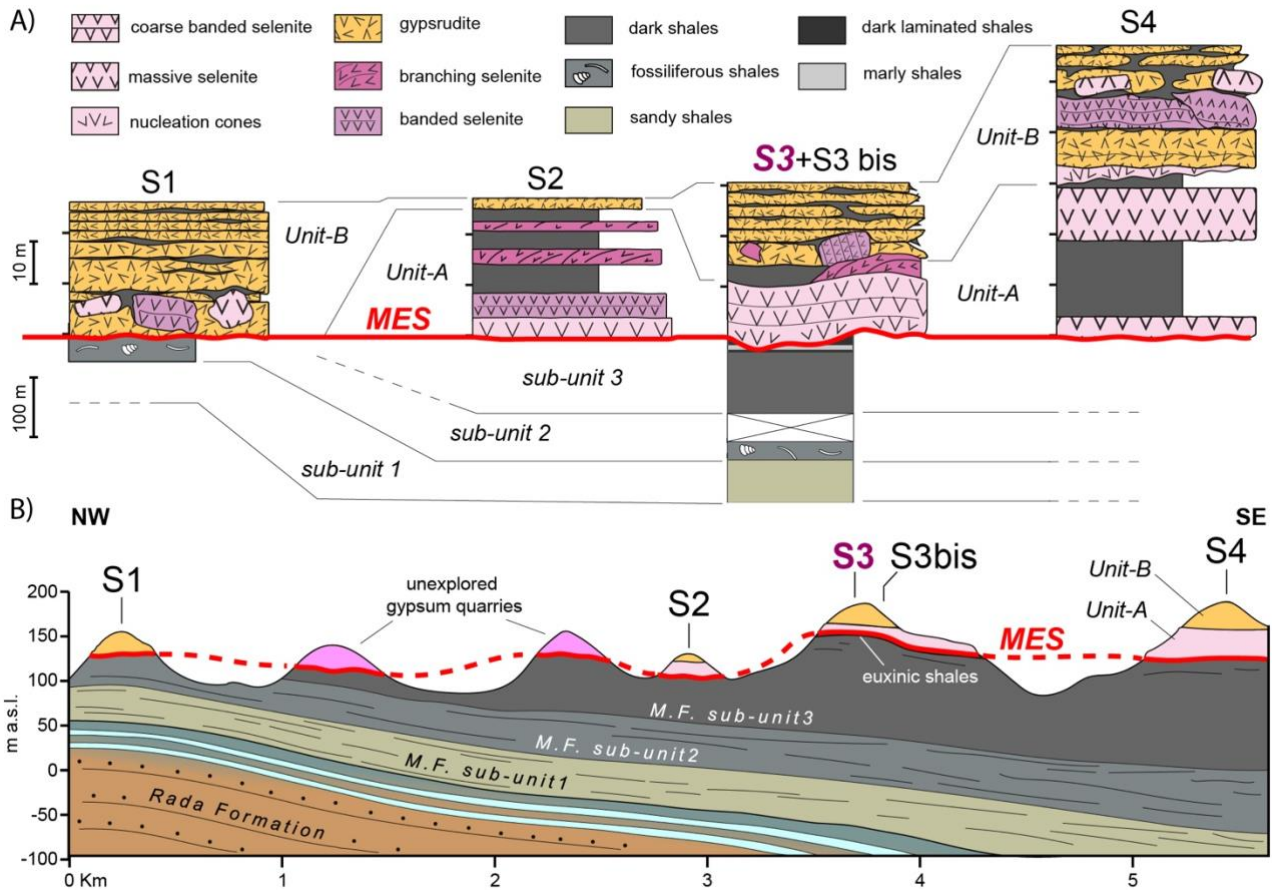


Figura 48 – Interpretazione della Fig. 35 in cui è stata tracciata la superficie erosiva intramessiniana alla base delle evaporiti affioranti nell'area di Kavaje. Ubicazione delle sezioni in Fig. 21.

Nonostante i dati disponibili supportino questo scenario come il più probabile, è comunque opportuno lasciare aperta la possibilità che in alcuni localizzati settori di quest'area sia stata preservata la successione stratigrafica *in situ* dell'unità PLG, seppur priva dei cicli basali. Non vi è invece alcun dubbio per quanto concerne il livello di alite primaria che giace al di sopra delle evaporiti solfatiche, chiaramente depositatosi nel secondo stadio della crisi, pertanto inquadrabile anch'esso nell'unità RLG. Al di sopra dell'orizzonte di salgemma si sviluppa una successione terrigena caratterizzata da granulometria fine e scarsamente affiorante (Fig. 49) la cui possibile attribuzione allo stadio 3 verrà affrontata nel paragrafo successivo.

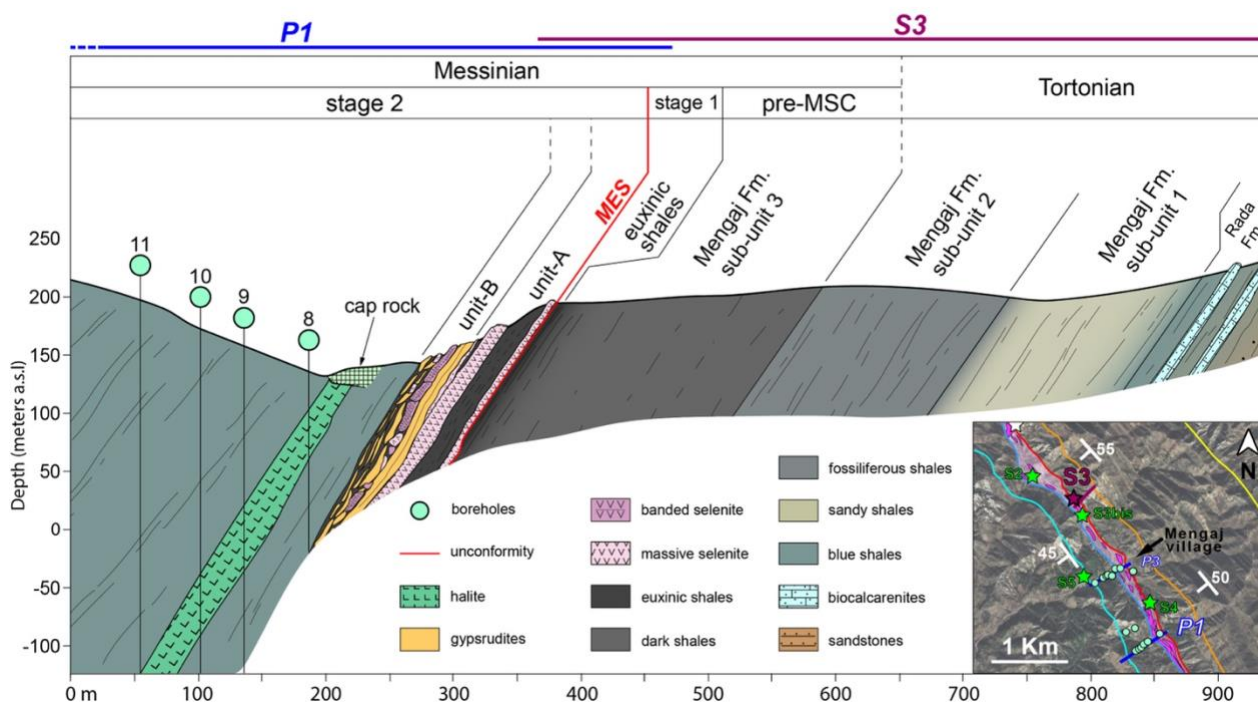


Figura 49 – Interpretazione della sezione geologica composta della successione di Kavaje (P1 + S3). Le peliti euxiniche al tetto della Fm. di Mengaj costituiscono gli unici depositi PLG-equivalenti in situ. L'unità RLG è composta in ordine stratigrafico da; una Unit A costituita da giganteschi blocchi tabulari di PLG, una Unit B costituita da gessoruditi che includono olistoliti di PLG e da un'unità terrigena che include un livello di salgemma.

4.3. Il terzo stadio della crisi: fase Lago-Mare

4.3.1. Le aree di Valona e di Kavaje

La sezione post-evaporitica di Guri i Cifutit (Valona) è interpretabile come una successione pliocenica di piattaforma in base alla presenza di malacofaune marine e foraminiferi planctonici, in particolare la *Sphaeroidinellopsis seminulina*, che suggerisce un Pliocene basale (Formazione di Helmesi). Nonostante la vera base della successione non sia affiorante, è ragionevole assumere che la discordanza angolare tra essa e la sottostante unità PLG troncata dalla MES, costituisca uno *hiatus*, omettendo completamente lo stadio 3 così come lo stadio 2 della crisi di salinità. Anche alla sezione post-evaporitica di Kavaje (S5) è attribuibile un'età pliocenica sulla base del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativo ai gusci di ostreidi. L'alto valore del rapporto scongiura infatti un potenziale rimaneggiamento dei resti fossili tortoniani appartenenti alla Formazione Rada. Essendo i primi depositi pliocenici affioranti lungo la successione è probabile che anche in questo caso appartengano alla Formazione di Helmesi. Tra questi depositi e il sottostante livello di sale è però presente un ingente spessore terrigeno (circa 300 metri lungo la sezione P4), che potenzialmente potrebbe contenere depositi relativi al terzo stadio della crisi (Fig. 50). Alcuni lavori precedenti segnalano la presenza di rarissimi esemplari appartenenti a faune di ambiente ipoalino (letteralmente 2 gusci di *Cyprideis*; Prillo e Hasanaj, 2002) tra i gessi e i depositi pliocenici. Sfortunatamente, l'impossibilità di indagare questi depositi, che nell'area in questione risultano non affioranti, ha impedito verificare questa ipotesi, rimanendo momentaneamente aperta per future indagini.

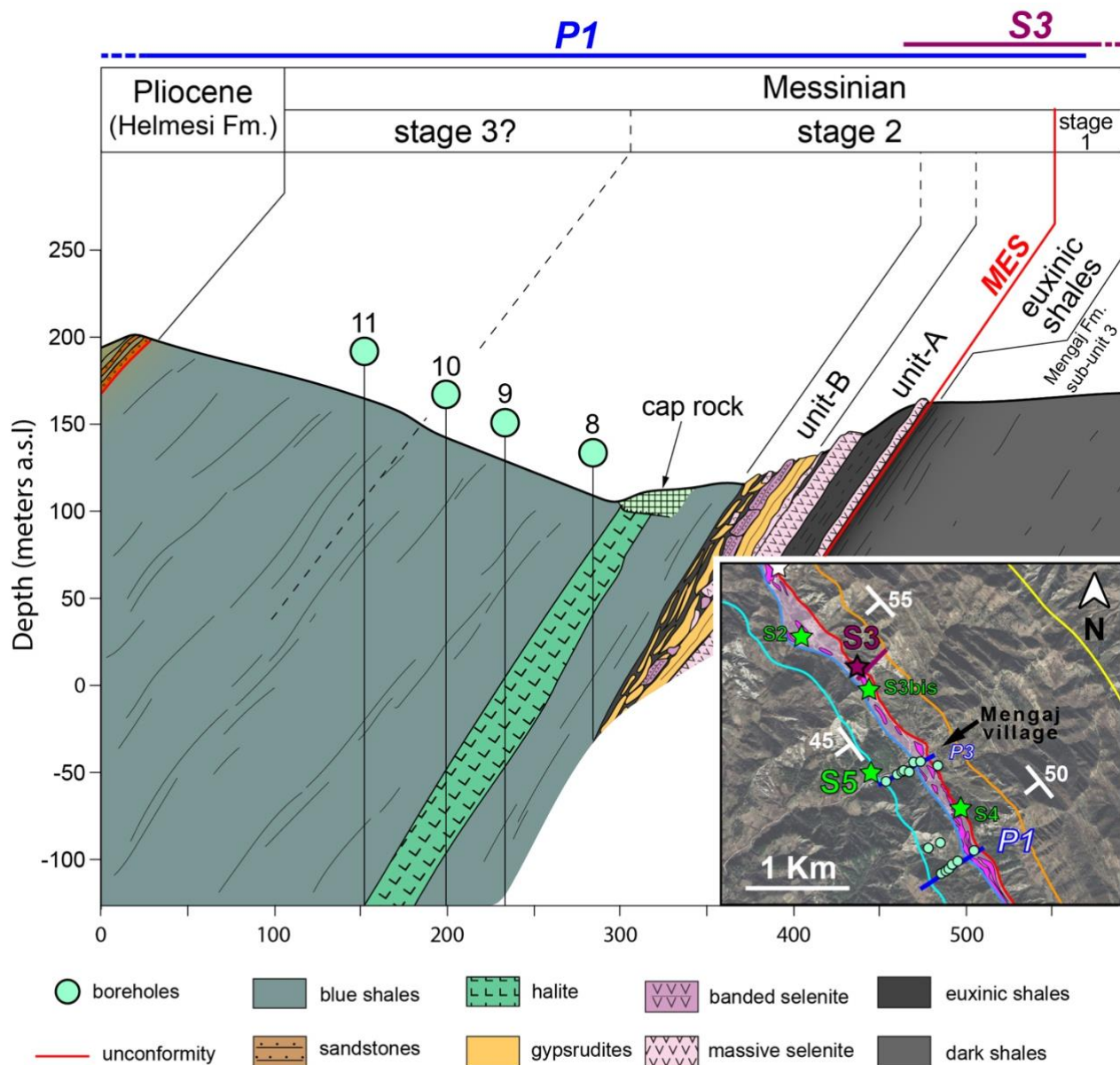


Figura 50 – Interpretazione della sezione geologica di Kavaje ottenuta proiettando le sezioni S5, P1 e S3. Notare l'ingente spessore terrigeno (blue shales) interposto tra il sale e i depositi pliocenici, potenzialmente contenente lo stadio 3.

4.3.2. Sezione di Currilla (Durazzo)

La successione che segue i gessi (Unità 1 e 2) presenta facies e litologie che la rendono correlabile con le unità terrigene che descrivono il terzo stadio della crisi nel Mediterraneo occidentale (Dabrio e Polo, 1995; Roep et al., 1998; Roveri et al., 1998; Krijgsman et al., 2001; Fortuin e Krijgsman, 2003; Bassetti et al., 2004; Roveri et al., 2008b, 2009; Omodeo-Sale' et al., 2012). Analogamente alla successione dell'Appennino settentrionale (Fig. 51), il *pattern* ciclico dell'unità 2 rappresenta l'attivazione intermittente di sistemi fluvio-deltizi, testimoniata dalla deposizione di ingenti volumi di materiale silicoclastico grossolano. Questi elementi rendono l'unità 2 associabile allo stadio 3.2 della MSC (p-ev2; Fig. 51), la cui base datata a 5.42 Ma suggerisce una significativa variazione del regime delle precipitazioni (Roveri et al., 2008). Questa interpretazione viene confermata dalla presenza di faune Lago-Mare al tetto della successione che, unitamente ai relativi bassi valori di

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, indica il periodo di maggior isolamento del Mediterraneo rispetto all'Oceano Atlantico e una contemporanea intensificazione degli scambi con le acque della Paratetide (Orszag-Sperber, 2006; Rouchy e Caruso, 2006; Roveri et al., 2008b). La sottostante Unità 1 è ragionevolmente inquadrabile nello stadio 3.1 (p-ev1; Fig. 51) anche se la pressoché totale assenza di contenuto biologico ne rende impossibile l'attribuzione certa. Analogamente a quanto comunemente avviene nelle altre successioni mediterranee, il passaggio da questi depositi ai sedimenti pliocenici avviene senza l'occorrenza di *unconformity* e/o lacune stratigrafiche, come viene confermato dalla presenza di *Sphaeroidinellopsis seminulina* nell'unità 3, indicatore di un Pliocene basale (biozona MP11; Cita, 1975b). L'ultimo campione della successione contenente la *Globorotalia margaritae* potrebbe rappresentare la biozona MP12. Non è stato osservato alcun livello particolarmente ricco di materia organica analogo allo "strato nero" frequentemente presente nelle successioni dell'Appennino settentrionale (Roveri et al., 1998; Roveri et al. 2008b).

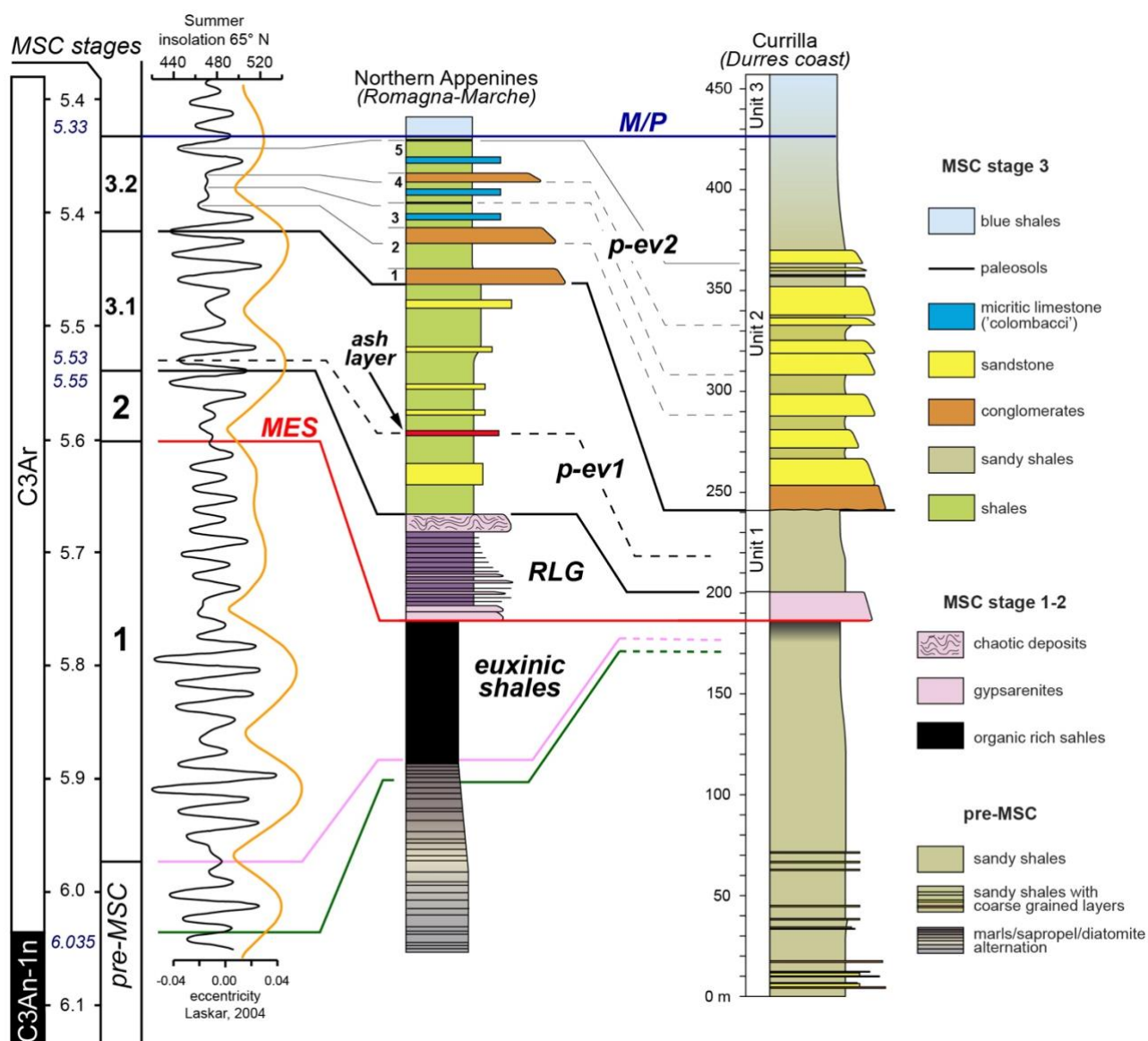


Figura 51 – Correlazione tra la sezione di Currilla e la sezione composta dell'Appennino romagnolo-marchigiano e tuning con la curva astronomica dell'insolazione (modificato da Roveri et al., 2014a).

Lo sviluppo di questi depositi post-evaporitici è in accordo con l'interpretazione della parte inferiore della successione, in cui le evaporiti clastiche associate all'unità RLG giacciono sopra ad una

successione pre-evaporitica di mare moderatamente profondo. Se ne deduce che questo settore, durante la crisi di salinità, dovesse essere parte del bacino di avanfossa al fronte della catena delle Albanidi. Mentre il sollevamento della monoclinale di Preze, nella parte interna del PAD, aveva generato batimetrie favorevoli alla precipitazione evaporitica (unità PLG di Rubjekë), la regione dove ora sorge l'anticlinale Durres-Palla era ancora caratterizzata da un contesto bacinale. Le evaporiti clastiche (RLG), che si sono qui accumulate, derivano dall'erosione e/o totale smantellamento dei gessi primari depositatisi nei contesti più interni durante lo stadio 1 della MSC. Allo stesso modo, quest'area depressa ha permesso l'accumulo dei numerosi input terrigeni dovuti alla riattivazione del drenaggio fluviale durante lo stadio 3 (Fig. 52). Condizioni bacinali sono state mantenute anche durante il Pliocene basale in quanto il contenuto biologico dei relativi depositi è dato esclusivamente da microforaminiferi planctonici, indici di una sedimentazione a carattere pelagico.

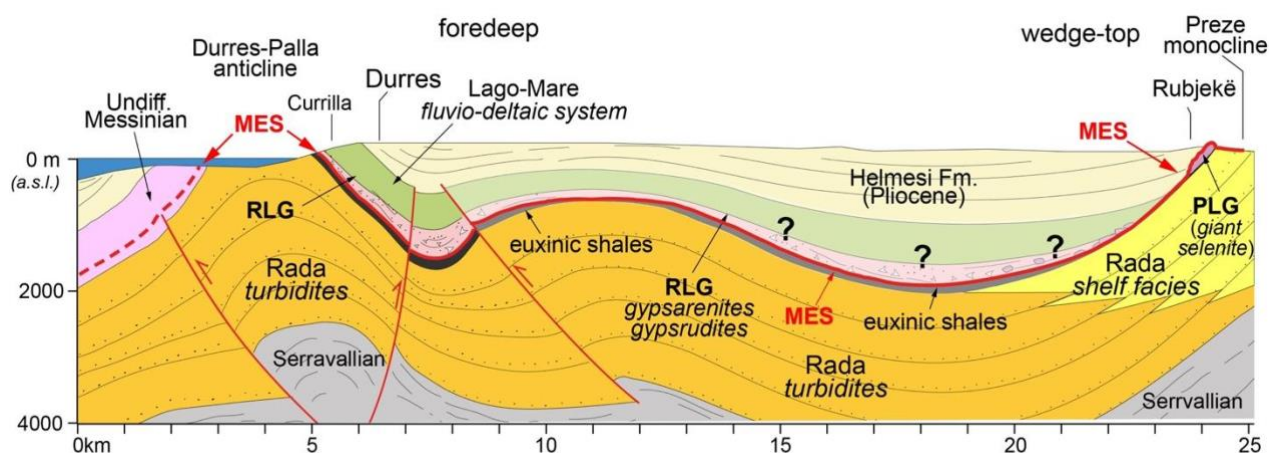


Figura 52 – Interpretazione della Sezione geologica 4 presente nella carta geologica dell’Albania (modificato da Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2009; ubicazione in Fig. 18). La sezione attraversa le successioni indagate presso gli alti strutturali della monoclinale di Preze e dell’anticlinale Durres-Palla mostrando la distribuzione dei depositi legati ai 3 stadi della crisi.

Questa ricostruzione rappresenta quindi un dato fortemente in antitesi con lo scenario proposto da Bache et al. (2012) e più recentemente supportato da altri autori (Do Couto et al., 2014; Popescu et al., 2015, 2020; Pellen et al., 2017), secondo cui il ritorno alle condizioni marine sarebbe avvenuto oltre 100.000 anni prima del GSSP Zancleano (5.33Ma). I dati che supportano questo modello sono costituiti dal ritrovamento di associazioni di micro e nanofossili marini all’interno dei depositi che precedono il passaggio al Pliocene, predatando così la fine della crisi di salinità. Gli autori propongono uno scenario basato su un pressoché totale disseccamento del Mediterraneo (Clauzon et al., 1996, 2005) in cui l’ingresso prorompente delle acque oceaniche sarebbe avvenuto a 5.46 Ma a causa del crollo della soglia di Gibilterra. Il ripristino delle condizioni marine non sarebbe avvenuto in maniera sincrona, ma secondo tempistiche dettate dal grado di isolamento dei vari sottobacini. È il caso dell’avanfossa dell’Appennino settentrionale, che questi autori interpretano come un settore rimasto isolato dal bacino sud-Adriatico, e più in generale dal Mediterraneo centrale, a causa dell’alto strutturale “Gargano-Pelagosa palaeo-sill”, una soglia che avrebbe ostacolato l’ingresso delle acque marine. Questa ipotesi è stata supportata da Pellen et al. (2017), secondo cui le successioni Lago-Mare nord-appenniniche, a differenza delle altre presenti nel Mediterraneo, anticipano il limite Miocene/Pliocene con deboli incursioni marine verificatesi solo a partire da 5.36 Ma. L’esistenza in epoca messiniana di un alto strutturale esteso dall’attuale Gargano al fronte della catena appenninica

viene però fortemente confutata da quanto emerso nello studio di Manzi et al. (2020). Il riconoscimento di litofacies di mare profondo, in particolare le evaporiti clastiche dell'unità RLG, dimostra come la regione a ovest del paleo-Gargano fosse caratterizzata da ambienti deposizionali profondi appartenenti all'avanfossa appenninica, che durante il Messiniano era localizzata più a occidente rispetto all'attuale paleogeografia. Se l'ipotesi di Pellen et al. (2017) fosse attendibile, le successioni del bacino sud-Adriatico dovrebbero contenere depositi nettamente marini molto prima del passaggio allo Zancleano. Questo però non viene confermato dai risultati delle indagini condotte nella depressione peri-adriatica. La sezione di Currilla, presenta infatti una successione post-evaporitica caratterizzata da lobi deltizi paragonabili a quelli presenti nelle successioni di avanfossa al fronte della catena appenninica nella Romagna orientale (Roveri et al., 2003) e lungo la riviera delle Marche (Gabicce, Conero; Roveri et al., 2008). Il contenuto biologico di questa successione è dato prevalentemente da malacofaune di ambiente ipoalino la cui firma isotopica data del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ testimonia il massimo isolamento del Mediterraneo. Il valore anomalo mostrato da un solo campione di *Melanopsis narzolina* è imputabile alla presenza di materiale terrigeno all'interno delle camere, che ha resistito alle operazioni di pulizia propedeutiche all'analisi a causa di patine incrostanti di ossido (Fig. 53).

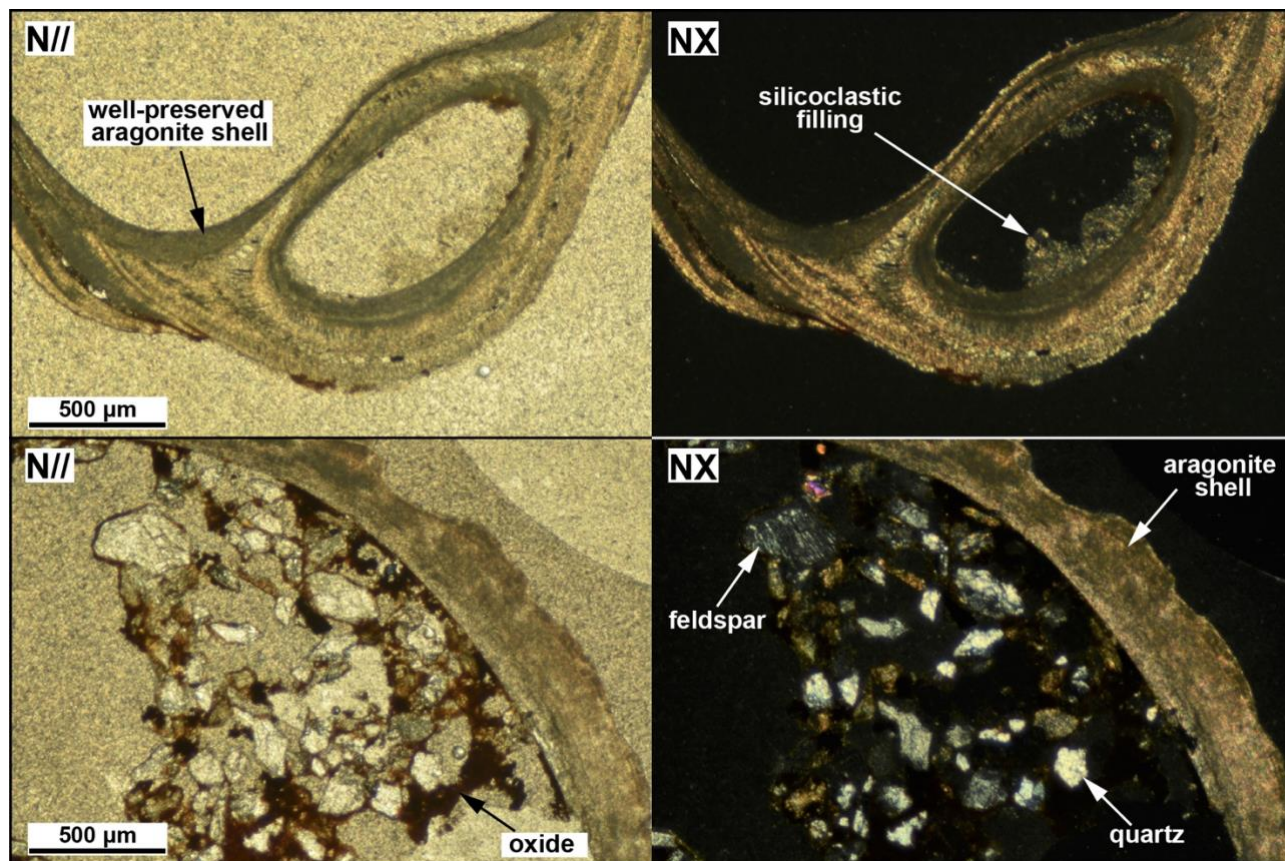


Figura 53 – Due gusci aragonitici ben preservati di *Melanopsis narzolina* appartenenti al campione D21-CR11 visti a nicol paralleli ed incrociati. Si può notare come le camere siano riempite da materiale silicoclastico incrostato da patine di ossido.

Inoltre, il rapporto isotopico dello Sr mostra valori omogenei in tutto il Mediterraneo a prescindere dall'ubicazione del sottobacino considerato e dal tipo di materiale analizzato (evaporiti, carbonati biogenici, foraminiferi, *bulk rock* carbonatici). L'omogeneità del segnale geochimico durante lo stadio 3 (così come durante lo stadio 1 e 2) non sarebbe possibile immaginando uno scenario in cui il

Mediterraneo fosse costituito da tanti bacini fisicamente disconnessi e gradualmente ricongiunti nell'intervallo che va da 5.46 a 5.33 Ma. Nella sezione di Currilla, le uniche chiare evidenze di un ritorno alle normali condizioni marine sono documentate esclusivamente da associazioni a foraminiferi planctonici indici di uno Zancleano basale (5.33 Ma). Considerando l'intera sezione, che come dimostrato comprende le evaporiti clastiche, le peliti euxiniche e il record pre-evaporitico, otteniamo una successione sedimentaria caratterizzata da facies deposizionali (evaporitiche e terrigene) e *stacking pattern* che riflettono la medesima evoluzione paleoambientale dei bacini d'avanfossa dell'Appennino settentrionale e centrale, il tutto in completo accordo col modello cronostratigrafico più largamente accettato (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a). La presenza di associazioni faunistiche marine in diverse successioni che precedono il passaggio allo Zancleano, non rappresenta un'evidenza in antitesi con questo modello, ma testimonia che scambi idrici tra i bacini Atlantico e Mediterraneo si sono verificati, seppur limitatamente, anche durante lo stadio terminale della crisi. Le connessioni con l'Atlantico sono infatti provate anche dalla presenza di faune ittiche marine (Carnevale e Schwarzhans 2022; Carnevale et al., 2008, 2018, 2019; Grunert et al., 2016) e dalla deposizione delle evaporiti superiori (Manzi et al., 2009), la cui precipitazione è associabile ad un apporto, quanto meno periodico, di ioni di origine oceanica.

5. DISTRIBUZIONE DELLE EVAPORITI MESSINIANE NEL BACINO ADRIATICO

5.1. Introduzione

La distribuzione dei depositi legati alla crisi di salinità del Messiniano nell'Appennino e nell'avanfossa adriatica è ora nota grazie ad un enorme quantità di dati di sottosuolo relativi all'offshore adriatico recentemente pubblicati dal Ministero dello Sviluppo Economico Italiano (MISE, Ministero dello Sviluppo Economico) attraverso il progetto “*Visibility of petroleum Exploration Data in Italy*” (ViDEPI, Visibilità dei dati afferenti all'attività di esplorazione petrolifera in Italia). Questo database, la cui raccolta è cominciata a partire dal 1957, comprende numerosi sondaggi esplorativi e profili sismici volti alla ricerca di idrocarburi. Un ampio numero di questi sondaggi ha intercettato i depositi messiniani nell'offshore Adriatico, permettendone così la caratterizzazione laddove non sono presenti affioramenti. Attraverso l'interpretazione dei depositi qui presenti e la loro integrazione con i già noti dati *onshore*, è stata ricostruita la distribuzione delle evaporiti messiniane lungo tutta l'avanfossa appenninica e nella relativa zona di avampaese (Manzi et al., 2020).

5.2. Evaporiti messiniane in avanfossa e avampaese appenninico

Durante il primo stadio della crisi, la precipitazione dei gessi primari è avvenuta limitatamente ai contesti strutturali maggiormente elevati, ovvero nei bacini di *wedge-top* e nell'avampaese adriatico. La successione PLG della Vena del Gesso rappresenta sicuramente l'esempio più eclatante di precipitazione evaporitica avvenuta in contesto di *wedge-top* (Roveri et al., 2003) in cui è presente la sezione tipo delle evaporiti del primo stadio della crisi (sezione di M. Tondo; Lugli et al., 2010). Altri bacini minori localizzati in simile contesto geologico (*piggy-back*) sono presenti nelle aree della Val Marecchia (Gennari et al., 2013), dell'Irpinia (Matano et al., 2005) e del Molise (Cosentino et al., 2018). La deposizione dei Gessi Primari Inferiori è avvenuta anche nella regione di avampaese andando a costituire il più vasto bacino PLG ad oggi descritto in tutto il Mediterraneo che si estende

per un'area di oltre 18.000 km² (Manzi et al., 2020). Il depocentro principale di quest'area è localizzato nell'*offshore* adriatico tra il promontorio del Gargano e la riviera del Conero (Ori et al., 1986; Roveri et al., 2005; Corcagnani, 2017), tuttavia, le evaporiti primarie si estendono in direzione nord-ovest sino alle aree di avampaese poste al fronte dell'Appennino settentrionale in corrispondenza delle anticlinali sepolte sotto la città di Ferrara. L'unità PLG risulta quasi sempre incompleta perché troncata al tetto dalla superficie erosiva intra-messiniana. Tuttavia, i sondaggi che mostrano la successione più completa sono situati tra il Gargano e il Gran Sasso, la cui preservazione è imputabile ad una rapida subsidenza avvenuta durante il secondo stadio della crisi dovuta al carico litostatico imposto dalla migrazione verso est della catena appenninica (Manzi et al., 2020). In questo bacino, la deposizione dei gessi primari è stata confinata a sud da un alto strutturale in gran parte corrispondente all'attuale alto del Gargano, oltre il quale i depositi pliocenici sono posti direttamente al di sopra dei carbonati mesozoici della piattaforma apula, profondamente erosi dalla superficie erosiva intra-messiniana (MES), probabilmente saldata a superfici di inconformità più antiche. Nelle aree più depresse poste tra gli alti di wedge-top e di avampaese, ovvero l'avanfossa vera e propria, non avviene la precipitazione di gessi primari, bensì la deposizione di un intervallo di peliti ricche di sostanza organica e dolomitica rappresentante i depositi PLG tempo equivalenti (Manzi et al., 2007; Rossi et al., 2015; FBI *sensu* Manzi et al., 2018; 2021). Durante il secondo stadio della crisi, queste stesse zone di avanfossa coincidono largamente con i depocentri delle unità evaporitiche clastiche (RLG).

5.4. Risultati

Attraverso la correlazione dei dati acquisiti nell'*onshore* albanese con le sezioni sismiche relative all'*offshore* adriatico (B-443, M-13, D-444, F76-04, ADS-02; Fig. 54) è stato possibile valutare la distribuzione delle evaporiti lungo un'unica sezione sismica composita che si estende dalla depressione peri-adriatica alla regione di avampaese al fronte dell'Appennino centrale (Fig. 54, 55A). La sezione ADS-02, pubblicata da Argnani et al. (2013), individua un'unità sismica, interpretata di età messiniana, ad una profondità di 2 secondi (T.W.T.), la quale viene coinvolta ad est nella deformazione dell'anticlinale Durres-Palla generata da un retroscorrimento regionale al fronte delle Albanidi, che coinvolge il riempimento d'avanfossa oligocenico-quadernario. Muovendosi verso ovest, la sezione è stata correlata con il profilo sismico F76-04, il quale rivela il confine nord-occidentale del bacino sud-adriatico ed intercetta i sondaggi esplorativi Sparviero 01 e Gargano-Mare 01. Questo profilo vede la prosecuzione dell'unità sismica individuata da Argnani et al. (2013) almeno fino alle strutture plicative intercettate da Sparviero 01. In realtà, a Sparviero 01 corrispondono 2 sondaggi, ovvero Sparviero 01 e Sparviero 01bis, i quali intercettano un intervallo di età messiniana ad una profondità compresa tra circa 1700 e 1860 metri (Fig. 55D). I parametri geofisici associati a questo intervallo rivelano un pattern di tipo “*spiky*” con picchi di alta resistività/bassa gamma-ray che si alternano irregolarmente a picchi di bassa resistività/alta gamma-ray in un intervallo stratigrafico compreso tra circa 1700 e 1760 metri. I primi sono interpretabili come livelli di gesso di spessore modesto (probabilmente inferiore al metro), mentre gli altri come livelli terrigeni, che rappresentano la litologia prevalente. All'interno di entrambi i log viene infatti riportata la presenza di peliti grigio-verdi e arenarie sublitiche a grana media. Questi depositi possono quindi essere interpretati come depositi clastici a composizione ibrida, con clasti evaporitici e litici (Manzi et al., 2020). Il sondaggio Gargano-Mare 01 (Fig. 55C) si colloca invece al limite occidentale della sezione F76-04 ed è ubicato in corrispondenza del prolungamento sommerso dell'alto strutturale

del Gargano. Il log geofisico non evidenzia la presenza di evaporiti, al contrario è qui presente una *unconformity* erosiva che pone a contatto marne di piattaforma di età tortoniana con depositi carbonatici di età pleistocenica. È possibile seguire questa superficie anche nei profili sismici D-444 ed M-13, in cui tuttavia, a causa della mancanza di fori di sondaggio, non è stato possibile raccogliere maggiori informazioni sui depositi ad essa associati. La sezione B-443 è stata invece tarata tramite i sondaggi Stella 01, Famoso 01 ed Eterno 01. Essi sono stati precedentemente interpretati (Manzi et al., 2020) e rivelano la presenza di evaporiti primarie dell'unità PLG che stratigraficamente sottostanno alla medesima *unconformity* presente nei profili D-44 ed M-13 e che si sono depositate sopra a carbonati di piattaforma o sedimenti emipelagici (Fig. 55B). Stella 01 presenta la successione PLG più completa dal PLG 1 al PLG13, Eterno 01 solamente i cicli dal PLG3 al PLG5, mentre Famoso 01 intercetta anche depositi Lago-Mare al di sopra di una successione che va dal PLG3 al PLG7.

5.5. Discussione

La taratura della sezione sismica F76-04 tramite il sondaggio Sparviero 01 ha consentito di interpretare l'unità sismica messiniana individuata da Argnani et al. (2013), inserendola nel quadro generale esteso tra Albanidi ed Appennino. Le considerazioni possono essere riassunte secondo i seguenti punti:

- Le evaporiti clastiche presenti nel sondaggio Sparviero 01 sono interpretabili come un'unità RLG analoga a quella affiorante presso la costa di Durazzo nella sezione di Currilla.
- L'individuazione dell'unità RLG nel sondaggio Sparviero 01 ha consentito di individuare il riflettore sismico che ne delimita lo spessore.
- Seguendo questi riflettori è stato possibile stimare la distribuzione e lo spessore dell'unità RLG lungo le sezioni F76-04 e ADS 02 in tutto il bacino d'avanfossa sud-adriatico.
- In accordo con Manzi et al. (2020), l'alto strutturale garganico rappresenta una regione priva di unità evaporitiche, in cui l'unica testimonianza della crisi di salinità è data dalla presenza di una *unconformity* interpretabile come la MES, che taglia delle unità tortoniane (Gargano-Mare 01; Fig. 55C), o addirittura mesozoiche, ed è sigillata dai depositi plio-quadernari.
- A nord-ovest dell'alto garganico, i sondaggi Stella 01, Famoso 01 ed Eterno 01 rivelano invece la presenza di unità PLG (Fig. 55B), che per facies e contesto batimetrico, risultano paragonabili alle evaporiti inferiori delle sezioni di Rubjekë e di Valona presenti nella depressione peri-adriatica.
- I sedimenti marnosi sopra l'unità RLG presso il sondaggio Sparviero 01 suggeriscono l'appartenenza allo stadio Lago-Mare (Fig. 55D), ma l'assenza di dati biostratigrafici impedisce di confermarlo e di stimare una loro eventuale distribuzione nel bacino.

Da queste evidenze se ne deduce che la distribuzione delle evaporiti messiniane nel bacino Adriatico sembra in gran parte riflettere il ruolo giocato dalla paleogeografia mesozoica. In particolare, il bacino sud-Adriatico, che a partire dall'orogenesi alpina rappresenta il bacino di avanfossa delle Albanidi (Argnani et al., 2013), rappresenta un'area già fortemente depressa alla fine del Cretacico, dove dall'Oligocene in poi si accumulano esclusivamente sedimenti di mare profondo (Argnani et al., 1994, 2013). Durante lo stadio 1 della MSC, la precipitazione dell'unità PLG avviene solamente in ambienti deposizionali poco profondi, che lungo la sezione sono localizzati nei contesti di *wedge-top*

(Fig. 55E) al fronte delle Albanidi (Sezioni di Currilla e Guri i Cifutit) e nella regione di avampaese adriatico (Stella 01, Famoso 01, Eterno 01) dove la loro preservazione è legata alla forte subsidenza causata dal carico litostatico generato dall'avanzamento della catena appenninica. In accordo con Manzi et al. (2020), l'alto del paleo-Gargano, rappresenta la soglia che delimita a sud-est l'enorme bacino evaporitico dell'avampaese adriatico. Muovendosi verso sud, superata questa soglia si apre il bacino sud-Adriatico le cui elevate batimetrie non consentono la precipitazione evaporitica, verosimilmente rimpiazzata dalla deposizione di peliti euxiniche. Questo bacino sperimenta la deposizione di unità evaporitiche solo durante il secondo stadio della crisi con l'accumulo di gessi clastici appartenenti all'unità RLG (Fig. 54, 55). Le evaporiti clastiche dell'unità RLG hanno una distribuzione spaziale che va dal margine della depressione peri-adriatica, dove vengono coinvolte nelle deformazioni generate da movimenti di backthrust (Argnani et al., 2013), fino alle strutture plicative presenti in corrispondenza del sondaggio esplorativo Sparviero 01, localizzato in territorio italiano. I depositi legati al terzo stadio della crisi sono presenti presso il sondaggio Famoso 01 (avampaese adriatico) e la sezione di Currilla (avanfossa delle Albanidi). In base a quanto suggerito dal log geofisico di Sparviero 01 e alle conoscenze sulle successioni sedimentarie che comunemente registrano il Messiniano terminale, è verosimile che i depositi Lago-Mare possano avere una distribuzione geografica paragonabile a quella dell'unità RLG all'interno del bacino sud-Adriatico.

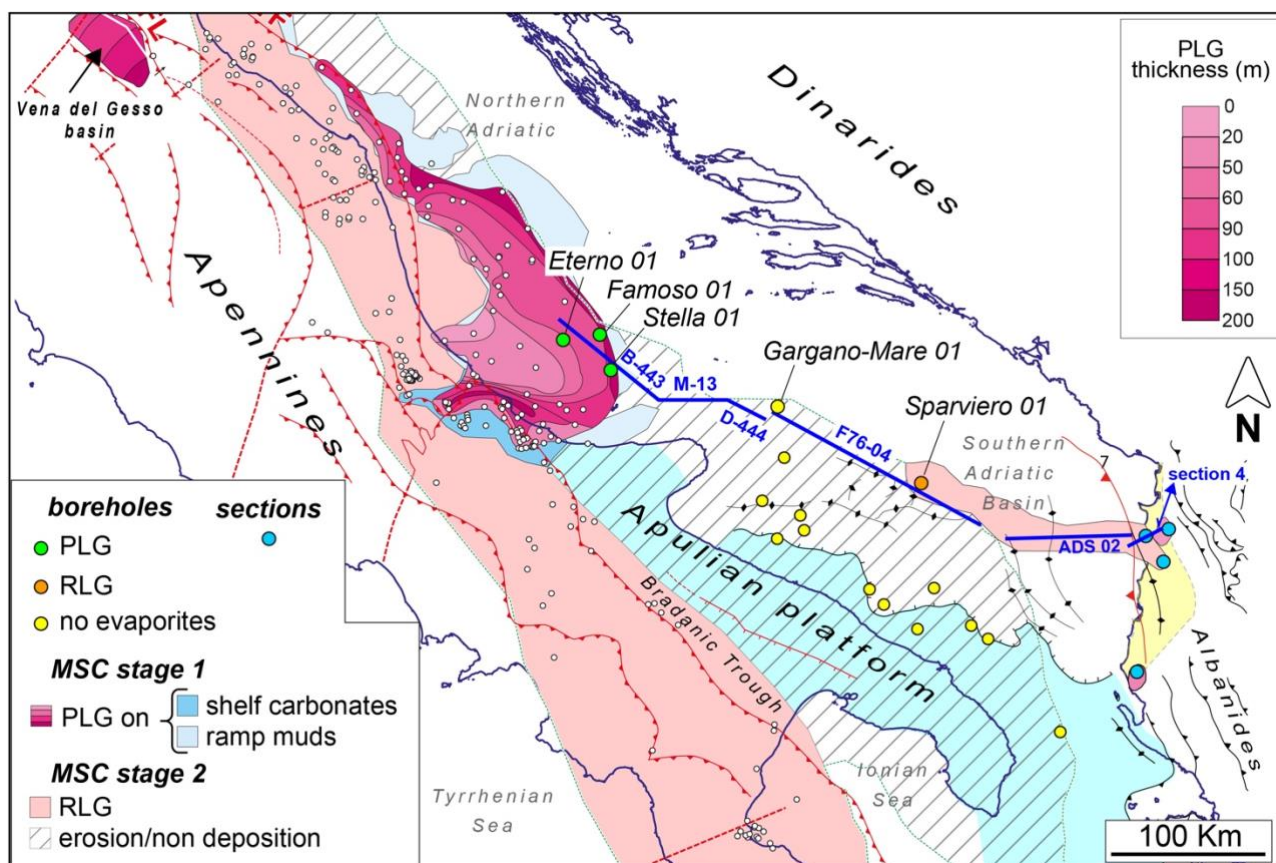


Figura 54 – Distribuzione delle evaporiti nel bacino Adriatico (modificato da Manzi et al., 2020) e ubicazione dei dati utilizzati (linee sismiche, sondaggi esplorativi e sezioni stratigrafiche). L'unità PLG viene deposta sia in contesti di wedge-top relativi alla catena appenninica (Vena del Gesso) e delle Albanidi (settore interno del PAD) sia nella regione di avampaese adriatico. I depositi RLG sono invece localizzati nell'avanfossa appenninica e nel bacino sud-adriatico (avanfossa delle Albanidi). L'alto garganico e la piattaforma apula rappresentano una regione di erosione/non deposizione.

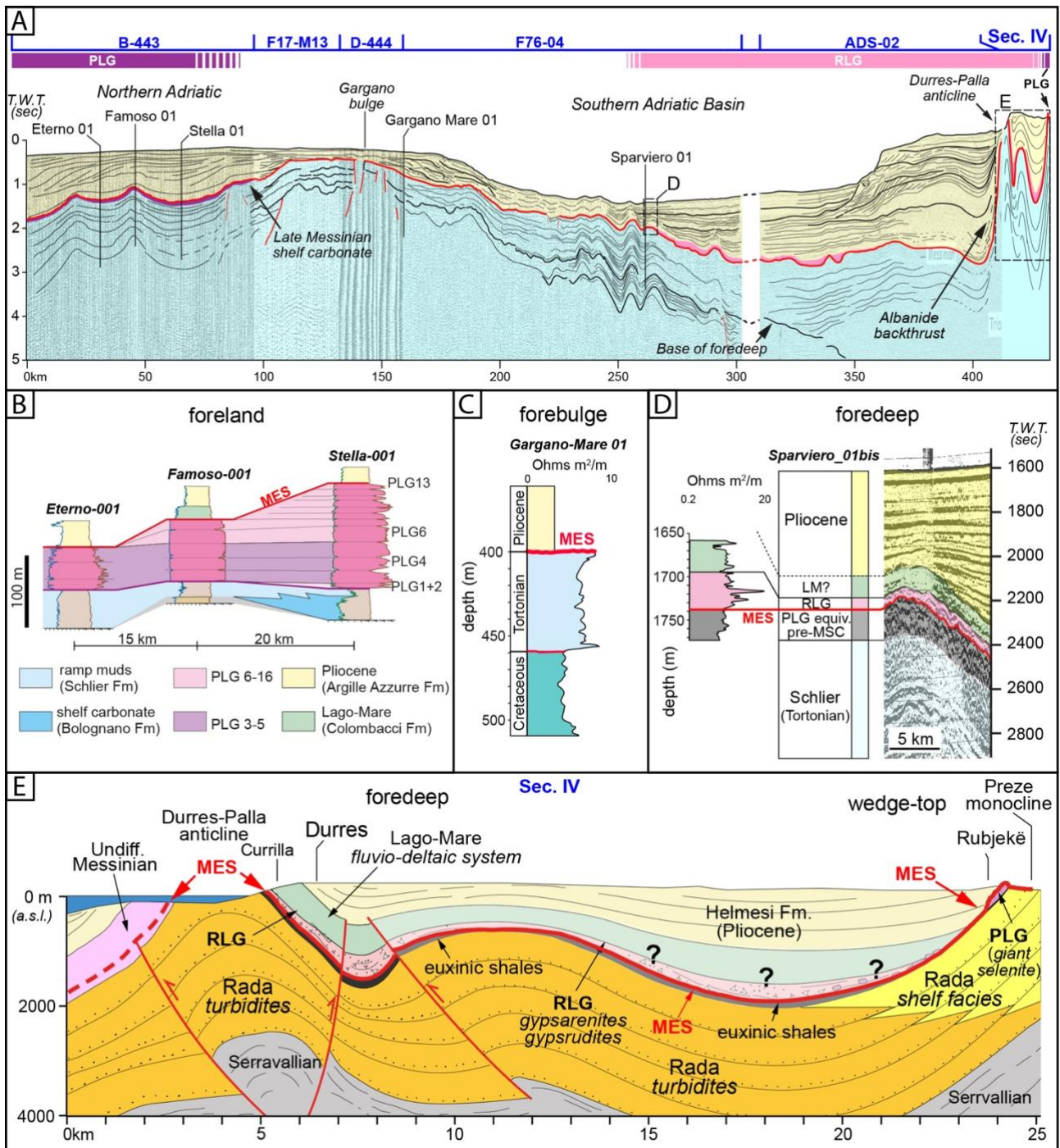


Figura 55 – A) Sezione sismica composta (ubicazione in Fig. 54) che correla l'avampaese adriatico con l'onshore albanese (depressione peri-adriatica). In azzurro sono indicate tutte le unità che precedono MSC, mentre in giallo i depositi plio-quadernari. Lungo la sezione sono evidenziati i depocentri delle unità PLG e RLG, relative rispettivamente al primo e al secondo stadio della crisi. B) Depocentro PLG nell'avampaese adriatico intercettato dai sondaggi Eterno-001, Famoso-001 e Stella-001 (modificato da Manzi et al., 2020). C) Log di resistività del sondaggio Gargano-Mare 01: presente solo la MES, totale assenza del record messiniano. D) Ingrandimento sul tratto di sezione sismica intercettata da Sparviero 01 in cui è riconoscibile la MES e il sottile intervallo RLG al di sopra di essa. E) Ingrandimento sulla Sezione 4 che mostra i settori di wedge-top e di avanfossa al fronte delle Albanidi (ubicazione in Fig. 54).

6. CONCLUSIONI

Le indagini condotte sui depositi tortoniano-messiniani affioranti nei vari settori della depressione peri-adriatica hanno permesso di ricostruire un quadro cronostratigrafico in accordo col modello evolutivo della MSC più largamente accettato dalla comunità scientifica (CIESM, 2008; Roveri et al., 2014a; Fig. 56). La prima fase della crisi è stata caratterizzata dalla precipitazione dell'unità PLG (Lugli et al., 2010) in contesti marginali e moderatamente profondi che, nella depressione peri-adriatica, sono rappresentati dalle sezioni di Rubjekë (Durazzo) e di Guri i Cifutit (Valona). Presso queste località sono infatti presenti successioni PLG incomplete, profondamente incise dall'*unconformity* intramessiniana (MES), depositatesi in un contesto di *wedge-top* paragonabile a quello dei gessi primari inferiori dell'Appennino settentrionale (bacino della Vena del Gesso; Roveri et al., 2003). Contemporaneamente, l'unità PLG viene deposta anche in contesti batimetrici simili localizzati nel bacino di avampaese al fronte della catena appenninica (Manzi et al., 2020). Nelle sezioni di Kavaje e di Currilla (costa di Durazzo) il primo stadio della crisi viene invece espresso da un'unità PLG-equivalente costituita da un intervallo di peliti euxiniche privo di evaporiti (Manzi et al., 2007), la cui deposizione si verifica anche in tutto il bacino sud-Adriatico. La sezione di Kavaje, grazie alla buona esposizione della successione, ha permesso di individuare l'*onset* della crisi di salinità (5.971 Ma; Manzi et al., 2013) entro questo intervallo pelitico, dove risulta coincidente con un orizzonte debolmente marnoso. Sia la successione di Kavaje che quella di Currilla presentano evaporiti solfatiche risedimentate che, mostrando la firma isotopica delle evaporiti inferiori, risultano inquadrabili nell'unità RLG, espressione del secondo stadio della crisi. La sezione di Kavaje, pur mostrando una successione pre-evaporitica di piattaforma continentale paragonabile a quella di Rubjekë, rappresenta un contesto deposizionale più profondo suggerito sia dalla presenza di gessi caotici (PLG non *in situ*) e clastici sia dalla presenza di depositi di alite. L'unità RLG relativa alla sezione di Currilla denota il più profondo ambiente deposizionale relativamente alle successioni messiniane affioranti. I gessi clastici sono qui infatti costituiti da sottili intercalazioni di peliti e gessoareniti fini. La sezione sismica composita (Fig. 55A) mostra che l'unità RLG risulta ampiamente distribuita nel bacino sud-Adriatico fino alle strutture plicative intercettate dal sondaggio esplorativo Sparviero 01. Questi depositi derivano dall'erosione e/o totale smantellamento dei depositi evaporitici dello stadio uno, che si sono formati nei settori più interni della depressione peri-adriatica e di cui troviamo testimonianza ancora oggi presso le sezioni precedentemente citate. Il terzo stadio della crisi viene registrato *onshore* prevalentemente dalla sezione di Currilla, che mostra una successione caratterizzata da facies e *stacking pattern* paragonabili a quelli delle unità tempo-equivalenti presenti nell'avanfossa dell'Appennino centro-settentrionale (Roveri et al., 2003, 2005, 2008) indicando una simile evoluzione paleoambientale dei depocentri al fronte delle due catene. La fine della crisi di salinità è registrata dal passaggio alle condizioni francamente marine che caratterizzano i sedimenti pelagici di età pliocenica datati allo Zancleano basale.

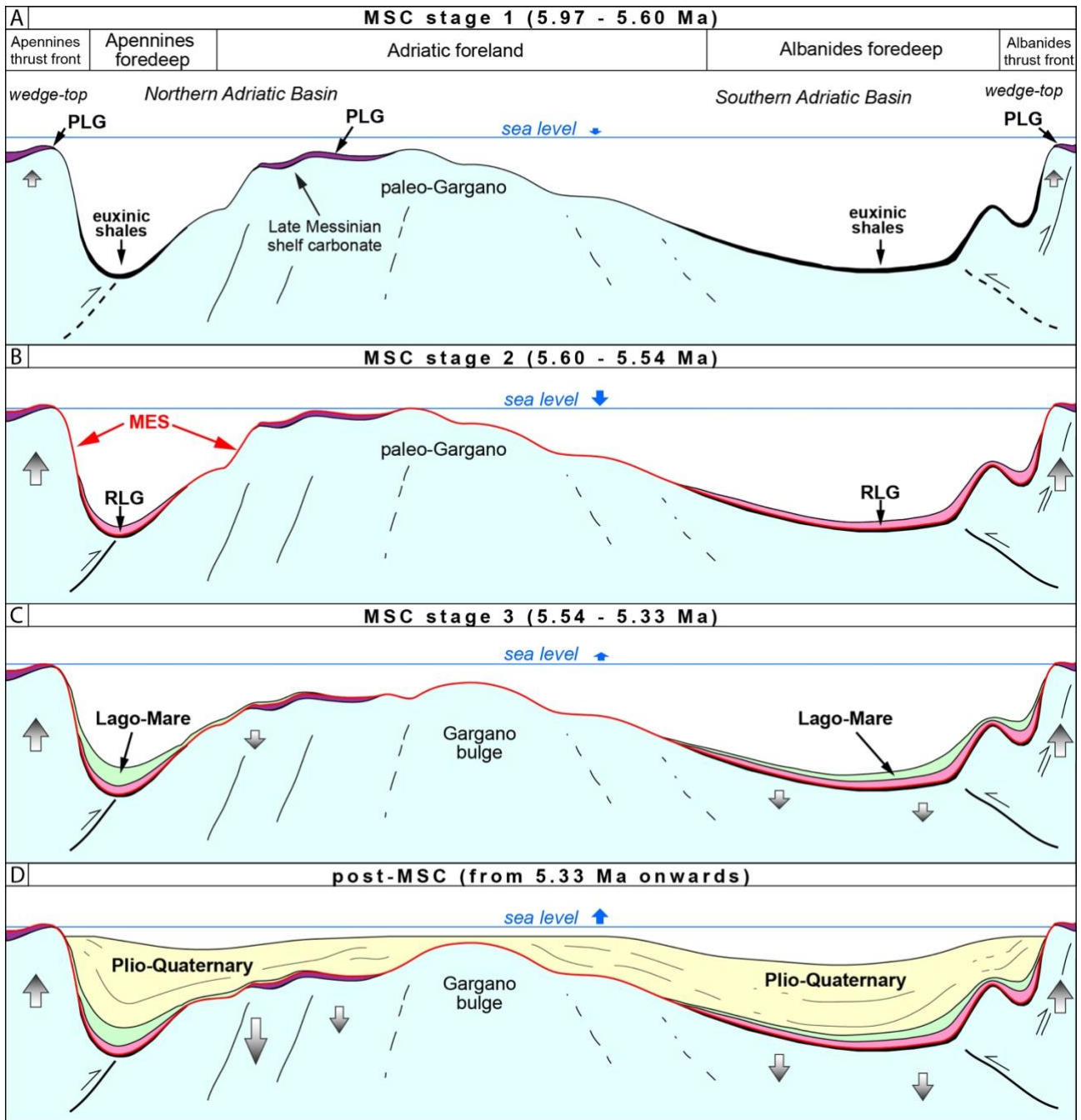


Figura 56 – Schema evolutivo della crisi di salinità nel bacino adriatico. Freccie grigie = movimenti tettonici di uplift e subsidenza; frecce azzurre = fluttuazioni eustatiche. A) Stadio 1 – deposizione dell'unità PLG in contesti di wedge-top al fronte delle due catene orogeniche (Appennini ed Albanidi) e nell'avampaese adriatico. Contemporanea deposizione di peliti euxiniche (FBI) nei contesti di avanfossa. B) Stadio 2 – Erosione dell'unità PLG e accumulo dell'unità RLG in avanfossa. C) Stadio 3 – Accumulo dei depositi Lago-Mare soprattutto in contesti profondi. Subsidenza del depocentro PLG di avampaese dovuta al carico litostatico crescente legato alla migrazione verso ovest della catena appenninica. D) Fine della MSC – Progressione della subsidenza in avampaese e ritorno alle condizioni marine con deposizione dei sedimenti plio-quadernari. I PLG di wedge-top sono esumati onshore, mentre quelli di avampaese restano sepolti offshore.

PARTE B - LE CONDIZIONI IDROLOGICHE DEL MEDITERRANEO DURANTE LA DEPOSIZIONE DELLE EVAPORITI: STUDIO DELLE INCLUSIONI FLUIDE

7. INQUADRAMENTO GEOLOGICO E CAMPIONAMENTO

Sono stati analizzati 12 campioni provenienti da 9 sezioni stratigrafiche appartenenti a diversi contesti geologici presenti nel bacino del Mediterraneo (Fig. 57).

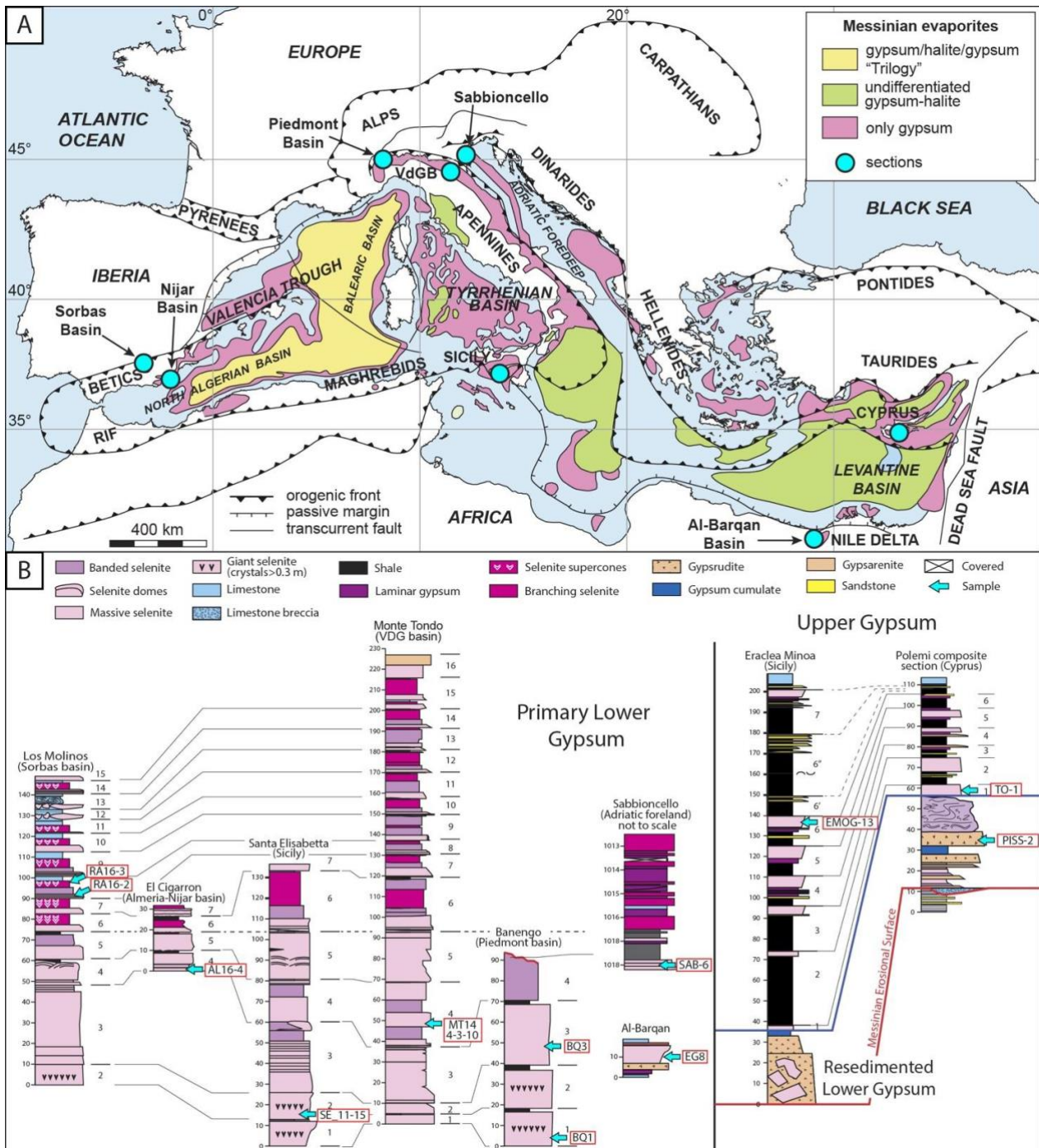


Figura 57 – Distribuzione delle evaporiti messiniane nell'area mediterranea con le sezioni indagate in questo lavoro (modificato da Roveri et al., 2014a); I campioni provengono da sezioni affioranti ad eccezione del pozzo di Sabbioncello. B) Inquadramento stratigrafico dei campioni utilizzati (modificata da Lugli et al., 2010; Manzi et al., 2009,2016a).

Si tratta di campioni di selenite primaria precipitata durante gli stadi 1 e 3 della crisi di salinità, il cui campionamento è stato eseguito in anni precedenti. Dieci campioni provengono dai depositi PLG (stage 1; 5.97-5.60 Ma; Lugli et al., 2010; Manzi et al., 2013) presenti in Spagna (bacini Sorbas e Almeria-Nijar), nel Nord Italia (Piemonte, Vena del Gesso e dell'Adriatico), in Sicilia (bacino di Caltanissetta), in Egitto (zona Al-Barqan) e a Cipro (bacino di Pissouri). I due campioni rimanenti appartengono ai Gessi superiori (UG; stadio 3; 5,55-5,33 Ma, Manzi et al, 2009) e sono stati raccolti in Sicilia (bacino di Caltanissetta) e a Cipro (bacino di Tokhni).

8. METODI

8.1. Microtermometria

Le analisi microtermometriche sono state condotte presso il Laboratorio Inclusioni Fluide dell'Università di Parma. Un totale di 55 frammenti di dimensione millimetrica sono stati ottenuti aprendo i cristalli di gesso lungo la sfaldatura perfetta 010 utilizzando una lametta da rasoio. Le inclusioni fluide (593 in totale) sono infatti state sottoposte a ripetuti cicli di intenso stress termico definiti da un range di temperatura compreso tra -100 e +120 °C ricoperto ad una velocità (*rate*) di 50 °C/m per potenziare la deformazione meccanica necessaria alla nucleazione di una fase di vapore stabile. Una volta nucleata la bolla è stata acquisita la temperatura finale di fusione del ghiaccio (*last ice melting* – $T_{m_{ice}}$; Fig. 58) seguendo il metodo riportato da Attia et al. (1995). La $T_{m_{ice}}$ è stata successivamente impiegata per calcolare un valore di salinità totale espresso in peso percentuale di NaCl equivalenti (wt% NaCl equivalenti) attraverso l'equazione di Bodnar (1993). Ulteriori dettagli in appendice.

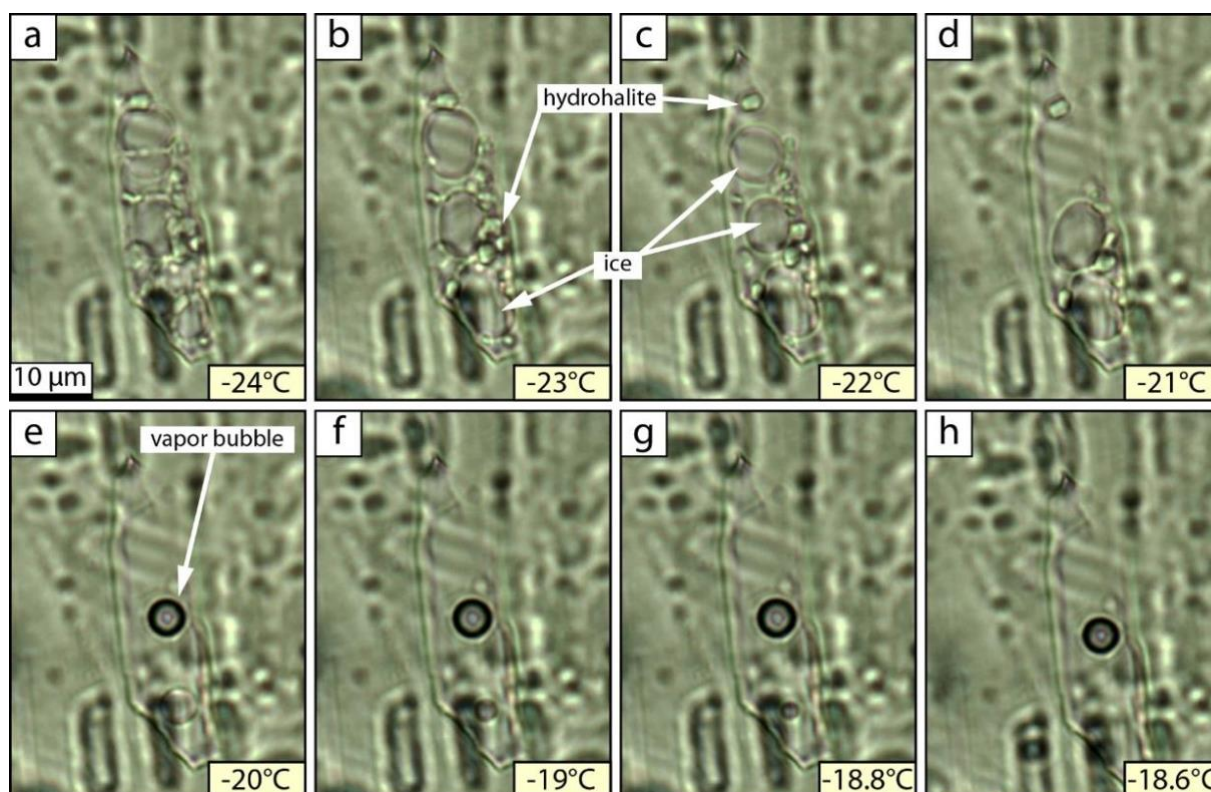


Figura 58 – Time-laps durante la fase di acquisizione della $T_{m_{ice}}$ di un'inclusione fluida. a) Cristallizzazione dell'idrohalite tra i cristalli di ghiaccio. b, c, d) Fusione progressiva sia dei cristalli di ghiaccio (più scuro) che di idrohalite (più chiaro, altorilievo). e) Fusione completa dell'idrohalite e nucleazione di una bolla di vapore. f, g, h) Fusione dell'ultimo cristallo di ghiaccio fino al raggiungimento della $T_{m_{ice}}$ a -18,6.

8.2. Analisi chimiche con spettrometria di massa (LA-ICP-MS)

Le analisi chimiche sono state condotte presso l'Università di Binghamton. La scelta e la preparazione dei campioni è stata effettuata in Italia sempre presso l'Università di Parma. Sono stati quindi selezionati 12 nuovi frammenti provenienti dalle sezioni di Al-Barqan (Egitto), Vena del Gesso (Appennino settentrionale) e di Tochni (Cipro). L'impiego di nuovi campioni è stato fondamentale per individuare le inclusioni fluide che avessero le caratteristiche necessarie a soddisfare i requisiti minimi imposti dalla tecnica analitica. Sono così state scelte 124 nuove IF, di cui 61 aventi salinità totale superiore a 110‰ e 63 aventi salinità inferiori. Le inclusioni sono state sottoposte a previa misurazione della salinità totale espressa in peso percentuale di NaCl-equivalenti seguendo la procedura descritta precedentemente. Questo dato è infatti necessario per trasformare le concentrazioni relative misurate dallo spettrometro in concentrazioni assolute. Per ciascuna inclusione è stata così ottenuta la concentrazione assoluta di Na, Cl, K, Mg, Rb, B e Li.

Delle 61 inclusioni fluide aventi salinità superiore a 110‰ è stato possibile analizzarne solamente 34, mentre le IF aventi salinità minore hanno avuto una percentuale di successo maggiore, è infatti andata a buon fine l'analisi di 52 su 63. L'insuccesso di questo tipo di tecnica dipende dalle dimensioni (diametro) dell'inclusione e dalla sua "profondità" (distanza tra l'inclusione e la superficie del cristallo). Le inclusioni di cui è fallita la misura possedevano un rapporto profondità/diametro troppo alto per i limiti fisici dello strumento e quindi sfavorevole alla riuscita dell'analisi. In questo caso, non avendo a disposizione la strumentazione adeguata alla precisa misurazione della "profondità" delle inclusioni, è stata, ad ogni modo, ottenuta una accettabile percentuale di successo. Non è però stato sempre possibile misurare tutte le specie chimiche a causa della loro eccessiva diluizione e/o del limitato volume indagato in caso di inclusioni molto piccole. Le concentrazioni così ottenute sono state corrette tramite le equazioni di bilanciamento di massa e carica (vedi metodi) e successivamente sono state plottate sulle curve di evaporazione da acqua di mare relative alle varie specie chimiche misurate. Maggiori dettagli in appendice.

9. RISULTATI

I dati ottenuti in questo studio, ad eccezione delle analisi chimiche tramite LA-ICP-MS, sono stati pubblicati in Bigi et al. (2022).

9.1. Rapporto isotopico dello stronzio

Il $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ottenuto dai campioni Al-Barqan (Egitto) ed Eraclea Minoa (Sicilia) ne confermano l'appartenenza rispettivamente alle unità PLG e UG, secondo la curva mediterranea di Roveri et al., (2014b). I risultati delle analisi geochimiche sono stati riportati insieme ai precedenti dati della letteratura nella tabella 2.

Tabella 2 – Riassunto di tutti i campioni analizzati. I valori di $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in blu sono stati ottenuti durante questo dottorato.

Sample	Basin	Section	Unit	Cycle	Facies	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error
RA16-2	Sorbas	Rio de Aguas	PLG	8	massive selenite	0,708951	0,000020
RA16-3	Sorbas	Rio de Aguas	PLG	8	branching selenite	0,708971	0,000020
AL16-4	Almeria-Nijar	El Cigarron	PLG	4	massive selenite	0.708948	0.000014
BQ1+BQ3	Piedmont	Banengo	PLG	1	massive selenite	-	-
MT14_4-3-10	VDG	Mt. Tondo	PLG	4	massive selenite	0.708971	0.000007
MT-49	VDG	Mt. Tondo	PLG	8/9	displacive selenite	-	-
SAB-6	Adriatic foreland	Sabbioncello	PLG	-	massive selenite	-	-
SE_11-15	Caltanissetta	St. Elisabetta	PLG	2	massive selenite	-	-
EMOG-13	Caltanissetta	Eraclea Minoa	UG	6	massive selenite	0,708760	0,000020
EG8	Al-Barqan	Al-Barqan	PLG	-	massive selenite	0,708946	0,000010
PISS-2	Pissouri	Pissouri	RLG (PLG)	-	massive selenite	0.708843	0.000020
TO-1	Maroni/Psematismenos	Tochni	UG	1	massive selenite	0.708795	0.000020

9.2. Petrografia delle Inclusioni Fluide

Lo studio dei cristalli al microscopio ottico ha permesso di indentificare due tipologie di IF primarie allineate lungo bande di accrescimento diverse ma tempo-equivalenti, le quali si congiungono in corrispondenza del limite obliquo che separa il nucleo scuro (pieno di inclusioni solide) e la porzione chiara del cristallo (Fig. 59A, B, F). Di seguito vengono illustrate schematicamente le sostanziali differenze tra i due tipi di IF.

Tipo A: inclusioni fluide aventi comunemente forma piramidale e un diametro compreso tra 10 e 200 μm . Si trovano allineate lungo le bande di accrescimento presenti nell'angolo rientrante dei cristalli geminati a coda di rondine (Fig. 59C). Questa è l'unica di inclusioni primarie che fino ad ora è stata oggetto di analisi microtermometriche.

Tipo B: la maggior parte di queste inclusioni presentano una forma tabulare con geometria esagonale e un diametro compreso tra 5 e 30 μm (Fig. 59D, F). Sono tuttavia presenti inclusioni di forma piramidale che appaiono triangolari sul piano bidimensionale. Queste ultime hanno un diametro compreso tra 5 e 200 μm e la loro forma è paragonabile a quelle di tipo A. Più che nella forma, la vera caratteristica delle IF di tipo B, sta nella posizione che occupano nel cristallo, ovvero giacciono allineate lungo le bande di accrescimento presenti nella porzione limpida del cristallo, le quali hanno un'orientazione sub-parallela al piano di geminazione 100; queste inclusioni non sono mai state descritte in letteratura prima d'ora.

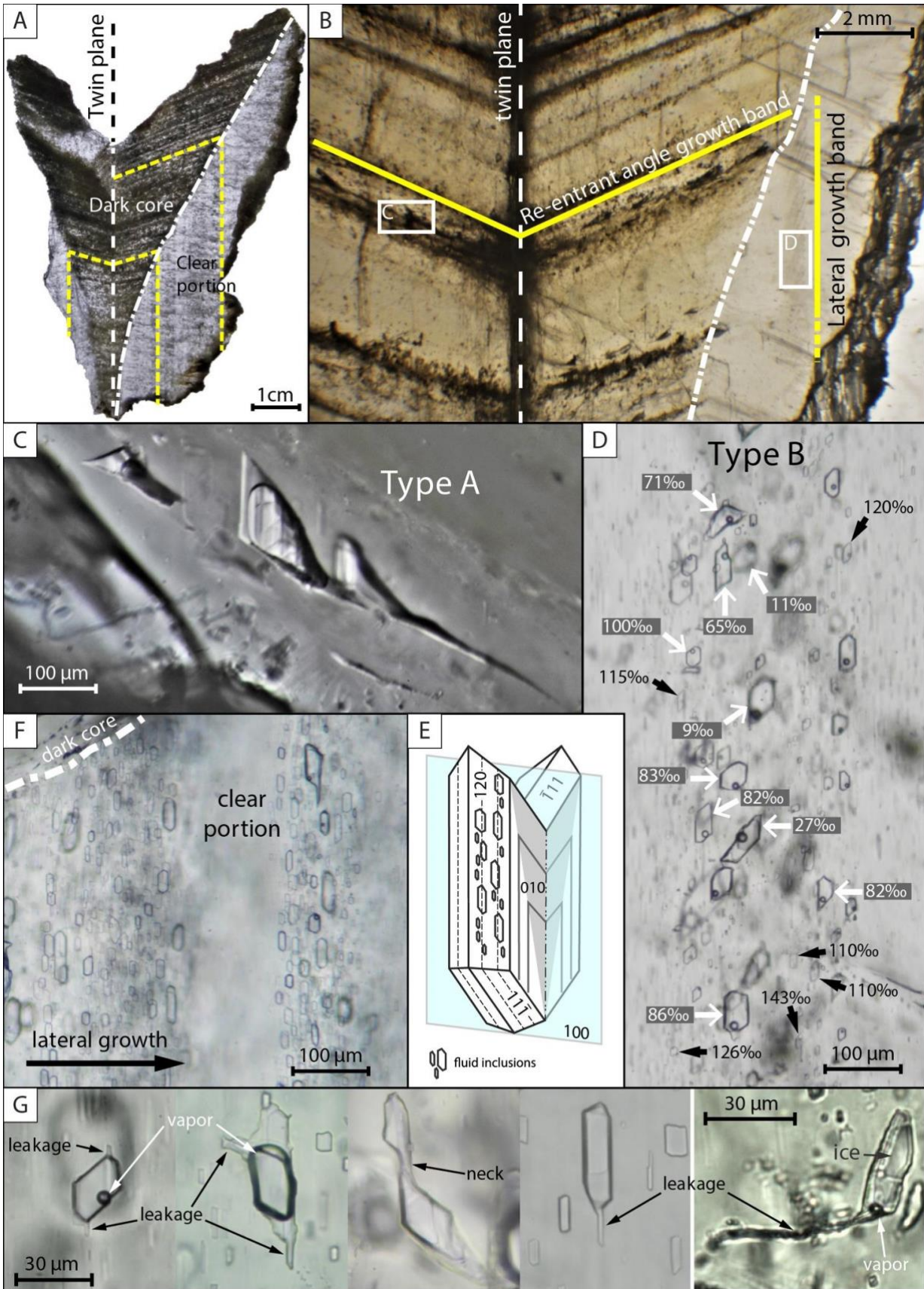


Figura 59 – A) Crescita di un cristallo di gesso geminato a coda di rondine. Le linee gialle rappresentano esempi di bande di accrescimento isocrone B) Il cristallo cresce sia verso l'alto, producendo bande di accrescimento nell'angolo rientrante, sia lateralmente generando bande di accrescimento laterali sub-parallele al piano di geminazione 100. C) Classica IF primaria dalla forma piramidale nell'angolo rientrante

(tipo A). D) Banda di accrescimento laterale (tipo B) che ospita IF a differente salinità: le frecce nere indicano le IF che rientrano nel GPF, mentre le frecce bianche indicano IF con salinità inferiori. Le IF aventi salinità di 71,65,27 e 86 ‰ mostrano chiari segni di leakage. E) Schema in prospettiva di un cristallo di gesso a coda di rondine: le IF più grandi intercettano più piani di sfaldatura 010. F) Distribuzione di IF che indicano molteplici bande di accrescimento laterale. G) Esempi di IF chiaramente modificate (leakage, necking-down e bolle di vapore già presenti prima di qualsiasi ciclo di stress).

9.3. Microtermometria

I valori di salinità ottenuti sono riportati nelle Fig. 60 e 61. Complessivamente le salinità variano da 9 a 235 ‰ (wt ‰ NaCl eq.), corrispondenti ad una $T_{m_{ice}}$ che varia da -0,5 a -21,7 °C. Nove campioni mostrano valori di salinità media che ricadono nel campo di precipitazione del gesso da acqua di mare (*Gypsum Precipitation Field* – GPF) e che vanno dal 123 al 160 wt ‰. Solo tre campioni (RA16-3, SE11-15 e PISS-2) possiedono valori medi inferiori al punto di saturazione del gesso (rispettivamente 93, 94 e 85 ‰). Tutti i campioni mostrano un ampio *range* di valori (Fig. 60, 61). Il campione EMOG-13 mostra il più ristretto range di salinità (108-195 ‰; Fig. 60B) con un picco di frequenza corrispondente a circa 150 ‰. Tutte le IF di questo campione, ad eccezione di una, possiedono valori prettamente marini, il che lo rende un campione unico rispetto a tutti gli altri. Infatti, le salinità relative agli altri campioni mostrano più picchi di frequenza non sempre distinguibili come si può notare dalla loro distribuzione normale (Fig. 60B). Tuttavia, nei campioni AL16-4, BQ1+BQ3, MT14_4-3-10, SAB6 e TO-1, sono chiaramente identificabili due picchi di frequenza principali, uno che ricade all'interno del GPF e l'altro al di sotto (Fig. 60B, 61). Le inclusioni fluide con salinità inferiori al punto di saturazione del gesso in acqua di mare (110 ‰) hanno dimensioni comprese tra 12 e ~ 12'000 μm^2 , mentre quelle che ricadono nel GPF sono molto più piccole, da 12 a 720 μm^2 , anche se il 99,7 % di esse non supera i 600 μm^2 (Fig. 62).

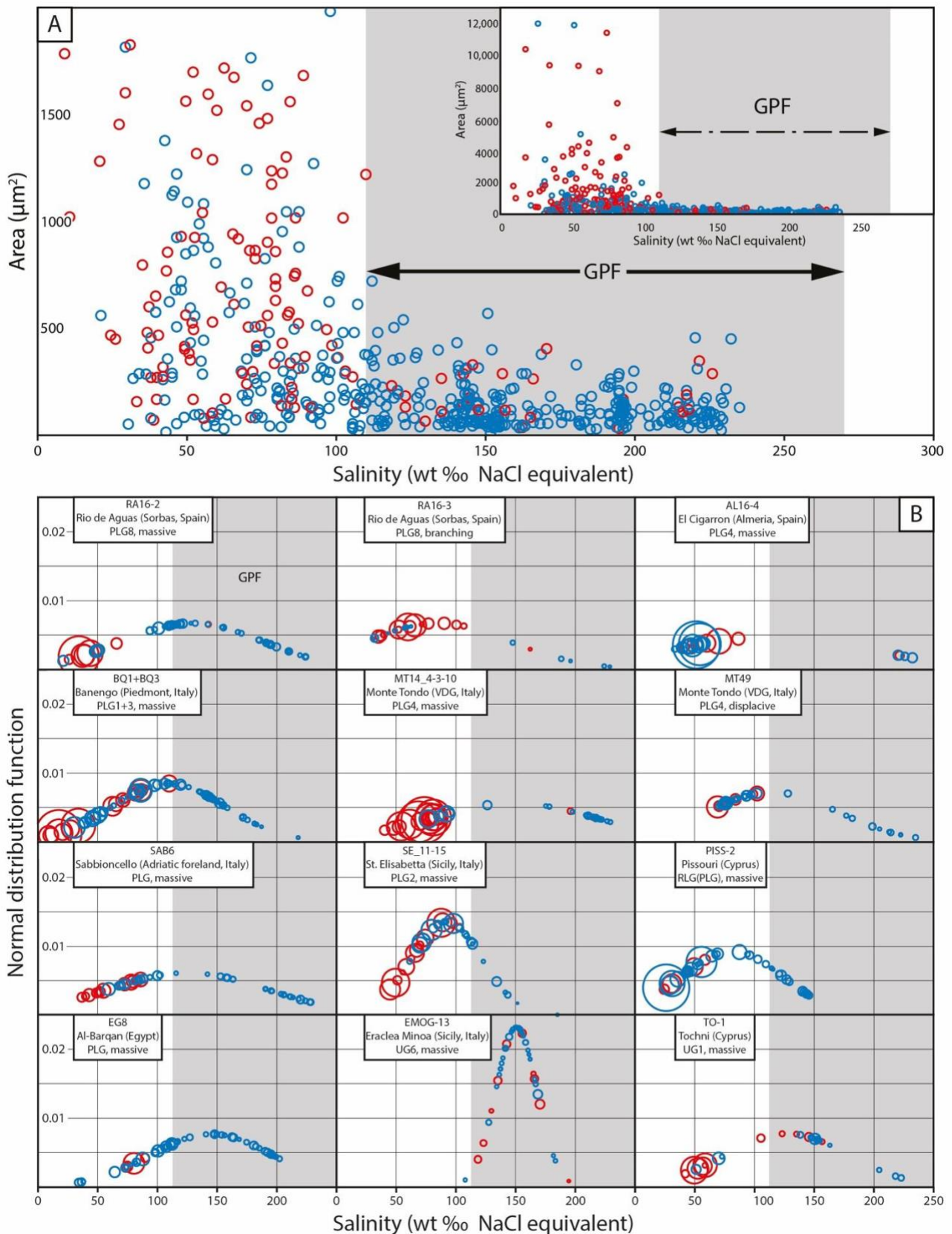


Figura 60 – A) Grafico salinità vs dimensione di tutti le 538 IF misurate (sia di tipo A che B). Il valore di 110 ‰ separa due gruppi distinti: le IF che ricadono nel GPF mostrano uno stretto range dimensionale (da 12 a ~ 700 μm^2), mentre quelle che stanno al di sotto mostrano range più ampio (da 12 a ~ 12000 μm^2). Le IF con chiari segni di alterazione (cerchi rossi) cadono solitamente al di sotto del punto di saturazione del gesso. B) Distribuzione normale della salinità per ciascun campione. La larghezza del cerchio è proporzionale alla

dimensione dell'inclusione. I cerchi blu identificano le IF apparentemente non modificati, mentre i cerchi rossi indicano IF che mostrano chiari segni di alterazione post-intrappolamento (leakage, necking-down, ecc.).

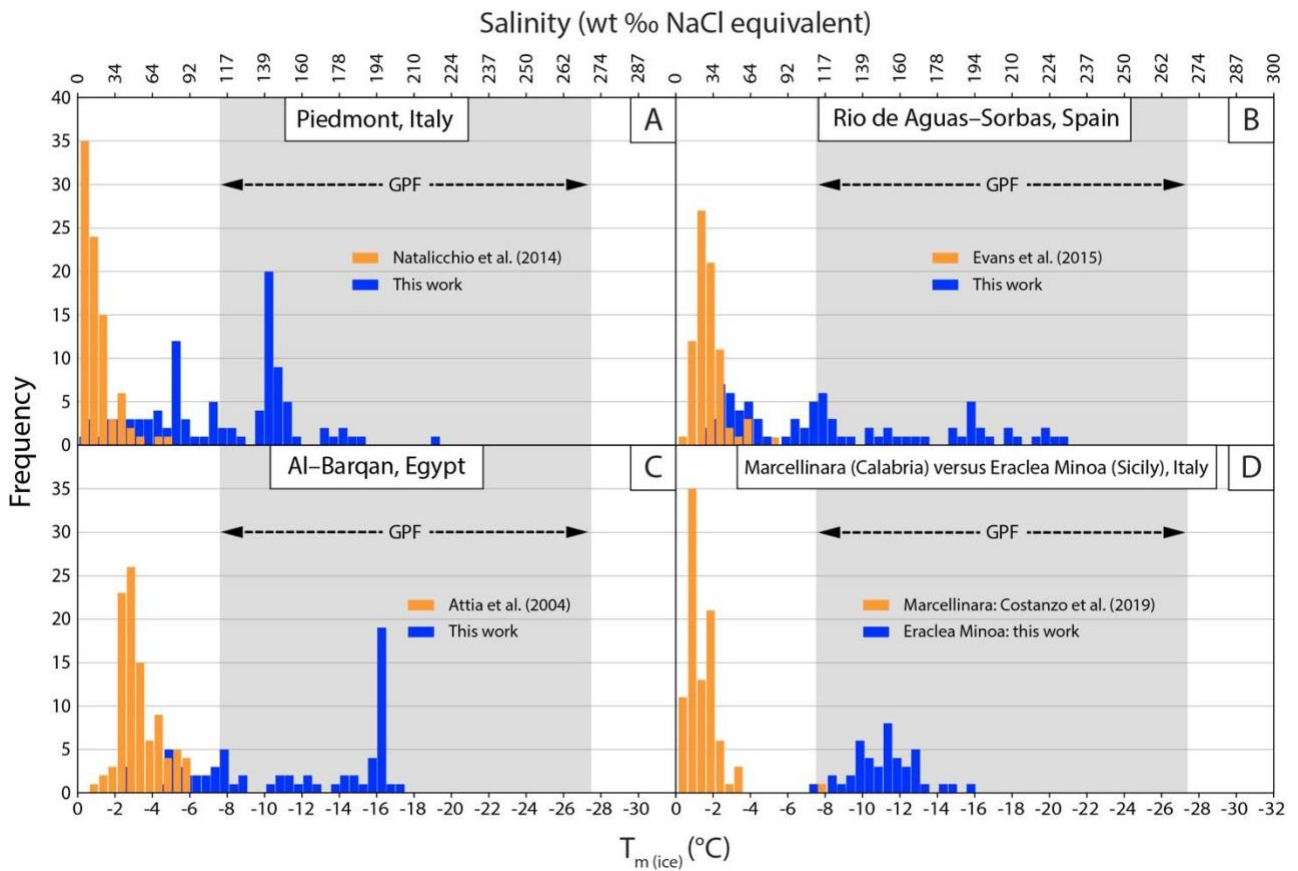


Figura 61 – Grafici raffiguranti la frequenza (n° di inclusioni) per classi di temperatura di $0,5^\circ\text{C}$. A, B, C) Confronto tra dati precedenti e nuovi ottenuti dagli stessi livelli di selenite: i nuovi dati mostrano valori di salinità più elevati e molteplici picchi di frequenza, particolarmente evidente per i campioni del Piemonte. D) Confronto tra i campioni dei Gessi superiori di Marcellinara (Calabria) e di Eraclea Minoa (Sicilia); nonostante la diversa provenienza, si noti la quasi totale mancanza di sovrapposizione tra i due dataset.

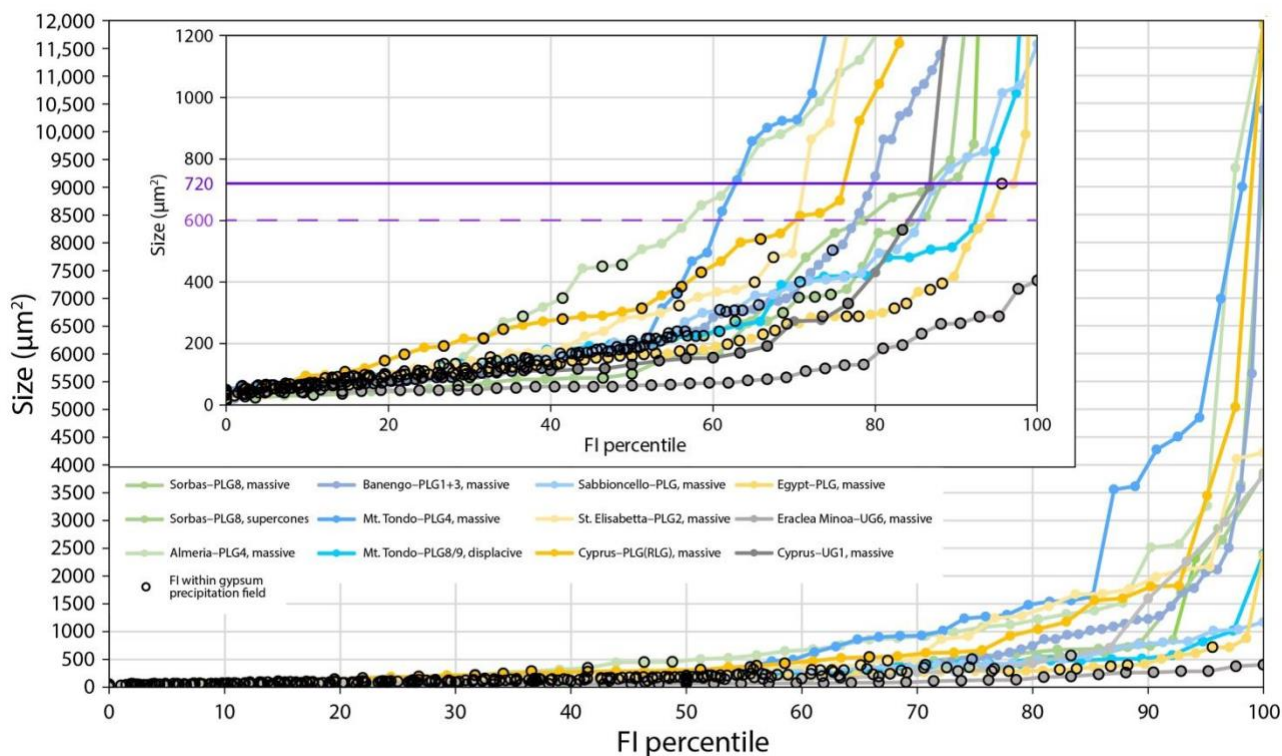


Figura 62 – Plot della distribuzione percentuale della dimensione delle inclusioni presenti in tutti i campioni. I cerchi neri indicano le IF che rientrano nel GPF. La maggior parte di esse (99,7%) hanno dimensioni inferiori a $600 \mu\text{m}^2$ e mentre la più grande raggiunge $720 \mu\text{m}^2$.

9.4. Analisi chimica (LA-ICP-MS)

All'interno dei grafici (Fig. 63) le IF sono state discriminate secondo due criteri:

- Salinità totale delle IF (wt % NaCl equivalenti) - le IF con salinità all'interno del GPF sono indicate in blu, quelle con valori più bassi in rosso.
- Area delle IF (μm^2) – le inclusioni aventi area inferiore a $720 \mu\text{m}^2$ sono indicate da un simbolo pieno, quelle più grandi con il simbolo vuoto. È stato imposto questo valore basandosi sulla precedente indagine microtermometrica, in cui ha costituito la soglia oltre la quale non è stato più possibile trovare IF ad elevata salinità.

La prima cosa che si può notare è che il valore scelto come soglia dimensionale rappresenta un valore indicativo dal momento che in questo nuovo dataset sono presenti alcune IF che superano i $720 \mu\text{m}^2$. Tuttavia, anche in questo caso la maggioranza delle inclusioni che rientrano nel GPF mostrano dimensioni ridotte. Venendo al dato chimico, si può notare come la coerenza rispetto alla curva di evaporazione (Fig. 63) sia generalmente buona. Le IF di piccole dimensioni e con una salinità elevata (pallini blu pieni) sembrano avere una maggiore affinità. Questo è particolarmente vero per i grafici di Na ed Mg mentre il plot del K mostra valori leggermente più dispersi. Anche il grafico del boro mostra un buon allineamento alla curva di evaporazione anche se per questo elemento si dispone di meno valori, soprattutto per quanto riguarda le IF piccole e con salinità elevata. I plot del Li e del Rb sono forse quelli che mostrano i valori più dispersi, ma anche in questo caso è bene ricordare che i dati disponibili sono molto scarsi se paragonati a quelli relativi agli elementi maggiori. La misura del litio, in particolare, ha avuto successo solo per 16 IF. È inoltre questo il grafico che mostra la maggior dispersione rispetto alla curva, che, in base ai dati disponibili, sembra essere una caratteristica legata maggiormente alle inclusioni fluide grandi e debolmente salate.

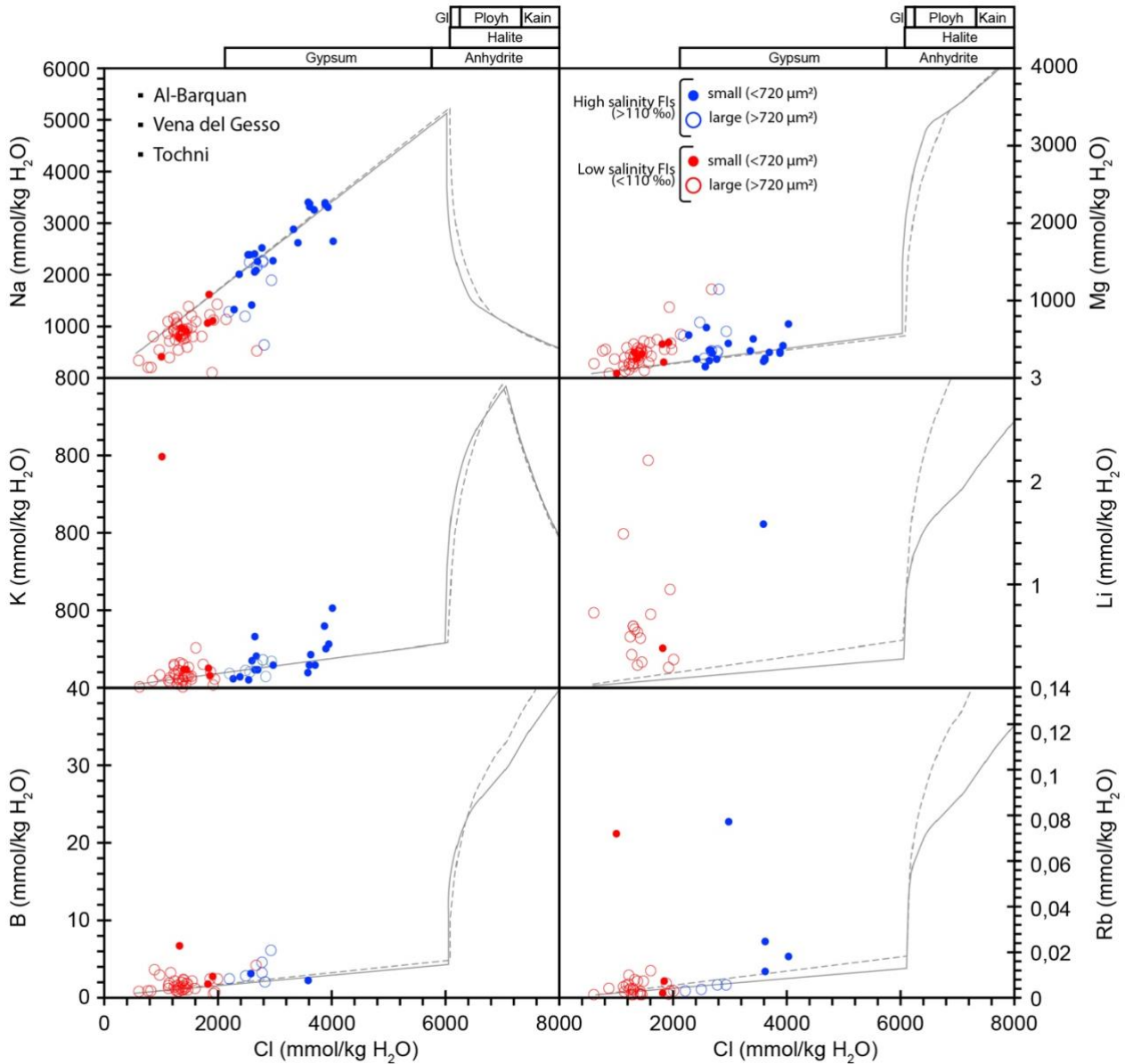


Figura 63 – Plot della concentrazione assoluta (espressa in mmol/kg H₂O) delle specie chimiche per ciascuna inclusione fluida misurata. Ad ogni grafico corrisponde il pattern di evaporazione da acqua di mare per la specie chimica in oggetto, di cui troviamo la concentrazione in ordinata, mentre in ascissa è sempre presente la concentrazione di Cl.

10. DISCUSSIONE

Gli studi precedenti basati prevalentemente sull'analisi microtermometrica delle inclusioni fluide dei gessi messiniani hanno sempre fornito valori di salinità inferiori a 110 ‰ (wt NaCl eq.) ovvero la concentrazione minima necessaria ad innescare la precipitazione del gesso da normale acqua di mare. Questi risultati hanno indotto a presumere una genesi non marina delle evaporiti solfatiche dello stadio 1 e 3 della MSC con conseguente formulazione di ipotesi che potessero spiegarne la formazione. Le teorie finora proposte sono:

- a) Precipitazione evaporitica avvenuta da un corpo idrico caratterizzato da una forte miscelazione di acqua di mare e acqua dolce arricchita in Ca^{2+} e SO_4^{2-} proveniente da *runoff* continentale (Natalicchio et al., 2014). In questo caso si ipotizza che la sorgente di ioni possa essere costituita dalla presenza *onshore* di evaporiti solfatiche preesistenti, che, dissolte dalle acque meteoriche e continentali, si sarebbero arricchite di solfati consentendo la precipitazione di gesso una volta sfociate nei bacini marginali.
- b) Precipitazione del gesso innescata dall'incursione di acque paratetidee ricche in solfato di calcio. Secondo questa teoria, sostenuta da Grothe et al. (2020), la miscelazione delle acque provenienti dai due bacini (Mediterraneo e Paratetide), avvenuta durante lo stadio 3, sarebbe stata preceduta da input paratetidei già nel primo stadio della crisi. Queste acque, ricche in Ca^{2+} e SO_4^{2-} , sarebbero state confinate all'interno di un orizzonte superficiale per via della forte stratificazione della colonna d'acqua. L'evaporazione avrebbe così agito su queste acque superficiali aumentando la concentrazione dei solfati e innescando la precipitazione del gesso. Gli autori suggeriscono anche il contributo di una genesi biomedata da batteri solfo-ossidanti.
- c) Precipitazione del gesso innescata dal ciclo biogeochimico dello zolfo. Secondo questa teoria, promossa di recente da Aloisi et al. (2022) rifacendosi a Dela Pierre et al. (2014, 2015) e a Grothe et al. (2020), i batteri solfo-ossidanti (*colorless sulfide-oxidizing bacteria*; CSB) sarebbero in grado di aumentare localmente la concentrazione di solfato libero in acqua fino alla sovrasaturazione durante le fasi aride (massimi precessionali). La precipitazione del gesso sarebbe anche favorita da apporti di Ca^{2+} causati dalla dissoluzione di organismi con guscio in CaCO_3 (foraminiferi, coccolitoforidi). Ad ogni modo, gli autori propongono questo processo come complementare a *runoff* continentale di acque ricche in solfati.

Le ipotesi sinora proposte peccano di solidità soprattutto per quanto concerne la fonte degli ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} . Non sono infatti presenti testimonianze di evaporiti antecedenti alla crisi di salinità in tutta l'area circummediterranea ad eccezione delle evaporiti permo-triassiche di cui però, non vi è traccia di alcuna contaminazione a livello geochimico e non vi sono neppure evidenze di incursioni paratetidee prima dello stadio terminale della crisi, come indicato dal rapporto isotopico dello Sr e dall'assenza di faune ipoaline prima di 5.54 Ma. Inoltre, l'identificazione dei filamenti contenuti nei cristalli di selenite come batteri solfo-ossidanti risulta un po' azzardata in quanto si basa prevalentemente sulla presenza di inclusioni di solfuri di ferro ad essi associati (Dela Pierre et al. 2014, 2015), interpretati come un prodotto intermedio del metabolismo dei CSB.

I risultati delle analisi sulle inclusioni fluide ottenuti in questo studio, sia dalle inclusioni di tipo A che di tipo B, mostrano ampi range di salinità comprendenti valori decisamente elevati di cui non vi è riscontro negli studi sopra riportati.

I dati ottenuti posso quindi dare adito a due possibili interpretazioni diametralmente opposte:

- 1) Le IF aventi basse salinità sono rappresentative del corpo d'acqua dal quale i gessi sono precipitati implicando una genesi avvenuta a concentrazioni inferiori rispetto a quelle attese da evaporazione di normale acqua di mare. Le inclusioni aventi salinità elevate rappresentano invece il risultato di processi post-intrappolamento che hanno favorito la circolazione di fluidi altamente salati.
- 2) Le IF aventi elevate salinità (comprese nel GPF) sono la testimonianza del corpo idrico a carattere prevalentemente marino dal quale i gessi sono precipitati. In questo modo, le inclusioni aventi basse salinità rappresentano quindi il risultato di processi post-intrappolamento che hanno favorito l'inserimento di fluidi aventi basse salinità.

Il dato petrografico mostra come le IF aventi bassa salinità siano statisticamente le più grandi e come molte di esse mostrino chiari segni di alterazione dovuti a processi post-deposizionali (*leakage*, *necking-down*, ricristallizzazione, ecc.; Roedder, 1984), mentre le inclusioni con elevata salinità appaiono statisticamente più piccole e meglio preservate (Fig. 60). Dal punto di vista microtermometrico, una delle principali evidenze di una avvenuta modifica post-deposizionale è l'ampio range di salinità (da 10 a 150 ‰) mostrato da inclusioni fluide primarie appartenenti alla medesima banda di accrescimento (es. Fig. 59D). Non vi è alcun motivo valido che giustifichi salinità diverse entro la stessa banda di accrescimento, se non appunto il verificarsi di processi post-intrappolamento. Con questo termine si vuole indicare in particolare le sollecitazioni meccaniche imputabili a movimenti tettonici in grado di compromettere l'integrità strutturale del gesso. I cristalli di selenite, a differenza degli altri minerali evaporitici, presentano infatti una sfaldatura perfetta 010 che li rende strutturalmente deboli e particolarmente suscettibili a cicli di carico/scarico, il che può comportare l'apertura e la successiva ricongiunzione dei piani di sfaldatura (*crack and seal*) favorendo l'ingresso di fluidi secondari. È quindi verosimile che le IF più grandi, le quali, a causa delle loro dimensioni intersecano un maggior numero di piani di sfaldatura 010, abbiano una maggiore probabilità di essere coinvolte nel processo di *crack and seal* rispetto alle IF più piccole e di conseguenza possano essere più facilmente modificate attraverso la miscelazione con fluidi diagenetici. La dimensione di $720 \mu\text{m}^2$ (Fig. 62) rappresenta un limite indicativo oltre il quale non sembra più possibile trovare salinità che ricoprano i valori attesi dalla normale precipitazione da acqua marina. Tale soglia dimensionale può tuttavia variare da campione a campione ed è probabilmente controllata dalla spaziatura tra le discontinuità generate dal *crack and seal*. Queste considerazioni propendono nel convalidare la seconda delle due possibili interpretazioni sopra citate, ovvero uno scenario in cui le IF che rientrano nel campo del GPF siano interpretabili come quelle che hanno preservato, almeno in parte, l'originaria salamoia dalla quale sono precipitati i cristalli, mentre quelle aventi salinità inferiori testimoniano una significativa modificazione del fluido originario avvenuta ad opera di processi post-deposizionali. La prima ipotesi risulta molto poco probabile anche perché non vi sono indicatori che suggeriscano l'avvenuta circolazione di fluidi secondari ad elevata salinità dal momento che: i) è noto che l'interazione con fluidi altamente salati gioca un ruolo decisivo nel favorire la transizione gesso-anidrite, mentre i campioni selezionati per l'analisi si presentavano del tutto inalterati sotto questo aspetto; ii) per modificare inclusioni a bassissima salinità sino a farle raggiungere le concentrazioni del GPF sarebbero necessari fluidi estremamente salini che soddisferebbero le condizioni per la precipitazione del sale, di cui non vi è alcuna presenza nei contesti indagati; iii) nessuna inclusione tra quelle misurate possiede salinità superiori a quelle del GPF e di conseguenza l'interpretazione più semplice e verosimile è decisamente la seconda. Inoltre, il meccanismo di *crack and seal* non è sempre identificabile al microscopio a causa della forte

tendenza del gesso a crescere sintassialmente, senza lasciare tracce visibili. Ciò comporta la possibilità che la sola indagine petrografica, per quanto accurata, porti all'analisi di IF primarie che in realtà contengono fluidi altamente modificati e per questo non rappresentativi dell'originale corpo idrico.

Il confronto tra questo e gli studi precedenti (Fig. 61) mostra come i nuovi dati siano distribuiti su un intervallo più ampio raggiungendo valori di salinità elevati. Tuttavia, la loro distribuzione non è del tutto casuale. Soprattutto nel caso del Piemonte (Fig. 61A) sono chiaramente riconoscibili due picchi di frequenza. Il picco costituito dalle salinità più basse, posto al di sotto del punto di saturazione del gesso, mostra una parziale sovrapposizione ai set di dati forniti dai lavori precedenti, mentre quello dato dalle più alte salinità ricade interamente nel GPF, fornendo un'evidenza mai documentata prima. Il primo picco rappresenta le inclusioni che più di tutte hanno subito modificazioni post-intrappolamento ed è tendenzialmente costituito dalle IF più grandi, mentre il secondo picco rappresenta le inclusioni che meglio di tutte hanno preservato il fluido originario ed è costituito prevalentemente dalle IF più piccole. La metodologia utilizzata nei lavori precedenti consente di misurare solo le inclusioni a bassa salinità e quindi non è in grado di fornire dati rappresentativi. Un risultato più completo è possibile solo modificando la procedura applicando uno stress meccanico più intenso che sia in grado di espandere la popolazione di inclusioni misurabili. Infine, il risultato più sorprendente è probabilmente il campione dei Gessi Superiori proveniente da Eraclea Minoa che mostra esclusivamente valori di salinità (eccetto uno) che rientrano nel GPF. Questo è sicuramente il dato più significativo poiché il segnale geochimico $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del terzo stadio della crisi denota il periodo con il più alto contributo di acque non marine. Nonostante il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sia un potente *proxy* paleoidrologico esso risulta tuttavia indipendente dalla salinità. Questi dati sono in accordo con uno scenario in cui il Mediterraneo è soggetto all'incursione stagionale di acque di origine atlantica anche durante lo stadio terminale della crisi, come suggerito da Manzi et al. (2009) e Vasiliev et al. (2017). Riassumendo, questa interpretazione suggerisce che il gesso messiniano sia precipitato da un corpo idrico prevalentemente marino e che i processi post-deposizionali (*crack and seal*) abbiano introdotto fluidi secondari a bassa salinità responsabili della modificazione della salamoia originaria intrappolata nelle inclusioni fluide primarie. Questa sembra essere una spiegazione più semplice e convincente che ben si adatta al modello evolutivo della MSC senza necessitare di complessi processi aggiuntivi. Per poter indagare le tempistiche con le quali i fluidi secondari avrebbero interagito con i cristalli sono necessari ulteriori studi. Tuttavia, i nostri dati indicano che i cristalli appartenenti a campioni che durante il messiniano hanno subito processi gravitativi di trasporto in massa e che successivamente sono stati riesumati (VDG, Roveri et al., 2003; Sorbas, Almeria, Omodeo Sale et al., 2012, Roveri et al., 2019; Sicilia, Roveri et al., 2006c, 2008; Manzi et al., 2021; Piemonte; Dela Pierre et al., 2007; Cipro; Manzi et al., 2016a) mostrano le inclusioni con le dimensioni medie maggiori associate ai più bassi valori di salinità. Al contrario, le evaporiti ancora sepolte (Sabbioncello) o riesumate durante il Quaternario (Eraclea Minoa) mostrano le inclusioni fluide più piccole e con valori di salinità in prevalenza rientranti nel GPF. Non si può escludere che si siano verificate molteplici fasi di *crack and seal*.

L'analisi chimica delle IF effettuata tramite l'accoppiamento tra *laser ablation* e uno spettrometro di massa, mostra risultati preliminari che sembrano confermare questa interpretazione. In particolare, sembra che la popolazione di IF caratterizzata da dimensioni ridotte ed elevata salinità abbia, almeno in parte, preservato il segnale marino, come mostrato dalla buona affinità con la curva di evaporazione delle specie chimiche misurate. Tuttavia, alcune di queste IF superano la soglia dimensionale di 720

μm^2 . Questo valore non rappresenta infatti un limite invalicabile, e il ritrovamento di IF più grandi è legato alla ricerca mirata all'individuazione di IF altamente salate che soddisfassero i requisiti dimensionali della tecnica analitica. Il grafico del litio mostra un'anomalia che interessa soprattutto le inclusioni fluide di grandi dimensioni aventi basse salinità. Non ci sono ragioni per cui un fluido primario intrappolato in una IF di un minerale evaporitico possieda una così elevata concentrazione di questo elemento. Infatti, questo elemento in natura risulta normalmente arricchito nelle rocce cristalline o nei sedimenti pelitici. Per questo motivo, un'alta concentrazione di litio all'interno delle IF del gesso potrebbe rappresentare un valido *proxy* della modificazione del fluido primario ad opera di processi post-intrappolamento (*crack and seal*), i quali avrebbero consentito l'ingresso di fluidi secondari arricchiti di questo elemento. È bene ricordare, tuttavia, che si tratta di un'interpretazione basata su dati preliminari, ottenuti tramite un'applicazione pionieristica per questa tecnica (relativamente al gesso) in quanto devono ancora essere definiti con precisione i relativi limiti strumentali e in che misura essi possano invalidare il dato finale. Nonostante questo, il risultato è ritenuto incoraggiante, e questo approccio, una volta perfezionato, rappresenta sicuramente il modo più affidabile per determinare la genesi marina o non marina dei minerali evaporitici.

10.1. Implicazioni su $\delta^{18}\text{O}$ e δD dell'acqua di cristallizzazione

Il dato di salinità ricavato dalle inclusioni fluide viene inoltre comunemente associato ai segnali $\delta^{18}\text{O}$ e δD relativi all'acqua di cristallizzazione del gesso. Il segnale dato dagli isotopi stabili riportato dagli studi precedenti (Natalicchio et al., 2014; Evans et al., 2015; Costanzo et al., 2019; Aloisi et al., 2022) mostra valori impoveriti rispetto ai campioni di gesso moderno. Tali valori sono stati interpretati come primari dal momento che l'osservazione al microscopio non ha evidenziato segni di ricristallizzazione (Aloisi et al., 2022). Si può però notare come sia il $\delta^{18}\text{O}$ che il δD , relativi alla maggior parte dei campioni messiniani, presentino valori distribuiti su un ampio range (Fig. 64). Questa caratteristica è comune al dato di salinità delle inclusioni fluide che in questo studio viene reso ancora più chiaramente. Considerando attendibile l'interpretazione che viene fornita in questo progetto per spiegare l'ampio range di salinità, è possibile avanzare un'ulteriore speculazione. Il processo di *crack and seal*, attraverso l'introduzione di nuovi fluidi all'interno dei cristalli, potrebbe causare una parziale dissoluzione e successiva ricrescita sintassiale del gesso senza lasciare tracce apprezzabili tramite l'osservazione al microscopio. L'ampia variabilità sia di valori isotopici (Fig. 64) che di salinità (Fig. 60) potrebbe quindi avere una comune spiegazione che risiede in una modificazione avvenuta durante diagenesi. Il *crack and seal* potrebbe quindi inficiare, almeno in parte, le interpretazioni paleoambientali basate sulla geochimica dell'acqua di cristallizzazione del gesso. Questa analogia tra i due *proxy* sembra trovare particolare riscontro confrontando i valori di salinità dei campioni UG di Eraclea Minoa (108-195 ‰; Fig. 60B), i quali puntano chiaramente ad una genesi marina, con i valori di $\delta^{18}\text{O}$ e δD (3.64-5.78; 16.99-28.05; Aloisi et al., 2022; Fig. 64). Non sembra infatti essere un caso che i valori degli isotopi stabili siano quelli che più si avvicinano al segnale marino ($\delta^{18}\text{O} = 6.2\text{-}7.6\text{‰}$; $\delta\text{D} = 30.2\text{-}39.4\text{‰}$; Evans et al., 2015) e con un range relativamente ristretto. Ne segue che i gessi di Eraclea Minoa costituiscono probabilmente una delle unità evaporitiche messiniane meglio preservate.

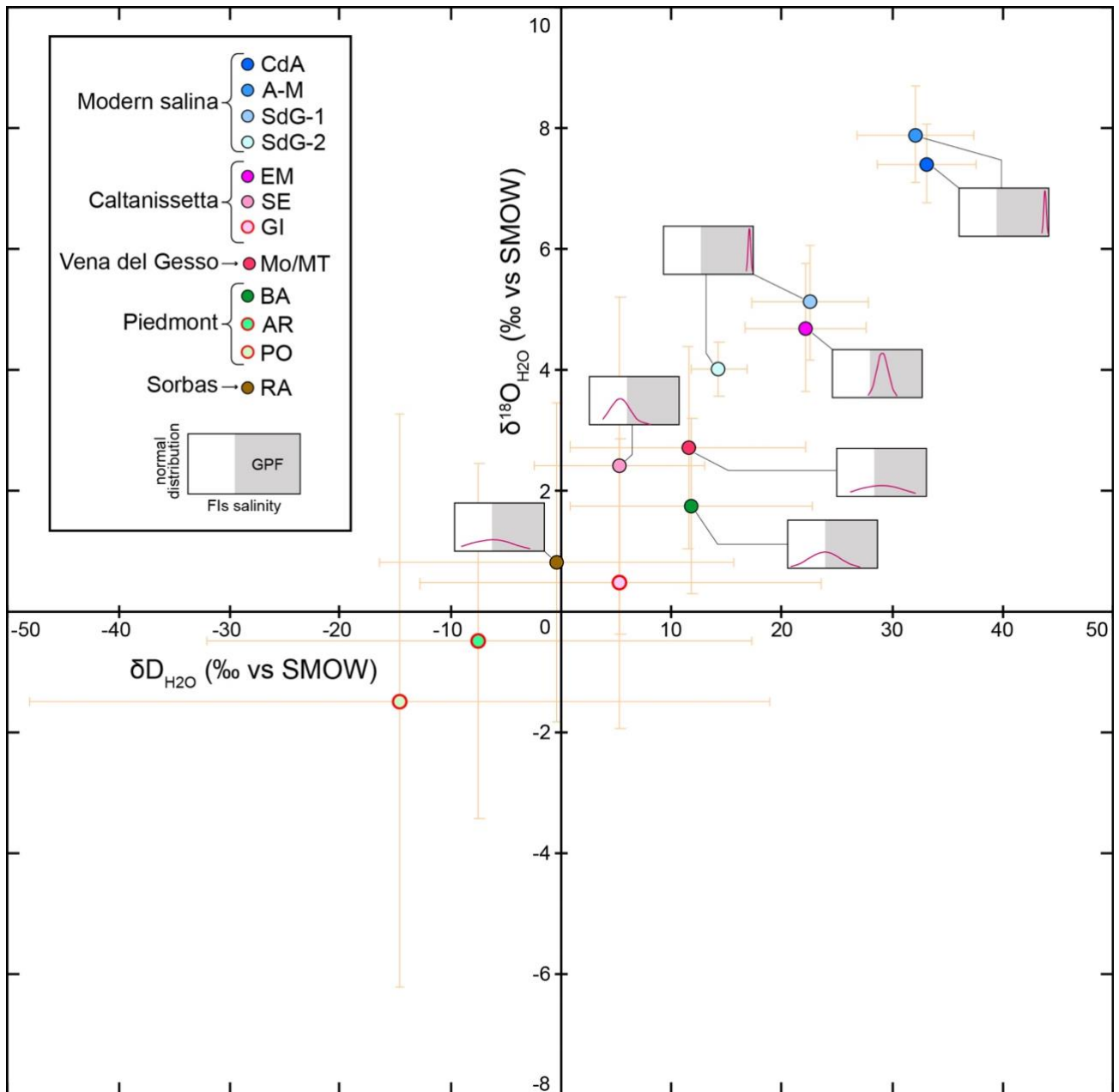


Figura 64 – Grafico riassuntivo di tutti i valori di $\delta^{18}O_{H_2O}$ e δD_{H_2O} relativi a campioni di gesso messiniano provenienti dal Piemonte (BA=Banengo; Natalicchio et al., 2014; AR=Arnulfi, PO=Pollenzo; Aloisi et al., 2022), dalla Vena del Gesso (Mo/MT=Monte Tondo; Aloisi et al., 2022), dalla Sicilia (EM=Eraclea Minoa, SE=Santa Elisabetta, GI=Giblicemi; Aloisi et al., 2022) e dalla Spagna (RA=Rio de Aguas; Evans et al., 2015). I valori di $\delta^{18}O_{H_2O}$ e δD_{H_2O} relativi ai campioni di gesso attuale provengono dalla Spagna (CdA=Cabo de Agua; Evans et al., 2015) e dalla Francia (A-M= Aigues-Mortes; Fontes, 1965; Fontes and Gonfiantini, 196; SdG1= Salin-de Giraud 1; Pierre, 2018; SdG2= Salin-de Giraud 2; Pierre, 1982a). Le curve associate al dato geochimico rappresentano la distribuzione normale delle salinità ottenute in questo studio. Notare come Eraclea Minoa mostri una contenuta dispersione sia di $\delta^{18}O_{H_2O}$ e δD_{H_2O} associata a valori di salinità che ricadono nel GPF (Gypsum Precipitation Field).

11. CONCLUSIONI

I campioni analizzati tramite analisi microtermometriche mostrano ciascuno un ampio range di salinità con valori che vanno da molto bassi (9 ‰) a decisamente elevati (235 ‰). I valori più alti non sono mai stati documentati nei lavori precedenti e si mantengono all'interno dell'intervallo di salinità atteso dalla precipitazione di gesso da acqua di mare (110 – 270 ‰). Uno degli aspetti maggiormente rilevanti riguarda le grandi differenze di salinità riscontrate in IF appartenenti alla stessa banda di accrescimento, interpretabile solo con una modificazione post-intrappolamento del fluido primario. Questo studio mostra che il gesso è un minerale che, a causa della sua notevole debolezza cristallografica, risulta poco idoneo alla preservazione nel tempo geologico delle informazioni riguardanti chimismo e salinità dei fluidi primari.

La teoria secondo cui i gessi messiniani sarebbero precipitati da un corpo idrico a bassa salinità è probabilmente il risultato di un'errata valutazione in fase di selezione e misurazione delle inclusioni fluide. I dati riportati dagli studi precedenti non permettono di coprire l'intero spettro di salinità preservato nelle inclusioni fluide. Infatti, la metodologia finora impiegata prevede una debole fase di stress a cui rispondono positivamente, ovvero generando una fase di vapore stabile, solamente le inclusioni aventi bassissimi valori di salinità. Purtroppo, questi valori non riflettono il segnale primario, bensì testimoniano l'avvenuta modificazione ad opera di processi post-deposizionali di *crack and seal*. Il vero segnale primario è invece preservato nelle IF più piccole, che comunemente risultano misurabili solo dopo un'intensa fase di stress. Questa tesi appare preliminarmente supportata dall'analisi chimica delle IF, la quale ha mostrato concentrazioni dei soluti aventi buona affinità col segnale marino. L'ampia dispersione dei valori di salinità trova inoltre un buon riscontro con la dispersione del $\delta^{18}\text{O}$ e δD dell'acqua di cristallizzazione (Natalicchio et al., 2014; Evans et al., 2015; Aloisi et al., 2022) suggerendo che il *crack and seal* possa aver giocato un ruolo decisivo per entrambi questi due *proxy*.

RINGRAZIAMENTI

Il primo grande ringraziamento va al mio tutor di progetto, il prof. Marco Roveri, e ai miei co-tutor, i prof. Vinicio Manzi e Stefano Lugli, che hanno guidato il mio percorso in questi 3 anni di dottorato. Grazie al loro sostegno e alla loro grande esperienza ho potuto ampliare le mie competenze in merito alle molteplici sfere riguardanti l'attività di ricerca nel vasto campo della geologia.

Un ringraziamento al prof. Ibrahim Milushi, il Dr. Gjon Rrota e la Dott.ssa Brisilda Stafa del Politecnico di Tirana per avermi accolto e fornito supporto e amicizia durante il mio periodo all'estero. Vorrei inoltre rivolgere un omaggio speciale al prof. Pandeli Llazar Pashko, che sfortunatamente ci ha lasciati a inizio 2021. Ho avuto modo di incontrarlo durante il mio primo breve sopralluogo sul campo, dove da grande appassionato e conoscitore della geologia, si è rivelato la nostra insostituibile guida alla scoperta della sua amata Albania.

Un sentito ringraziamento alla prof.ssa Emma Salvioli Mariani per la sua grande disponibilità e completa fiducia nel concedermi l'utilizzo e la gestione del Laboratorio Inclusioni Fluide anche durante il difficile periodo della pandemia.

Ci tengo a ringraziare il prof. Tim K. Lowenstein e il Dr. Mebrahtu F. Weldeghebriel dell'Università di Binghamton per la disponibilità, la collaborazione e il confronto su quello che ormai è diventato un progetto comune volto alla ricostruzione paleoidrologica delle evaporiti messiniane attraverso lo studio delle inclusioni fluide.

Vorrei rivolgere un ringraziamento alla prof.ssa Elena Turco per il prezioso aiuto nell'interpretazione dei dati biostratigrafici ottenuti durante questi 3 anni.

Ringrazio il prof. Giovanni Muttoni e la Dott.ssa Serena Perini per la loro disponibilità nell'introdurmi e guidarmi nel mondo del paleomagnetismo insegnandomi come ottenere ed interpretare i risultati conseguiti presso il laboratorio PalMag, facente parte del consorzio interuniversitario CIMaN (Centro Interuniversitario di Magnetismo Naturale "Roberto Lanza").

Un dovuto ringraziamento anche alla prof.ssa Anna Cipriani e al Dr. Federico Lugli dell'Università di Modena e Reggio Emilia per l'aiuto nel conseguimento di tutte le analisi geochimiche e relativa preparazione dei campioni.

Al di fuori del mondo accademico, tengo a rivolgere un ultimo caloroso ringraziamento ai miei genitori Nicla Gamberini ed Ivo Bigi e alla mia compagna e geologa Dott.ssa Lorena Marengi, i quali, più di tutti, hanno condiviso con me sia i momenti difficili che le soddisfazioni vissute durante questa esperienza.

BIBLIOGRAFIA

Aliaj, S., 2000a. Tertiary molasse basins in Albania, in: Meço S, Aliaj Sh, and Turku I. 2000 (Eds.), *Geology of Albania*. Scientific Publisher Gebruder Borntraeger.

Aliaj, S., 2006. The Albanian Orogen: Convergence zone between Eurasia and the Adria microplate. In Pinter N. et alii (eds.), *The Adria Microplate: GPS Geodesy, Tectonics and Hazards*, 133-149.

Aliaj, S., 2021. Seismotectonics of Vlora-Elbasani-Dibra Transversal Fault Zone (Albania): A Review. *Earth Sciences*, Vol. 10, no 6, pp. 346-357, doi: 10.11648/j.earth.20211006.20

Aliaj, S. e Mesonjesi, A., 2022. Periadriatic Foredeep (onshore Albania) Is Developed as Dextral Pull-Apart Basin. *Bulletin of the Geological Society of Greece*. 59. 118-157. 10.12681/bgsg.31265.

Aloisi, G., Guibourdenche, L., Natalicchio, M., Caruso, A., Haffert, L., El Kilany, A., Dela Pierre, F., 2022. The geochemical riddle of “low-salinity gypsum” deposits, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 327, 2022, Pages 247-275, ISSN 0016-7037, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.03.033>.

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.

Argnani, A., Bonazzi, C., Evangelisti, D., Favalli, P., Frugoni, F., Gasperini, M., Ligi, M., Marani, M., Mele, G., 1996. Tettonica dell’Adriatico meridionale. *Mem. Soc. Geol. It.*, 51, 227-237.

Argnani, A., 2013. The influence of Mesozoic Palaeogeography on the variations in structural style along the front of the Albanide thrust-and-fold belt. *Italian Journal of Geosciences*. 132. 175-185.

Attia, O.E., Lowenstein, T.K., Wali, A.M.A., 1995. Middle Miocene gypsum, Gulf of Suez: marine or nonmarine?. *Journal of Sedimentary. Research*, v. 65A, p. 614–626.

Attia, O.E., El Khoriby E., Aref M. A., 2004. Sedimentology and fluid inclusions criteria of the Upper Miocene (Messinian?) gypsum deposits in the Mediterranean coast of Egypt. *Sedimentology of Egypt*, v. 12, p. 23–39.

Băbel, M., 2007. Depositional environments of a salina-type evaporite basin recorded in the Badenian gypsum facies in northern Carpathian Foredeep. In: Schreiber, B.C., Lugli, S., Băbel, M. (Eds.), *Evaporites through Space and Time. : Special Publications*, 285. Geological Society, London, pp. 107–142.

Bakia, H., Bega, Z., 1990. Tektonika terthore Lushnje-Elbasan. (The Lushnje-Elbasani transversal fault and its role in Northeastern extent of outer Albanides). *Nafta dhe Gazi*, 2, 19-42.

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., Namik Çağatay, M., Brun, J.-P., Sokoutis, D., Csato, I.T., Uçarkus, G., Çakır, Z., 2012. A two-step process for the reflooding of the Mediterranean after the Messinian Salinity Crisis. *Basin Research* 24, 125–153.

- Ballauri, A., Bega, Z., Meehan, P., Gambini R, Klammer, W., 2002. Exploring in structurally complex thrust belt: Southwest Albania Case. AAPG Hedberg Conference, May 14-18, 2002, Palermo-Mondello (Sicily, Italy).
- 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.
- Bellanca, A., Caruso, A., Ferruzza, G., Neri, R., Rouchy, J.M., Sprovieri, M., 2001. Transition from marine to hypersaline conditions in the Messinian Tripoli Formation from the marginal areas of the central Sicilian Basin. *Sedimentary Geology* 140, 87–105.
- Bigi D., Lugli S., Manzi V. and Roveri M., 2022. Are fluid inclusions in gypsum reliable paleoenvironmental indicators? An assessment of the evidence from the Messinian evaporites. *Geology* 50 (4): 454–459. <https://doi.org/10.1130/G49475.1>
- 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.
- Blow, W.H., 1959. Age, correlation and biostratigraphy of the Upper Tocuyo (San Lorenzo) and Pozòn formations eastern Falcon, Venezuela. *Bull. Amer. Paleont.* 39 (178), 67–251.
- Bodnar, R., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 683–684.
- Bolli, H.M., Bersmudez, P.J., 1965. Zonation based on planktonic foraminifers of Middle Miocene to Pliocene warm-water sediments. *Asoc. Venezolana Geol., Miner. Petrol. Bol. Inf.* 8.
- Buli, K., Prillo, S., Buli, N., Rumati, L., Roqi, R., 2001. Messinian biostratigraphy based on foraminifera and ostracodes in Ionian zone of Albania. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, Vol. XXXIV/2, 613-618.
- 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.
- Carnevale, G., Longinelli, A., Caputo, D., Barbieri, M., Landini, W., 2008. Did the Mediterranean reflooding precede the Mio-Pliocene boundary? Paleontological and geochemical evidence from upper Messinian sequences of Tuscany, Italy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 257, 81–105.
- Carnevale G., Dela Pierre F., Natalicchio M., Landini W, 2018. Fossil marine fishes and the ‘Lago Mare’ event: Has the Mediterranean ever transformed into a brackish lake? *Newsletters on Stratigraphy*, 51: 57-72.
- Carnevale G., Gennari R., Lozar F., Natalicchio M., Pellegrino L., Dela Pierre F., 2019. Living in a deep desiccated Mediterranean Sea: An overview of the Italian fossil record of the Messinian salinity crisis. *Bollettino della Società Paleontologica Italiana*, 58: 109-140.

- Carnevale, G. e Schwarzahans, W., 2022. Marine life in the Mediterranean during the Messinian salinity crisis: A paleoichthyological perspective. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*. 128. 283-324, doi:10.54103/2039-4942/15964.
- 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., 1975. Studi sul Pliocene e gli strati di passaggio dal Miocene al Pliocene. VII. Planktonic foraminiferal zonation of the Mediterranean Pliocene deep sea record. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia* 81, 527–544.
- 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.
- Clauzon, G., Suc, J.-P., Popescu, S.-M., Marunt, Eanu, M., Rubino, J.-L., Marinescu, F., Melinte, M.C., 2005. Influence of the Mediterranean sea-level changes over the Dacic Basin (Eastern Paratethys) in the Late Neogene. *The Mediterranean Lago Mare facies deciphered. Basin Research* 17, 437–462.
- Cocoli N, Pashko P. 1989. Geological project on the prospecting-explorations for salt in Tilaj area (Golem), (in Albanian). Central Archive of Albanian Geological Survey, Tirana.
- Cocoli N, Pashko P. 1992. Stratigrafy and sedimentological conditions of evaporites (salt, gypsum, anhydrite etc.) of Preadriatic basin. Economic evaluation. (in Albanian). Central Archive of Albanian Geological Survey, Tirana.
- Colalongo, M. L. (1970), Appunti biostratigrafici sui Messiniano. *Giorn. Geol.*, (2) 35 (19 · 515-542, Pls 64-65, Bologna.
- Corcagnani A., 2017. La Crisi di salinità del Messiniano nell’avampaese Adriatico: ricostruzione delle relazioni tra successioni onshore e offshore attraverso lo studio di log di pozzo e sismica industriale (Database ViDEPI). Tesi di dottorato.
- Cosentino, D., Buchwaldt, R., Sampalmieri, G., Iadanza, A., Cipollari, P., Schildgen, T.F., Hinnov, L.A., Ramezani, J., Bowring, S.A., 2013. Refining the Mediterranean “Messinian gap” with high-precision U–Pb zircon geochronology, central and northern Italy. *Geology* 41, 323–326.
- Cosentino, D., Bracone, V., D’Amico, C., Cipollari, P., Esu, D., Faranda, C., Frezza, V., Gliozzi, E., Grossi, F., Guerrieri, P., Iadanza, A., Kotsakis, T., Soulié-Märsche, I., 2018. The record of the Messinian salinity crisis in mobile belts: insights from the Molise allochthonous units (southern Apennines, Italy). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 503, 112–130.
- Costanzo, A., Cipriani, M., Feely, M., Cianfione, G., Dominici, R., 2019. Messinian twinned selenite from the Catanzaro Trough, Calabria, Southern Italy: field, petrographic and fluid inclusion perspectives. *Carbonates and Evaporites*, v. 34, p. 743–756.
- Dabrio, C.J., Polo, M.D., 1995. Oscilaciones eustaticas de alta frecuencia en el Neogeno superior de Sorbas (Almeria, sureste de Espana). *Geogaceta* 18, 75–78.

- Dalipi, H., Dalipi, V., Prillo, S., Myftari, S. 1974. Stratigrafia e paleogeografia e depozitimeve të Miocenit të mesëm-të sipërm dhe Pliocenit në Ultsirën Pranadriatike., Archive e Oil and Gas Institute, 275 pp., Fier.
- Davis, D., Suppe, J., Dahlen, F.A., 1983. Mechanics of fold-and-thrust belts and accretionary wedges. *J. Geoph. Res.*, 88, 1153-1172.
- Davis, D., Eengelder, T. (1985) - The role of salt in fold-and-thrust belts. *Tectonophys.*, 119, 67-88.
- Decima, A., Wezel, F.C., 1971. Osservazioni sulle evaporiti Messiniane della Sicilia centromeridionale. *Rivista Mineraria Siciliana* 130–134, 172–187.
- Dela Pierre, F., Festa, A., Irace, A., 2007. Interaction of tectonic, sedimentary and diapiric processes in the origin of chaotic sediments: an example from the Messinian of Torino Hill (Tertiary Piedmont Basin, northwestern Italy). *Geological Society of America Bulletin*, v. 119, p. 1107–1119, doi:10.1130/B26072.1.
- Dela Pierre F., Clari P., Natalicchio M., Ferrando S., Giustetto R., Lozar F., Lugli S., Manzi V., Roveri M. and Violanti D., 2014. Flocculent layers and bacterial mats in the mudstone interbeds of the Primary Lower Gypsum unit (Tertiary Piedmont basin, NW Italy): Archives of palaeoenvironmental changes during the Messinian salinity crisis. *Mar. Geol.* 355, 71–87.
- Dela Pierre F., Natalicchio M., Ferrando S., Giustetto R., Birgel D., Carnevale G., Gier S., Lozar F., Marabello D. and Peckmann J., 2015. Are the large filamentous microfossils preserved in Messinian gypsum colorless sulfide-oxidizing bacteria? *Geology* 43, 855–858.
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. In.* 13 (4), 260e267, doi:10.1016/0031-9201(77)90108-X
- Deshayes, G. P., 1835. Mollusques. pp. 81-203, iii, pls. 18-28, 1 text fig. In: J.-B.-G.-M. Bory de Saint-Vincent (ed.). *Expédition scientifique de Morée. Section des sciences physiques. Tome III (1.re Partie). Zoologie.* Paris, F.G. Levrault. ,86-87, pl. 24.
- Dimo, Ll., Pashko, P., Vaso, P., Kita, P., Çili, N., Bibaja, P., Palko, A., Adhami, J., 1989. Pellgjet qymyrore dhe perspektiva e tyre. *Buletini i Shkencave Gjeologjike*, Vol 4, pp. 249-257.
- Do Couto, D., Popescu, S.M., Suc, J.P., Melinte-Dobrinescu, M.C., Barhoun, N., Gorini, C., Jolivet, L., Poort, J., Jouannic, G. and Auxietre, J.L. 2014. Lago Mare and the Messinian Salinity Crisis: evidences from the Alboran Sea (S. Spain). *Marine and Petroleum Geology*, 52, 57-76.
- d'Orbigny, A.D., 1839. Foraminifères des Iles Canaries. In: Barker Webb, P., Berthelot, S. (Eds.), *Histoire naturelle des Iles Canaries.* Vol. 2(2).
- Dronkert, H., 1977. The evaporites of the Sorbas basin. *Instituto de Investigaciones Geológicas Diputación Provincial Universidad de Barcelona* 32, 55–76.
- Duggen, S., Hoernle, K., van den Bogaard, P., Rüpke, L., Phipps-Morgan, J., 2003. Deep roots of the Messinian salinity crisis. *Nature* 422, 602–606.
- Dunlop, D. J., 2002. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc): 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.*, 107(B3), 2056, doi:10.1029/2001JB000486.

- Durmishi, C. et alii, 2010. Dynamics and Active Processes: The Albanian Natural Laboratory and Analogues, Field Trip Guide. ILP Task Force on Sedimentary Basins, 6th WORKSHOP, Tirana, 7-12 November 2010.
- Evans, N. P., Turchyn, A. V., Gázquez, F., Bontognali, T., R. R., Chapman, H. J., & Hodell, D. A., 2015. Coupled measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of hydration water and salinity of fluid inclusions in gypsum from the Messinian Yesares Member, Sorbas Basin (SE Spain). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 430, p. 499–510, doi:10.1016/j.epsl.2015.07.071.
- Fantoni R., Franciosi R., 2008. 8 geological sections crossing Po Plain and Adriatic foreland. *Rend. online Soc. Geol. It.*, 3, 365-366.
- Fassbinder, J. W. E., Stanjek, H., 1994. Magnetic properties of biogenic soil greigite (Fe_3S_4), *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2349–2352, doi:10.1029/94GL02506.
- Festa, A., Pini, A.G., Dilek, Y.C., 2010. Peri-Adriatic melanges and their evolution in the thetyian realm, *Int. Geol. Res.* 52, 369-403.
- 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.
- Flecker, R., Krijgsman, W., Capella, W., de Castro Martins, C., Dmitrieva, E., Mayser, J. P., Marzocchi, A., Modestu, S., Ochoa, D., Simon, D., Tulbure, M., van den Berg, B., van der Schee, M., de Lange, G., Ellam, R., Govers, R., Gutjahr, M., Hilgen, F., Kouwenhoven, T., Lofi, J., Meijer, P., Sierro, F. J., Bachiri, N., Barhoun, N., Alami, A. C., Chacon, B., Flores, J. A., Gregory, J., Howard, J., Lunt, D., Ochoa, M., Pancost, R., Vincent, S., and Yousfi, M. Z., 2015: Evolution of the Late Miocene Mediterranean-Atlantic gateways and their impact on regional and global environmental change. *Earth-Science Rev.*, 150, 365–392.
- Fontes J.C., 1965. Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium. *Geol. Rundsch.* 55, 172–178.
- Fontes J.C., and Gonfiantini R., 1967. Fractionnement isotopique de l'hydrogène dans l'eau de cristallisation du gypse. *Comptes Rendus L'Academie Sci. Paris* 265, 4–6.
- Fortuin, A.R., Krijgsman, W., 2003. The Messinian of the Nijar Basin (SE Spain): sedimentation, depositional environments and paleogeographic evolution. *Sedimentary Geology* 160, 213–242.
- Fraseri, A., Nishani, P., Bushati, S., Hyseni, A., 1995. Geophysical study of the Albanides. *Boll. Geof. Teor. Appl.*, 37, 83-108.
- Garcia-Castellanos, D., Villaseñor, A., 2011. Messinian salinity crisis regulated by competing tectonics and erosion at the Gibraltar arc. *Nature* 480, 359–363.
- García-Veigas, J., Cendon, D.L., Gibert, L., Lowenstein, T.K., Artiaga, D., 2018. Geo-chemical indicators in Western Mediterranean Messinian evaporites: implications for the salinity crisis. *Marine Geology*, v. 403, p. 197–214, doi:10.1016/j.margeo.2018.06.005.

- García-Veigas, J., Gibert Beotas, L., Cendón, D., Dela Pierre, F., Natalicchio, M., Artiaga Torres, D., 2021. Sulfate isotope composition of Messinian evaporites in the Piedmont basin (Italy) Composición isotópica del sulfato de las evaporitas Messinienses de la cuenca del Piamonte (Italia).
- Gautier, F., Clauzon, G., Suc, J.-P., Cravatte, J., Violanti, D., 1994. Age et durée de la crise de salinité messinienne. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 318, 1103–1109.
- Gelati, I. R., Diamanti, F., Prence, J., Cane, H., 1997. The stratigraphic record of Neogene events in the Tirana Depression. *Riv. It. Paleontol. Strat.*, 103, 81-100, 1997.
- 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 shallowwater 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.
- 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.
- Grothe, A., Andreotto, F., Reicart, G.J., Wolthers, M., Van Baak, C.G.C., Vasiliev, I., Stoica, M., Sangiorgi, F., Middelburg, J.J., Davies, G.R., Krijgsman, W., 2020. Paratethys pacing of the Messinian salinity crisis: low salinity waters contributing to gypsum precipitation?. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 532, doi:10.1016/j.epsl.2019.116029.
- 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.
- Hardie, L.A., e Lowenstein, T.K., 2004. Did the Mediterranean Sea dry out during the Miocene A reassessment of the evaporite evidence from DSDP Legs 13 and 42A cores. *Journal of Sedimentary Research*, v. 74, p. 453–461.
- 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., 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., Krijgsman, W., 1999. Cyclostratigraphy and astrochronology of the Tripoli diatomite formation (pre-evaporite Messinian, Sicily, Italy). *Terra Nova* 11, 16–22.
- 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.
- Huiqi, L., McClay, K.R., Powell, D., 1992. Physical models of thrust wedges. In: *Thrust Tectonics*, K.R. McClay (ed.), Chapman and Hall, 71-81.
- Iaccarino, S., 1985. Mediterranean Miocene and Pliocene planktonic foraminifera *Plankton Stratigraphy*. Cambridge University Press, p. 283-314.
- 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., 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, 281–306.
- 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.
- Kiratzi, A.A., Papazachos, C.B., 1995. Active crustal deformation from the Azores triple junction to the Middle East. *Tectonophysics*, 243, 1-24.
- Kouwenhoven, T.J., Seidenkrantz, M.S., van der Zwaan, G.J., 1999. Deep-water changes: the near-synchronous disappearance of a group of benthic foraminifera from the Late Miocene Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 152, 259–281.
- Kouwenhoven, T.J., Hilgen, F.J., van der Zwaan, G.J., 2003. Late Tortonian–early Messinian stepwise disruption of the Mediterranean–Atlantic connections: constraints from benthic foraminiferal and geochemical data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 18, 303–319.
- Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Langereis, C.G., Santarelli, A., Zachariasse, W.J., 1995. Late Miocene magnetostratigraphy, biostratigraphy and cyclostratigraphy in the Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters* 136, 475-494.
- 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., Raffi, I., Sierro, F.J., Wilson, D.S., 1999b. Chronology, causes, and progression of the Messinian salinity crisis. *Nature* 400, 652–655.

- 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.
- Krijgsman, W., Gaboardi, S., Hilgen, F.J., Iaccarino, S., de Kaenel, E., van der Laan, E., 2004. Revised astrochronology for the Ain el Beida section (Atlantic Morocco): no glacioeustatic control for the onset of the Messinian Salinity Crisis. *Stratigraphy* 1, 87–101.
- Kruiver, P., Passier, H., 2001. Coercivity analysis of magnetic phases in sapropel S1 related to variations in redox conditions, including an investigation of the S-ratio. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2, doi:10.1029/2001GC000181.
- Lirer, F., Foresi, L.M., Iaccarino, S.M., Salvatorini, G., Turco, E., Cosentino, C., Sierro, F.J., Caruso, A., 2019. Mediterranean Neogene planktonic foraminifer biozonation and biochronology, *Earth-Science Reviews*, Volume 196, 102869, ISSN 0012-8252, <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.05.013>.
- Liu, J., Zhu, R. X., Roberts, A. P., Li, S. Q., Chang, J. H., 2004. High-resolution analysis of early diagenetic effects on magnetic minerals in post-middle-Holocene continental shelf sediments from the Korea Strait, *J. Geophys. Res.*, 109, B03103, doi:10.1029/2003JB002813.
- Longinelli, A., 1979. Isotope geochemistry of some Messinian evaporates: paleoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 29, p. 95–123.
- Lowrie, W., 1990. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophys. Res. Lett.* 17 (2), 159e162.
- Lu, F.H., Meyers, W.J., 2003. Sr, S, and OsO₄ isotopes and the depositional environments of the upper Miocene evaporites, Spain. *Journal of Sedimentary Research*, v. 73, p. 444–450.
- Lugli, S., 1999. Geology of the Realmonte salt deposit, a desiccated Messinian Basin (Agrigento, Sicily): *Societa` Geologica Italiana, Memorie*, v. 54, p. 75–81.
- 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 (Londra) Special Publication*, v.285, p. 179–190, doi:10.1144/SP285.11.
- 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*, v. 297, p. 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.

- 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 (Sicily, Italy): chronological and paleoenvironmental constraints for the Messinian salinity crisis in the Mediterranean. *Sedimentology*, v. 56, p. 1937–1960, doi:10.1111/j.1365-3091.2009.01063.x.
- 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*, v. 25, p. 315–322, doi:10.1111/ter.12038.
- 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.
- Manzi, V., Gennari, R., Lugli, S., Persico, D., Reghizzi, M., Roveri, M., Schreiber, B.C., Calvo, R., Gavrieli, I., Gvirtzman, Z., 2018. The onset of the Messinian salinity crisis in the deep Eastern Mediterranean Basin. *Terra Nova* 30, 189–198.
- Manzi, V., Argnani, A., Corcagnani, A., Lugli, S., Roveri, M., 2020. The Messinian salinity crisis in the Adriatic foredeep: evolution of the largest evaporitic marginal basin in the Mediterranean. *Mar. Pet. Geol.* 115, doi:10.1016/j.marpetgeo.2020.104288.
- Manzi V., Roveri M., Argnani A., Cowan D., Lugli S., 2021a. Large-scale mass-transport deposits recording the collapse of an evaporitic platform during the Messinian salinity crisis (Caltanissetta basin, Sicily). *Sedimentary Geology*, v. 424, doi:10.1016/j.sedgeo.2021.106003
- Manzi, V., Rocco, G., Stefano, L., Davide, P., Roveri, M., Gavrieli, I., Gvirtzman, Z., 2021b. Synchronous onset of the Messinian salinity crisis and diachronous evaporite deposition: New

evidences from the deep Eastern Mediterranean basin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 584. 110685, doi:10.1016/j.palaeo.2021.110685.

Marcu, D., 1988. Biostratigrafia e mjediset e sedimentimit ne pjesen lindore te UPA ne macrofaunes. *Fondi Inst. Gjeol. Naftë gasit*, Fier.

Marcu, D., 1995. Age unconformity between *Cardita jouanneti*-*Ancilla glandiformis* (M. lusca) association and *Globorotalia conomiozea* (foraminifera) zone in the Lorton deposits of "Guret e Zeze" sequence, Albania. Xth RCMNS congress, Abstrac .71-73, Bucharesti.

Matano, F., Barbieri, M., Di Nocera, S., Torre, M., 2005. Stratigraphy and strontium geochemistry of Messinian evaporite-bearing successions of the southern Apennines foredeep, Italy: implications for the Mediterranean "salinity crisis" and regional palaeogeography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 217, 87-114.

McCulloch, M.T., De Deckker, P., 1989. Sr isotope constrains 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.

Ministero dell'Industria e delle Miniere, 1983. Geological Map of People Socialist Republic of Albania, Scale 1:200.000. Ministry of Energy, Tirana.

Meço, S., Aliaj, Sh., and Turku I., 2000. *Geology of Albania*. Scientific Publisher Gebruder Borntraeger. Berlin. Stuttgart.

Moretti I. & Royden L., 1988. Deflection, gravity anomalies and tectonics of doubly subducted continental lithosphere: Adriatic and Ionian Seas. *Tectonics*, 7, 875-893.

Mottura, A., 1871. Sulla formazione terziaria della zona solfifera della Sicilia. *Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia* 1, 50–140.

Muço B., 1994. Focal mechanism solutions for Albanian earthquakes for the years 1964-1988. *Tectonophys.*, 231, 311-323.

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., e Mueller, P.A., 1991. Origin and age of the Mediterranean Messinian evaporites: implications from Sr isotopes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 107, p. 1–12. Natalicchio, M., Dela Pierre, F., Lugli, S., Lowenstein, T.K., Feiner, S.J., Ferrando, S., Manzi, V., Roveri, M., Clari, P., 2014. Did Late Miocene (Messinian) gypsum precipitate from evaporated marine brines? Insights from the Piedmont Basin (Italy). *Geology*, v. 42, p. 179–182, doi:10.1130/G34986.1.

Murataj, P., Plaku, K., 1958. Geological structure and perspective for oil and gas in Kavaja - Vlora area, (in Albanian). Central Archive of Albanian Geological Survey, Tirana.

Natalicchio, M., Dela Pierre, F., Lugli, S., Lowenstein, T.K., Feiner, S.J., Ferrando, S., Manzi, V., Roveri, M., and Clari, P., 2014. Did Late Miocene (Messinian) gypsum precipitate from evaporated marine brines? Insights from the Piedmont Basin (Italy). *Geology*, v. 42, p. 179–182, doi:10.1130/G34986.1.

- Néraudeau, D., Mercier, D., Van Vliet-Lanoë, B., Lauriat-Rage, A., 2002. Les faluns redoniens stratotypiques, enregistrement partiel du Messinien atlantique. Ires journées GFEN-APF, « L'événement messinien: approches paléobiologiques et paléoécologiques », Rennes 6–7 décembre 2000, 7–18.
- 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.
- Nicolai C., Gambini, R., 2007. Structural architecture of the Adria platform-and-basin system. *Boll. Soc. Geol. It. (Ital. J. Geosci.)*, Spec. Issue, No. 7 (2007), 21-37.
- Nieuwland, D.A., Oudmayer, B.C. & Valbona, U., 2001. The tectonic development of Albania: explanation and prediction of structural styles. *Marine and Petrol. Geol.*, 18, 161-177.
- Oda, H., Torii, M., 2004. Sea-level change and remagnetization of continental shelf sediments off New Jersey (ODP Leg 174A): Magnetite and greigite diagenesis. *Geophys. J. Int.*, 156, 443–458, doi:10.1111/j.1365-246X.2004.02162.x.
- Ogniben, L., 1957. Petrografia della Serie Solfifera Siciliana e considerazioni geologiche relative. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia* 33, 1–275.
- Omodeo Salé, S., Gennari, R., Lugli, S., Manzi, V. and Roveri, M., 2012. Tectonic and climatic control on the Late Messinian sedimentary evolution of the Nijar Basin (Betic Cordillera, Southern Spain). *Basin Research*, v. 24, p. 314-337, doi:10.1111/j.1365-2117.2011.00527.x.
- Ori G.G., Roveri M., Vannoni F., 1986, Plio-Pleistocene sedimentation in the Apenninic- Adriatic foredeep (central Adriatic Sea, Italy). In: *Foreland Basin* (Ed. By P.A., Allen & P. Homewood), Spec. Pub. Int. Ass. Sed., 8, 183-198.
- Orszag-Sperber, F., 2006. Changing perspectives in the concept of “Lago-Mare” in Mediterranean Late Miocene evolution. *Sedimentary Geology* 188–189, 259–277.
- Orti, F., 2011. Selenite facies in marine evaporites: a review. *International Association of Sedimentologists*, special publication, 43, 431-464.
- Pamic, J., Gusic, I., Jelaska, V., 1998. Geodynamic evolution of the Central Dinarides. *Tectonophysics*, 297, 251-268.
- 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.
- Pashko, P., Garori, Sh., Myftari, A., 1969a. Stratigraphy of Tortonian (partly) and upper Miocene in External Zones of Albania. 347 p. (In Albanian). Central Archive of Albanian Geological Survey, Tirana.
- Pashko, P., Garori, Sh., Myftari, A., 1969b. Preliminary data on stratigraphy and facies of Messinian in Jonian Zone. *Përmbledhje Studimesh*, 12: 23-34 (In Albanian, Abstract in French).

- Pashko, P., 1970. Mengaj Formation. *Përmbledhje Studimesh*, 2 (15), 13-24.
- Pashko P. 1973. The Messinian in Jonian zone. *Përmbledhje Studimesh*, 3, 51-69.
- Pashko, P., Milushi, I., Hoxha, V., 2017. The Messinian evaporites of the Periadriatic foreland basin (Albania). *Journal of Natural and Technical Sciences* 48, 93–103.
- Pellen, R., Popescu, S.M., Suc, J.P., Melinte-Dobrinescu, M.C., Rubino, J.L., Rabineau, M., Marabini, S., Loget, N., Casero, P., Cavazza, W., Head, M. and Aslanian, D. 2017. The Apennine foredeep (Italy) during the latest Messinian: Lago Mare reflects competing brackish and marine conditions based on calcareous nannofossils and dinoflagellate cysts. *Geobios*, 50, 237–257.
- Pike, C. R., Roberts, A. P., Verosub, K. L., 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *J. Appl. Phys.*, 85, 6660–6667, doi:10.1063/1.370176.
- Popescu, S.M., Dalibard, M., Suc, J.P., Barhoun, N., Melinte-Dobrinescu, M.C., Bassetti, M.A., Deaconu, F., Head, M.J., Gorini, C., Do Couto, D., Rubino, J. L., Auxietre, J.L., Floodpage, J., 2015. Lago Mare episodes around the Messinian- Zanclean boundary in the deep southwestern Mediterranean. *Marine and Petroleum Geology* 66, 55–70.
- Pondrelli, S., Morelli, A., Boschi, E., 1995. Seismic deformation in the Mediterranean area estimated by moment tensor summation. *Geophy. J. Inter.*, 122, 938-952.
- Popescu, S.M., Cavazza, W., Suc, J.P., Melinte-Dobrinescu, M.C., Nadia, B. Gorini, C., 2021. Pre-Zanclean end of the Messinian Salinity Crisis: New evidence from Central Mediterranean reference sections. *Journal of the Geological Society*. 178. jgs2020-183.
- Prillo, S., 1981. Biostratigrafia e depozitimeve te Neogenit ne Ultesiren e Tiranës dhe ne UPA ne baze te studimit te fossileve Ostrakode ne depozitimet e Neogenit. *Nafta dhe Gazi*, nr. 1.
- Prillo, S., Hasanaj, L. 1994. Studimi kompleks biostratigrafik i depozitimeve te Miocenit mesem dhe te siperm, per konkretizimin e kateve Langhian, Serravallian, Tortonian e Messinian sipas stratotipeve te Mesdheut (unpublished).
- Prillo, S., Hasanaj, L., 2002. Biostratigraphy and Paleoenvironments of the Late Messinian Sediments of the Durrës-Lushnja Area, Albania. *Bulletin T. CXXV de l'Academie serbe des sciences et des arts. Classe des sciences mathématiques et physiques Sciences Naturelles N° 41*.
- Riding, R., Braga, J.C., Martín, J.M., Sanchez-Almazo, I.M., 1998. Mediterranean Messinian Salinity Crisis: constraints from a coeval marginal basin, Sorbas, southeastern Spain. *Sedimentary Geology* 146, 1–20.
- Reghizzi, 2017. Ciclicità sub-milankoviana nelle Evaporiti Messiniane: analisi sedimentologiche, petrografiche, geochimiche e geochimico-isotopiche. Tesi di dottorato.
- Reghizzi, M., Lugli, S., Manzi, V., Rossi, F.P., Roveri, M., 2018. Orbitally forced hydro-logical balance during the Messinian Salinity Crisis: insights from strontium iso-topes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in the Vena del Gesso Basin (Northern Apennines, Italy). *Paleoceanography and Paleoclimatology*, v.33, p. 716–731, doi:10.1029/2018PA003395.
- Reynolds, R. L., Tuttle, M. L., Rice, C. A., Fishman, N. S., Karachewski, J. A., Sherman, D. M., 1994. Magnetization and geochemistry of greigite-bearing Cretaceous strata, North Slope basin. Alaska, *Am. J. Sci.*, 294, 485–528, doi:10.2475/ajs.294.4.485.

- Ricci Lucchi, F., 1973. Resedimented evaporites, indicators of slope instability and deepbasin conditions in Periadriatic Messinian (Apennines Foredeep, Italy). In: Drooger, C.W. (Ed.), *Messinian Events in the Mediterranean*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, pp. 142–149.
- 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.
- Roberts, A.P., Pike, C.R., Verosub, K.L., 2000. First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples, *J. Geophys. Res.*, 105, 28,461–28,475, doi:10.1029/2000JB900326.
- Roberts, A. P., Chang, L., Rowan, C. J., Horng, C.-S., Florindo, F., 2011. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄): An update. *Rev. Geophys.*, 49, RG1002.
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, v. 12, p. 291-304.
- Roep, Th.B., Dabrio, C.J., Fortuin, A.R., Polo, M.D., 1998. Late highstand patterns of shifting and stepping coastal barriers and washover-fans (late Messinian, Sorbas Basin, ES Spain). *Sedimentary Geology* 116, 27–56.
- Rossi M., Minervini M., Ghielmi M., Rogledi S., 2015. Messinian and Pliocene erosional surfaces in the Po Plain-Adriatic Basin: Insights from allostratigraphy and sequence stratigraphy in assessing play concepts related to accommodation and gateway turnarounds in tectonically active margins.
- Roure, F., Prenjasi, E., Xhafa, Z., 1995. Albania: Petroleum geology of the Albanian Thrust belt. AAPG Int. Conference and Exhibition, Nice, Field Trip Notes, Trip n° 7.
- Rouchy, J.M., 1982. La genèse des évaporites messiniennes de Méditerranée. *Bulletin du Muséum National d'Histoire Naturelle Paris, Science de la Terre*, pp. 1–280.
- Rouchy, J.M., Saint Martin, J.P., 1992. Late Miocene events in the Mediterranean as recorded by carbonate–evaporite relations. *Geology* 20, 629–632.
- 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.
- Roure, F., Nazaj, S., Mushka, K., Fili, I., Cadet, J.P., Bonneau, M., 2004. Kinematic evolution and petroleum systems - an appraisal of the Outer Albanides. In: K.R. McClay, *Thrust tectonics and hydrocarbon systems*. AAPG Mem., 82, 474-493.
- Roveri, M., Manzi, V., Bassetti, M.A., Merini, M., Ricci Lucchi, F., 1998. Stratigraphy of the Messinian post-evaporitic stage in eastern-Romagna (northern Apennines, Italy). *Giornale di Geologia* 60, 119–142.
- 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., 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*, v. 115, p. 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), 158.
- Roveri, M., Manzi, V., Lugli, S., Schreiber, B.C., Caruso, A., Rouchy, J.M., Iaccarino, S.M., Gennari, R. and Vitale, F.P., 2006a. Clastic vs. primary precipitated evaporites in the Messinian Sicilian basins. *Acta Naturalia de L'Ateneo Parmense*, v. 42, p. 125-199.
- Roveri, M.; Lugli, Stefano; Manzi, V.; Gennari, R.; Iaccarino, S. M.; Grossi, F.; Taviani, M., 2006b. The record of Messinian events in the Northern Apennines foredeep basins: *Acta Naturalia de L'Ateneo Parmense*, v. 42, p. 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., 2008c. 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., Bertini, A., Cipollari, P., Cosentino, D., Di Stefano, A., Florindo, F., Gennari, R., Gliozzi, E., Grossi, F., Iaccarino, S., Lugli, S., Manzi, V., 2008c. Earliest Zanclean age for the Colombacci and uppermost Di Tetto formations of the latest Messinian northern Apennines: new palaeoenvironmental data from the Maccarone section (Marche Province, Italy) by Popescu et al. (2007) *Geobios* 40 (359–373). *Geobios* 41, 669–675.
- 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.T., Stoica, M., 2014a. The Messinian Salinity Crisis: past and future of a great challenge for marine sciences. *Marine Geology*, v. 352, p. 25–58, doi:10.1016/j.margeo.2014.02.002.
- 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.
- Roveri, M., Gennari, R., Persico, D., et al., 2019. A new chronostratigraphic and palaeoenvironmental framework for the end of the Messinian salinity crisis in the Sorbas Basin (Betic Cordillera, southern Spain). *Geological Journal*, v. 54, p. 1617– 1637, doi:10.1002/gj.3256.
- Roveri, M., Lugli, S., Manzi, V., Reghizzi, M., Rossi, F.P., 2020. Stratigraphic relationships between shallow-water carbonates and primary gypsum: insights from the Messinian succession of the Sorbas

- Basin (Betic Cordillera, Southern Spain). *Sedimentary Geology*, v. 404, p. 1-18, doi:10.1016/j.sedgeo.2020.105678
- Rowan, C. J., Roberts, A. P., 2006. Magnetite dissolution, diachronous greigite formation, and secondary magnetizations from pyrite oxidation: Unravelling complex magnetizations in Neogene marine sediments from New Zealand. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 241, 119–137, doi:10.1016/j.epsl.2005.10.017.
- Rowan, C.J., Roberts, A.P., Broadbent, T., 2009. Paleomagnetic smoothing and magnetic enhancement in marine sediments due to prolonged early diagenetic growth of greigite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 277, 223–235, doi:10.1016/j.epsl.2008.10.016.
- 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., 1976. Quantitative evaluation of the depth of the western Mediterranean before, during and after the late Miocene salinity crisis. *Sedimentology* 23, 791–813.
- Sagnotti, L., Winkler, A., Montone, P., Di Bella, L., Florindo, F., M. Mariucci, T., Marra, F., Alfonsi, L., Frepoli, A., 1999. Magnetic anisotropy of Plio-Pleistocene sediments from the Adriatic margin of the northern Apennines (Italy): Implications for the time-space evolution of the stress-field. *Tectonophysics*, 311, 139–153, doi:10.1016/S0040-1951(99)00159-6.
- Sagnotti, L., Roberts, A. P., Weaver, R., Verosub, K. L., Florindo, F., Pike, C. R., Clayton, T., Wilson, G. S., 2005. Apparent magnetic polarity reversals due to remagnetization resulting from late diagenetic growth of greigite from siderite, *Geophys. J. Int.*, 160, 89–100, doi:10.1111/j.1365-246X.2005.02485.x.
- Schmalz, R.F., 1969. Deep-water evaporite deposition, a genetic model. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 53, 798–823.
- Schreiber, B.C., 1986. Arid shorelines and evaporites. In: Reading, H.G. (Ed.), *Sedimentary Environments and Facies*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 189–228.
- Schwager, C., 1866. Fossile Foraminiferen von Kar Nikobar. *Reise der Österreichischen Fregatte Novara um die Erde in den Jahren 1857, 1858, 1859 unter den Befehlen des Commodore B. von Wüllerstorff-Urbair. Geologischer Theil (Zweite Abtheilung, Paläontologische Mittheilungen)*, 2(2), 187-268.
- Seidenkrantz, M.-S., Kouwenhoven, T.J., Jorissen, F.J., Shackleton, N.J., van der Zwaan, G.J., 2000. Benthic foraminifera as indicators of changing Mediterranean–Atlantic water exchange in the late Miocene. *Marine Geology* 163, 387–407.
- Selli, R., 1954. Il Bacino del Metauro. *Giornale di Geologia* 24, 1–294.
- 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.

- Shearman, D., Orti Cabo, F., 1976. Upper Miocene gypsum: San Miguel de Salinas, SE Spain. *Memorie della Società Geologica Italiana* 16, 327–339.
- Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2002. Harta gjeologjike e Shqipërisë shkalla 1:200 000.
- Shërbimi Gjeologjik Shqiptar, 2009. Geological cross-section of Geological map of Albania scale 1:200 000.
- Shehu, H., Pengili, L., Gega, N. (1976), Ndertimi gjeologjik dhe perspektiva naftegazmbajtëse e rajonit Durres. Fondi Durres.
- 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.
- Stephenson, A., 1980. Gyromagnetism and the remanence acquired by a rotating rock in an alternating-field, *Nature*, 284, 48–49, doi:10.1038/284048a0.
- Stephenson, A., Snowball, I. F., 2001. A large gyromagnetic effect in greigite. *Geophys. J. Int.*, 145, 570–575, doi:10.1046/j.0956-540x.2001.01434.x.
- Sturani, C., 1976. Messinian facies in the Piedmont Basin. *Memorie della Società Geologica Italiana* 16, 11–25.
- Tauxe, L., Mullender, T. A. T., Pick, T., 1996. Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis. *J. Geophys. Res.*, 101, 571–583, doi:10.1029/95JB03041.
- 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 87Sr/86Sr and salinity data. *Paleoceanography* 26, PA3223.
- Trua, T., Manzi, V., Roveri, M., Artoni, A., 2010. The Messinian volcanoclastic layers of the Northern Apennines: evidence for the initial phases of the Southern Tyrrhenian spreading? *Ital. J. Geosci.* 129–2, 269–279.
- 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.
- Vai, G.B., 1988. A field trip guide to the Romagna Apennine geology: the Lamone valley. In: De Giuli, C., Vai, G.B. (Eds.), *Fossil Vertebrates in the Lamone Valley, Romagna Apennines*, Int. Work. Continental Faunas at the Miocene/Pliocene Boundary, pp. 7–37.

- Van Assen, E., Kuiper, K.F., Barhoun, N., Krijgsman, W., Sierro, F.J., 2006. Messinian astrochronology of the Melilla Basin: Stepwise restriction of the Mediterranean–Atlantic connection through Morocco. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 238, 15–31.
- 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, 179–187.
- 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.
- Vannucci, G., Pondrelli, S., Argnani, A., Morelli, A., Gasperini, P., Boschi, E., 2004. An Atlas of Mediterranean Seismicity. *Annali di Geofisica, suppl.*, 47, 247-306.
- Vasiliev, I., Mezger, E.M., Lugli, S., Reichert, G.J., Manzi, V., Roveri, M., 2017. How dry was the Mediterranean during the Messinian salinity crisis? *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 471, 120–133
- Velaj, T., Davison, I., Serjani, A., Alsop, I., 1999. Thrust tectonics and the role of evaporites in the Ionian Zone of the Albanides. *AAPG Bull.*, 83, 1408-1425.
- Velaj, T., 2015. New idea on the tectonic of the Kurveleshi anticlinal 14. belt in Albania, and the perspective for exploration in its subthrust. *Petroleum* 1: 269-288.
- Viquesnel, A., 1846. *Journal d'un Voyage dans la Turquie d'Europe II. Mémoires de la Société Géologique de France. Sér. 2, 1 (2), 207-303.*
- Wasilewski, P.J., 1973. Magnetic hysteresis in natural materials. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 20, 67-72.
- Xhomo, A., Kodra, A., Gjata, K., Xhafa, Z., 1999. Geotectonic map of Albania, scale 1:200 000. Geological Survey of Albania.
- Xhomo, A., Kodra, A., Xhafa, Z., Shallo, M., 2005. *Harta gjeologjike e Shqipërisë në shkallë 1: 200,000.* Publishing House “Hubber kartografie”, Munchen.
- Zijderveld, J. D. A., 1967. A.C. demagnetization of rocks: analysis of results. *Methods in Paleomagnetism*, Chapman and Hall.

APPENDICI

Appendice A -Materiali e metodi

L'approccio allo studio della Crisi di Salinità del Messiniano in Albania ha avuto inizio definendo tre principali aree di studio localizzate all'interno della depressione peri-Adriatica, ovvero la regione di Durazzo, quella di Kavaje e infine l'area di Valona. Qui, i depositi che ricoprono l'intervallo Tortoniano-Pliocene affiorano in corrispondenza delle strutture tettoniche attive legate a movimenti di retroscorrimento su scala regionale. Per quanto riguarda l'area di Durazzo, sono stati studiati i depositi affioranti sia presso la costa (sezione di Currilla e abitato di Porto Romano) che nella regione più interna dove il record Messiniano è affiorante nei pressi dell'abitato di Rubjekë. Nell'area del distretto di Kavaje sono state indagate diverse sezioni, di cui una in particolare si è rivelata idonea per uno approfondito studio di bio-magnetostratigrafia volto all'individuazione dell'*onset* della crisi di salinità. L'area di Valona, all'estremo sud della depressione peri-adriatica, ci mostra forse il più sviluppato record evaporitico messiniano di tutta l'Albania, cosa che lo ha reso idoneo per uno studio sulle facies selenitiche. Le sezioni indagate, quando possibile, sono state oggetto del più ampio approccio di stratigrafia integrata attraverso l'impiego di elementi di stratigrafia, analisi geochimico-isotopiche, analisi bio-magnetostratigrafiche e caratterizzazione della mineralogia magnetica dei depositi. Lo studio di paleosalinità incentrato sulle inclusioni fluide ha invece visto l'impiego di analisi microtermometriche effettuate su numerosi campioni provenienti da svariate località del Mediterraneo. Per alcuni di questi campioni è stato possibile attuare preliminari analisi chimiche tramite la tecnica LA-ICP-MS (*Laser ablation – Inductively coupled plasma – Mass spectrometry*). La seguente tabella mostra la sintesi di quali analisi sono state effettuate per ogni sezione.

Tabella 3 – Riassunto delle varie tecniche analitiche impiegate sui campioni appartenenti a tutte le sezioni stratigrafiche indagate.

Sezione	Bacino	Sezioni sottili	BIO	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Magneto	RockMag	Microtermometria	LA-ICP-MS
<i>Albania</i>								
Rubjekë	PAD	✓		✓	-	-	-	-
Currilla	PAD	✓	✓	✓	-	-	-	-
Kavaje	PAD	✓	✓	✓	✓	✓	-	-
Guri i Cifutit	PAD	✓	✓	✓	-	-	-	-
<i>Other Mediterranean sections</i>								
Rio de Aguas	Sorbas	-	-	-	-	-	✓	-
El Cigarron	Nijar	-	-	-	-	-	✓	-
Banengo	Piedmont	-	-	-	-	-	✓	-
Mt. Tondo	VDG	-	-	-	-	-	✓	✓
Sabbioncello	Adriatic foreland	-	-	-	-	-	✓	-
Al-Barqan	Al-Barqan	-	-	-	-	-	✓	✓
St. Elisabetta	Caltanissetta	-	-	-	-	-	✓	-
Eraclea Minoa	Caltanissetta	-	-	-	-	-	✓	-

Tokhni	Psematismenos	-	-	-	-	-	✓	✓
Pissouri	Pissouri	-	-	-	-	-	✓	-

Analisi biostratigrafiche

Sono stati analizzati in totale 90 campioni, di cui 10 provenienti dall'area di Valona, 27 da quella di Durazzo e 53 dall'area di Kavaje. I campioni sono stati lavati attraverso un setaccio con maglia a 63 µm e il trattenuto maggiore di 125 µm è stato impiegato per effettuare analisi qualitative e semi-quantitative. A causa dell'abbondante frazione silicoclastica, il numero dei foraminiferi (sia planctonici che bentonici) non è stato sufficiente per consentire vere e proprie analisi quantitative. Le analisi semiquantitative sono state condotte esclusivamente sui campioni provenienti dalla sezione S3 (area di Kavaje) ed appartenenti agli ultimi 30 metri della successione terrigena che precede le evaporiti (*Gyps-Sharre Gypsum unit*). I conteggi sono stati effettuati utilizzando un contenitore rettangolare per *picking* suddiviso in 45 campi: L'abbondanza di uno specifico taxon è stata ottenuta contando il numero esemplari all'interno di 9 campi, con un numero massimo di 30 esemplari per campo (Turco et al., 2011). In caso di taxa estremamente abbondanti, il conteggio è stato invece effettuato sul primo campo del rettangolo anche nel caso in cui il numero degli esemplari fosse superiore a 30. Il relativo trattenuto minore di 125 µm di è stato invece impiegato per considerazioni qualitative.

Determinazione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Le sezioni indagate hanno fornito in totale 15 campioni di gesso e 9 di carbonato biogenico (gusci di macrofossili) idonei per la determinazione del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. I campioni sono stati preparati al Laboratorio di Geochimica Isotopica del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'università di Modena e Reggio Emilia. I valori del $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sono stati ottenuti attraverso l'impiego 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*) presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università di Modena e Reggio Emilia. La preparazione dei campioni, che prevede la loro dissoluzione, è stata eseguita in accordo con la procedura descritta in Reghizzi et al. (2018). Dopodiché si è proceduto con l'estrazione cromatografica degli atomi di stronzio attraverso la resina Eichrom Sr-SPEC SR-B50A e la soluzione finale è stata diluita in modo da ottenere una concentrazione di acido nitrico (HNO_3) del 4%. Il campione viene quindi introdotto nello strumento attraverso l'aspirazione della soluzione e successivamente nebulizzato attraverso un nebulizzatore PFA 100 µl/min che riversa l'aerosol in una camera di nebulizzazione *spray chamber* di tipo Scott. Lo standard isotopico NIST SRM 987 è impiegato come uno standard esterno. Tutti i valori ottenuti sono stati normalizzati al valore NIST SRM 987 impiegato da McArthur (1994) and McArthur et al. (2001), cioè lo standard di riferimento per la costruzione della curva globale dello stronzio.

Magnetostratigrafia e caratterizzazione della mineralogia magnetica

Campionamento per indagini di paleomagnetismo

Il campionamento rappresenta una fase cruciale per gli studi di paleomagnetismo, in quanto eventuali errori durante questa procedura potrebbero compromettere l'interpretazione a cui si giungerà al termine delle analisi di laboratorio. Occorre quindi prestare particolare attenzione alla successione di tutte le operazioni necessarie, di cui di seguito viene riportata una sintesi:

1. Viene impiegato un trapano carotatore ad acqua, utilizzata come fluido di perforazione, per perforare la roccia in modo da ottenere un campione cilindrico di circa 2,5 cm di diametro.
2. Estratto il carotiere viene inserito attorno al campione un tubo (non magnetico) che nella parte alta è provvisto di un piano per l'appoggio della bussola. Vengono così determinate ed annotate sul quaderno di campagna l'immersione e l'inclinazione del campione.
3. Con lo stesso strumento si procede quindi all'estrazione del campione dalla roccia, il quale, attraverso un punteruolo, viene marcato incidendo una linea parallela all'asse del cilindro in modo da indicare l'alto.
4. Si estrae infine il campione, che, sempre attraverso l'uso di un punteruolo viene siglato e viene indicato il verso di perforazione
5. Una volta estratto e siglato, il campione viene avvolto in alluminio e conservato in un luogo fresco, impedendo così alle alte temperature ambientali di provocare una parziale rimagnetizzazione dei minerali ferromagnetici in esso contenuti.



Figura 65 – A) Perforazione della roccia con carotiere collegato ad un trapano a batteria. L'acqua in pressione esce all'interno del carotiere e funge da liquido di perforazione. B) Posizionamento del supporto per estrazione ed orientazione del campione. C) Misurazione dell'immersione del campione.

Dopo il campionamento, una prima fase di laboratorio ha previsto la sagomatura del campione, in modo da ottenere 1 cilindro alto circa 2,5 cm. A questo punto il campione è pronto per smagnetizzazione termica.

Smagnetizzazione termica della NRM (normal remanent magnetization)

Tutte le analisi relative a paleomagnetismo e caratterizzazione della mineralogia magnetica sono state condotte presso il laboratorio PalMag (Laboratory of Magnetostratigraphy and Paleogeography) che è parte del consorzio interuniversitario CIMaN (Centro Interuniversitario di Magnetismo Naturale "Roberto Lanza") ed è ubicato presso il centro LASA (Laboratori Acceleratori e Superconduttività Applicata) di Milano. La magnetizzazione naturale rimanente (*normal remanent magnetization* – NRM) rappresenta la somma di tutte le componenti di magnetizzazione possedute dal campione al

momento della sua estrazione dalla roccia. L'obiettivo delle indagini paleomagnetiche di laboratorio è quello di isolare ed interpretare le singole componenti che costituiscono la NRM. In questo progetto l'obiettivo è stato raggiunto tramite smagnetizzazione termica. Questa tecnica sfrutta la relazione che intercorre tra tempo di rilassamento e temperatura. Il tempo di rilassamento è definito come il tempo necessario affinché la magnetizzazione rimanente di un insieme di particelle venga ridotta fino a raggiungere una condizione di equilibrio con il campo magnetico. L'agitazione termica è un fattore in grado di ridurre drasticamente i tempi di rilassamento dei minerali magneti. Quando un campione viene riscaldato fino ad una determinata temperatura T , i momenti magnetici delle particelle che possiedono una temperatura di sblocco (*unblocking temperature*) inferiore a T verranno dispersi randomicamente. Riportando il campione alla temperatura ambiente in assenza di campi magnetici, la crescita esponenziale dei tempi di rilassamento farà sì che le particelle risultino smagnetizzate.

Sono stati smagnetizzati termicamente 61 campioni con step di 20-30 °C fino a 650 °C attraverso uno smagnetizzatore termico ASC TD48. Ad ogni step è stata misurata la NRM attraverso un magnetometro criogenico 2G Enterprise DC-SQUID posizionato all'interno di una camera schermata dai campi elettromagnetici. I campioni cilindrici sono stati inseriti nel magnetometro orientati col verso di perforazione verso il magnetometro e la linea verso l'alto. Una volta introdotti, la NRM è stata acquisita lungo le coordinate x , y , z attraverso 3 tre dispositivi chiamati SQUID (*superconducting quantum interference devices*). Il momento magnetico risultante è quindi un dato tridimensionale che viene rappresentato da due vettori, uno sul piano orizzontale e l'altro sul piano verticale rappresentati nel diagramma di Zijderveld (Zijderveld, 1967). Procedendo con la smagnetizzazione termica il vettore di magnetizzazione cambia fino a quando la componente più stabile viene isolata andando a decadere in linea retta verso l'origine. Questa componente è chiamata magnetizzazione caratteristica residua (*characteristic remanent magnetization* – ChRM) ed è quella da considerare per gli studi di paleomagnetismo. Per poter interpretare i valori della NRM acquisiti, sono state apportate necessarie correzioni inserendo le coordinate geografiche di campionamento, l'orientazione dei campioni raccolti e l'assetto stratigrafico delle unità geologiche campionate.



Figura 66 – Magnetometro criogenico 2G Enterprises DC-SQUID modello 755 all'interno di una stanza schermata dai campi magnetici presso il Laboratory of Magnetostratigraphy and Paleogeography (PalMag) dell'Università di Milano

Inoltre, 3 campioni doppi sono stati magnetizzati su 3 componenti impartendo campi di 0,12 T, 0,4 T e 1,5 T attraverso un magnetometro a impulsi SC IM-10-30; successivamente sono stati smagnetizzati termicamente per ottenere ad ogni step un valore di magnetizzazione isoterma residua (*IRM – isothermal remanent magnetization*).

Caratterizzazione della mineralogia magnetica

Cicli di isteresi magnetica

Con i cicli, o *loop*, di isteresi magnetica è stato possibile determinare la magnetizzazione di saturazione (M_s), la magnetizzazione di saturazione della rimanenza (M_r) e il campo della coercitività magnetica (H_c). Gli esperimenti sono stati condotti tramite un magnetometro a campione vibrante (*vibrating sample magnetometer – VSM*) EZ7 Microsense (Fig. 67). Le condizioni sperimentali sono imposte e controllate tramite un software dedicato presente sul computer integrato nello strumento. Il campione viene posizionato su un'asta di quarzo e fatto vibrare sinusoidalmente all'interno di un elettromagnete. Ad esso viene applicato un campo magnetico uniforme che attraverso la vibrazione del campione induce un segnale elettrico sinusoidale raccolto da bobine opportunamente collocate. Il segnale indotto possiede la stessa frequenza di quella di vibrazione e la sua ampiezza è proporzionale a quella del momento magnetico. I campioni sono prima saturati a -300 mT, dopodiché il campo viene incrementato fino a 300 mT per poi essere riportato nuovamente a -300 mT. Durante questo processo è stata acquisita la magnetizzazione ad intervalli di 10-15 mT (a seconda della risoluzione desiderata), descrivendo la curva di isteresi magnetica. Questa curva è stato poi successivamente corretta eliminando gli effetti della componente paramagnetica, i quali, deformando la curva, vanno ad inficiare la determinazione dei parametri fondamentali H_c , M_s e M_r (Fig. 68). I valori M_r/M_s e H_{cr}/H_c sono stati utilizzati per la costruzione del Day-plot (Day et al., 1977), il quale consente di ottenere informazioni sulla granulometria e lo stato dominii dei minerali magnetici. Il Day-plot si basa sul comportamento della titanio-magnetite identificando 3 campi: SD (singolo dominio); PSD (pseudo-singolo dominio); MD (multi-dominio). La posizione dei campioni plottati in questo grafico è stata valutata anche rispetto alle linee di *mixing* SD+MD e SD+SP calcolate da Dunlop (2002) per la magnetite. SD+MD ricadono nel campo PSD, mentre la linea di *mixing* di particelle singolo dominio e super-paramagnetiche (SP) ricade molto al di sopra delle altre (Dunlop, 2002).



Figura 67 – Magnetometro a campione vibrante (VSM) EZ7 Microsense

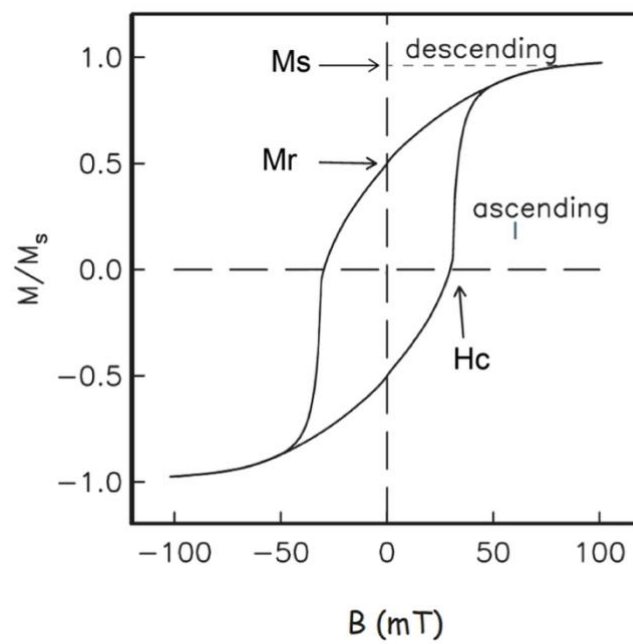


Figura 68 – Esempio di ciclo di isteresi con indicata la posizione dei parametri magnetici H_c , M_s , M_r . (Modificato da Tauxe et al., 1996.)

Un ulteriore calcolo è stato compiuto scomponendo la curva di acquisizione di *backfield* seguendo il metodo di Krugier e Passier (2001) che ha permesso di valutare il contributo delle singole coercitività presenti all'interno di un unico campione. Il magnetometro VSM ha anche consentito di effettuare esperimenti per determinare la *first order reversal curve* (FORC) su due campioni rappresentativi, con lo scopo di avere ulteriori informazioni sullo stato-dominii dei minerali magnetici.

Oltretutto, è stata valutata la resistenza alla smagnetizzazione AF (*alternating field*) di tre campioni rappresentativi attraverso uno smagnetizzare AF 2G. I campioni sono stati saturati con alto campo e successivamente smagnetizzati a intervalli di 5 mT fino a ad un massimo di 500 mT. Ad ogni step è stata acquisita la magnetizzazione residua con la quale è stata costruita la curva di smagnetizzazione utile a valutare il comportamento dei minerali magnetici.

Curva di acquisizione di retrocampo (backfield) della magnetizzazione isoterma della rimanenza (isothermal remanent magnetization – IRM)

Sempre tramite VSM, gli esperimenti di acquisizione della curva *backfield* sono stati condotti sugli stessi 31 campioni impiegati per il ciclo di isteresi consentendo di ottenere per ciascuno di essi il valore del campo di coercitività della rimanenza (*Hcr*). I campioni sono stati prima saturati con un campo magnetico negativo di -300 mT e successivamente sottoposti ad un campo di segno opposto dall'intensità crescente. L'intensità del campo è stata incrementata a step di 10 e 20 mT fino a raggiungere un campo di 300 mT. Dopo ogni incremento, il campo viene riportato a 0 e la IRM (*isothermal remanent magnetization*) viene acquisita, permettendo così di tracciare la curva di acquisizione di backfield della magnetizzazione isoterma della rimanenza. Una volta che la magnetizzazione di saturazione della rimanenza (*Mr*) è stata raggiunta, è stato possibile determinare la coercitività della rimanenza *Hcr*, definibile come il campo richiesto per ridurre a 0 la rimanenza magnetica.

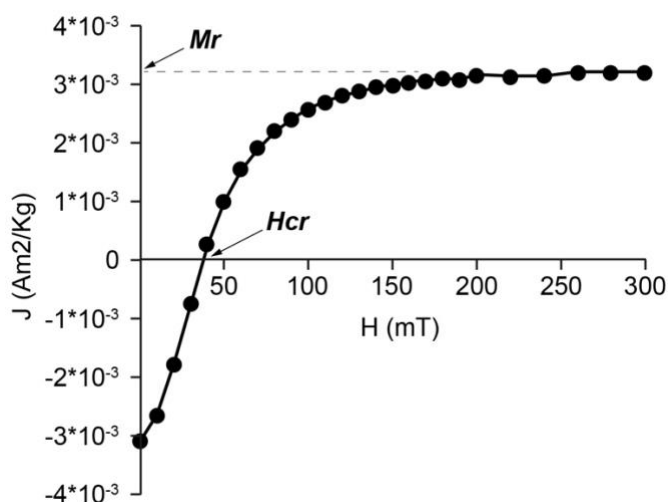


Figura 69 – Esempio di curva di acquisizione di backfield della IRM (campione K21-B19). Nel grafico sono indicati i valori di coercitività della rimanenza (*Hcr*) e della magnetizzazione di saturazione della rimanenza (*Mr*).

I valori della IRM che definiscono la curva di *backfield* sono stati successivamente utilizzati per calcolare l'S-ratio. Questo parametro magnetico è comunemente impiegato per stimare il contributo delle fasi mineralogiche a bassa (magnetite) ed alta coercitività (ematite) ed è definito da [IRM (0,3 T) / -SIRM (-1,0 T)], dove IRM (0,3T) è la rimanenza magnetica a 0,3T e la SIRM (-1.0T) è la

saturazione della rimanenza corrispondente a un campo di -1,0 T. Nel nostro caso però la saturazione della rimanenza è stata sempre raggiunta a 300 mT. È stata quindi apportata una modifica al calcolo del rapporto S-ratio in modo da riuscire a discriminare fasi simili aventi bassa coercitività. Viene quindi definito il parametro sperimentale “S-ratio70” dato da $[\text{IRM (70 mT)} / -\text{SIRM (- 300 mT)}]$. Un ulteriore strumento impiegato per valutare il contributo delle singole coercitività è stata la scomposizione della curva di acquisizione di *backfield* seguendo il metodo di Krüvier e Passier, (2001).

Diagrammi first order reversal curve (FORC)

I cicli di isteresi magnetica sono da sempre usati per studi di caratterizzazione della mineralogia magnetica dal momento che possono fornire in poco tempo una grande quantità di parametri magnetici come *Mr*, *Ms*, *Hc* e *Hcr*. Questi parametri standard sono spesso i soli utilizzati per caratterizzare campioni naturali di roccia e sono rappresentativi delle proprietà di tutte le particelle presenti, dando quindi informazioni sulla composizione totale. Il Dayplot (Day et al., 1997), basato su *Mr/Ms* e *Hcr/Hc*, rappresenta lo strumento maggiormente impiegato per determinare lo stato dominii e la dimensione particellare di materiali contenenti titanomagnetite e magnetite, fornendo così indicazioni sulla genesi dei minerali. Sfortunatamente, le informazioni fornite dal Dayplot attraverso la discriminazione dei campi SD, PSD e MD, potrebbero dare adito ad ambiguità, in quanto vi sono molteplici casistiche in grado di restituire paragonabili valori di *Mr/Ms* e *Hcr/Hc*. Segue che all'interno di un campo possano ricadere associazioni mineralogiche che differiscono per stato dominii e dimensione delle particelle potenzialmente rappresentative di differenti contesti deposizionali (Tauxe, 1993; Tarduno, 1994; Roberts et al., 1995a; Lehman et al., 1996; Stoner et al., 1996). Al fine di giungere ad una solida interpretazione dei dati paleomagnetici ottenuti dalla smagnetizzazione termica della NRM, sono stati quindi effettuati ulteriori esperimenti, sempre tramite VSM, per ottenere i diagrammi FORC (*first order reversal curve*) relativamente a due campioni rappresentativi dei depositi indagati. I diagrammi della distribuzione FORC sono utili strumenti, complementari a quelli sopra citati, in grado di fornire informazioni più dettagliate sullo stato dominii delle particelle e di riconoscere il contributo di eventuali campi di interazione magnetostatica tra di esse.

La costruzione di un diagramma FORC si basa una serie di cicli di isteresi parziali conosciute come *first order reversal curves* o FORCs (Mayergoyz, 1986). La misurazione di una FORC ha inizio con la saturazione di un campione applicando un alto campo magnetico positivo. Questo campo viene poi diminuito fino a raggiungere un campo inverso H_a . La FORC è quindi definita dalla curva di magnetizzazione che si ottiene incrementando il campo magnetico dal valore di H_a fino alla saturazione. Questo processo viene ripetuto per differenti valori di H_a così da ottenere una serie di FORC, fornendo una sorta di “mappatura” interna del normale ciclo di isteresi.

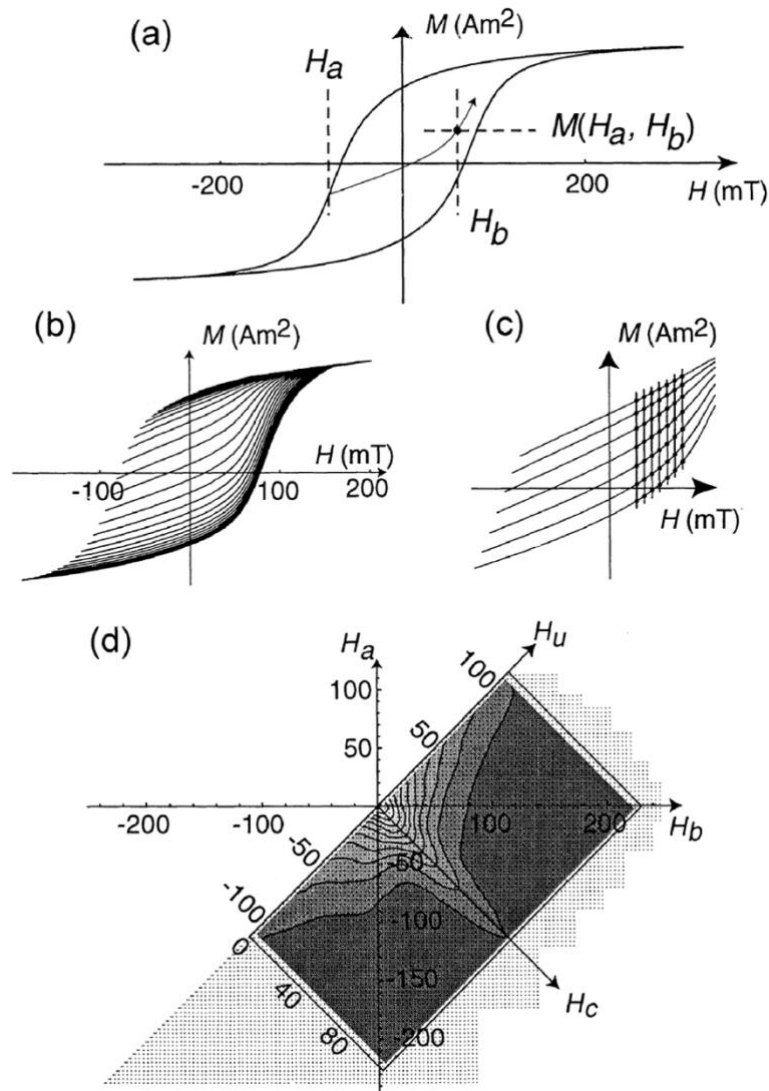


Figura 70 – Costruzione di un diagramma FORC. a) Esempio di un ciclo di isteresi maggiore in cui H_a indica il campo magnetico negativo da cui ha inizio una singola FORC. $M(H_a, H_b)$ indica la magnetizzazione sulla curva corrispondente ad un qualsiasi campo H_b . b) Esempio di 33 FORC relative ad un floppy disk. c) Ingrandimento della figura b che mostra una serie di 7 FORC costituente una griglia 7×7 ($SF=3$) in cui i punti equidistanti hanno coordinate $\{H_a, H_b\}$. d) Espediente grafico mostrante la conversione delle coordinate $\{H_a, H_b\}$ in $\{H_u, H_c\}$. Modificato da Roberts et al., 2000.

La magnetizzazione corrispondente al campo H_b sulla curva FORC è indicata da $M(H_a, H_b)$ dove $H_b \geq H_a$. I dati ricavati da esperimenti consecutivi consentono di determinare la distribuzione FORC definita dalla derivata seconda:

$$\rho(H_a, H_b) = - [\partial^2 M(H_a, H_b) / \partial H_a \partial H]$$

dove $\rho(H_a, H_b)$ è ben definito per $H_b > H_a$.

Per plottare la distribuzione FORC viene solitamente effettuata una conversione delle coordinate trasformando $\{H_a\}$ e $\{H_b\}$ in $\{H_u = (H_a + H_b)/2\}$ e $\{H_c = (H_a - H_b)/2\}$. Essendo H_b sempre maggiore di H_a segue che H_c è sempre maggiore di zero. Per misurare una serie di FORC il campo magnetico viene incrementato sempre dello stesso valore, pertanto nel sistema di coordinate $\{H_a, H_b\}$, i dati (punti) risultano distribuiti su una griglia equidistante. Ad ogni punto “P” della serie di

FORC corrisponde quindi una serie di curve che vanno a costituire una griglia la cui dimensione dipende dal grado di risoluzione desiderato. Il numero di punti sulla griglia è uguale a $(2SF+1)^2$, dove SF (*smoothing factor*) rappresenta il fattore di smorzamento, il quale varia da 2 a 7. I più alti valori di SF vengono utilizzati per campioni aventi un basso rapporto segnale/rumore. Per un SF uguale a 3 sarà così ottenuta una griglia 7 x 7. La magnetizzazione corrispondente ai punti su questa griglia viene interpolata con una superficie polinomiale dalla forma:

$$a_1 + a_2Ha + a_3Ha^2 + a_4Hb + a_5Hb^2 + a_6HaHb$$

dove - a_6 rappresenta $\rho(Ha, Hb)$ al punto P. La costruzione del diagramma FORC viene conseguita valutando $\rho(Ha, Hb)$ ad ogni punto P della griglia interna al ciclo di isteresi, da cui ne deriva la distribuzione delle coercitività rappresentata da un grafico a contorni in cui H_c e H_u rappresentano rispettivamente l'asse x e y.

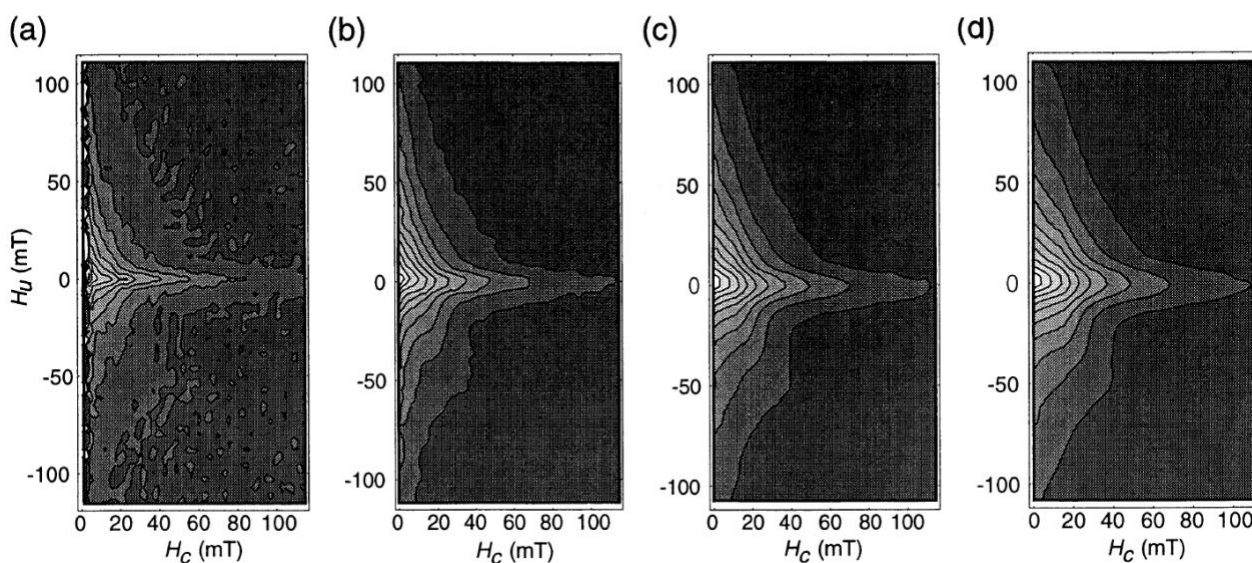


Figura 71 – Gli effetti del fattore di smorzamento (SF) sui diagrammi FORC. Da Roberts et al., 2000.

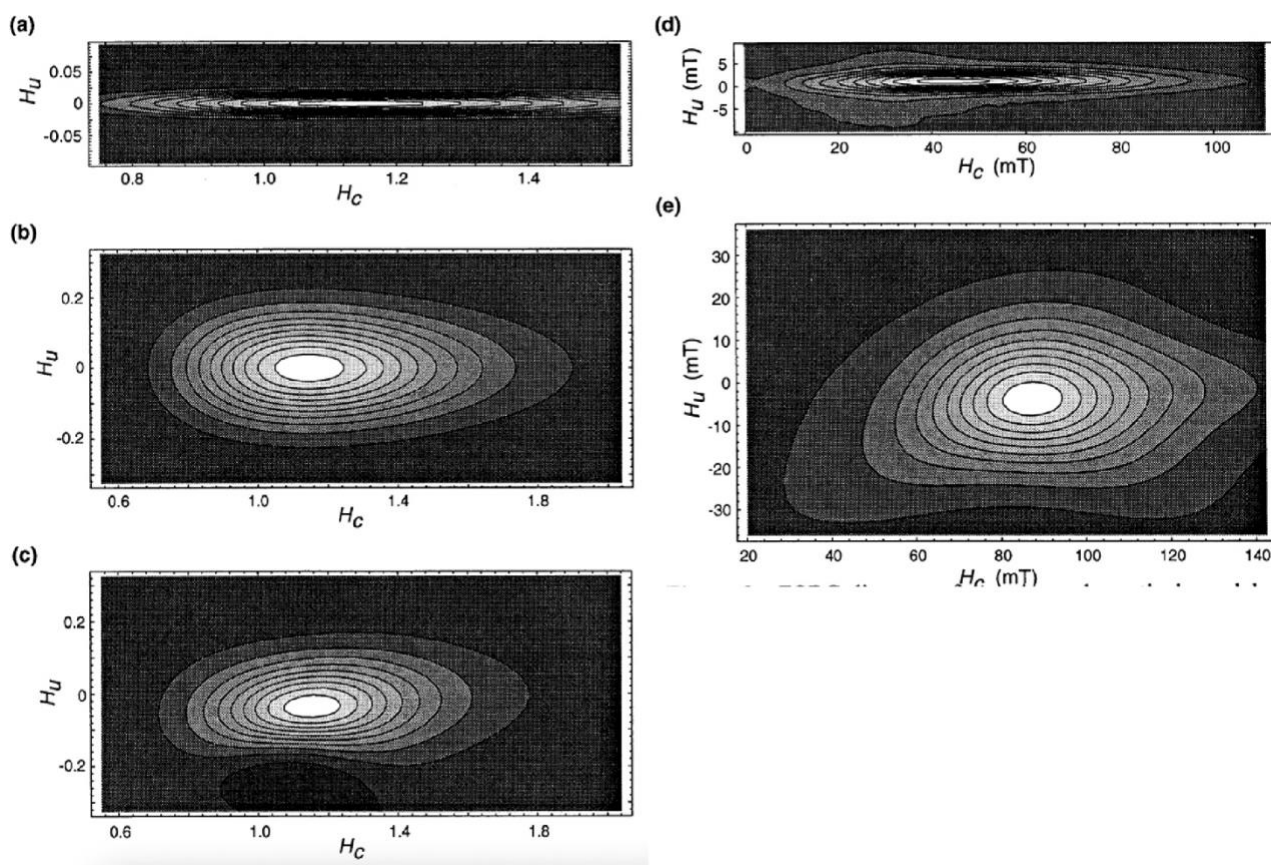


Figura 72 – a) diagramma FORC teorico per particelle SD non interagenti con normale distribuzione logaritmica della dimensione dei grani. b) Diagramma FORC teorico dato da particelle SD che mostra un campo di interazione locale assunto costante per una singola particella, ma che varia randomicamente tra di esse. c) Diagramma FORC teorico relativo alla stessa associazione di particelle di (b), ma con l'aggiunta di un campo di interazione principale positivo. d) Diagramma FORC di un campione naturale di tufo della Yucca Mountain avente una distribuzione molto simile ad (a) con pochissima dispersione verticale. e) Diagramma FORC di un floppy disk (vedi Fig. 1b) che mostra una distribuzione centrata leggermente al di sotto di $H_u=0$ e una pendenza positiva dei contorni, indice della presenza di campo di interazione principale. Modificato da Roberts et al., 2000.

Interpretazione dati di sottosuolo

Sono stati interpretati i dati di sottosuolo relativi all'*offshore* del bacino Adriatico resi pubblici dal Ministero dello Sviluppo Economico Italiano (MISE, Ministero dello Sviluppo Economico) attraverso il progetto “*Visibility of petroleum Exploration Data in Italy*” (ViDEPI, Visibilità dei dati afferenti all'attività di esplorazione petrolifera in Italia). In particolare, sono stati considerati 2 sondaggi esplorativi (Gargano Mare 001, Sparviero 001) e 4 linee sismiche (B-443, M-13, D-44, F76-04) alle quali va aggiunta la linea sismica ADS-02 pubblicata da Argnani et al. (2012) e la sezione geologica 4 pubblicata da Shërbimi Gjeologjik Shqiptar (2009).

Criteri per il riconoscimento delle unità della MSC nei log geofisici

La distinzione tra unità evaporitiche e depositi di natura terrigena (silicoclastici ed emipelagici) è possibile anche attraverso l'interpretazione di log geofisici. Le evaporiti sono infatti contraddistinte da alti valori nei log di resistività (RES) e bassi valori nei log sonici (Δt) e di gamma-ray (GR). Le principali caratteristiche delle unità Messiniane consentono di distinguerne 3 gruppi principali sulla base di differenti valori e pattern verticale dei parametri geofisici sopra citati (da Manzi et al., 2020).

1) Depositi privi di evaporiti

Questi intervalli sono prevalentemente costituiti da depositi pelitici o marnosi in cui sono presenti sottili livelli di arenarie o carbonati. Questi depositi sono comunemente caratterizzati da resistività molto bassa ($<10 \Omega\text{m}$), raggi gamma relativamente alti (50-100 unità API) e Δt compresa tra 60 e 200 s/ft. L'andamento dei log geofisici ha comunemente un pattern monotono in cui si registrano picchi locali in corrispondenza di sottili strati di sabbia o carbonato.

2) Evaporiti solfatiche prevalenti

Gli intervalli ricchi di gesso sono caratterizzati da alta resistività (200-600 Ωm), bassi valori di gamma-ray (0-10 unità API) e Δt (45-50 s/ft). Tra questi in base al loro pattern geofisico è possibile distinguere due tipologie diverse di depositi:

2a) Gessi Primari Inferiori (PLG): caratterizzati dal tipico pattern “*blocky*”, un andamento tendenzialmente monotono, interrotto ciclicamente da deboli picchi a bassa resistività e alta gamma ray, che riproduce così lo stacking pattern tipico delle successioni PLG affioranti, in cui comunemente i cicli evaporitici risultano separati da sottili orizzonti pelitici. Attraverso questo pattern è quindi possibile riconoscere e contare i cicli PLG riuscendo ad effettuare correlazioni stratigrafiche (Lugli et al., 2010).

2b) Gessi Inferiori Risedimentati (RLG): diversamente dai depositi precedenti questi depositi sono caratterizzati da un pattern “*spiky*” caratterizzato da sottili ed irregolari alternanze di picchi ad alta resistività/basso gamma-ray (gesso) e picchi a bassa resistività/alto gamma-ray (peliti). Questa caratteristica è prevalentemente dovuta al fatto rispetto ai gessi primari (PLG), quelli clastici sono costituiti da livelli evaporitici più sottili separati da intervalli pelitici più spessi o addirittura prevalenti.

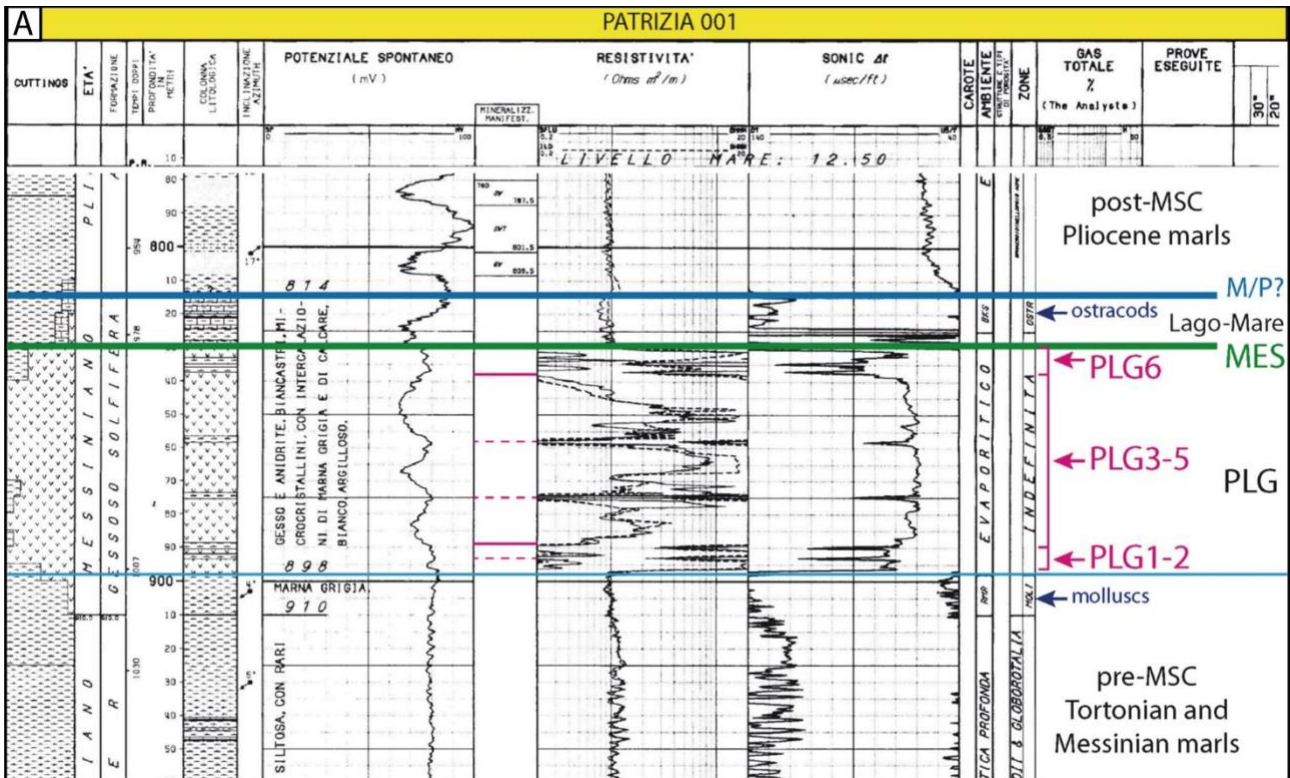
3) Salgemma (*alite*) prevalente

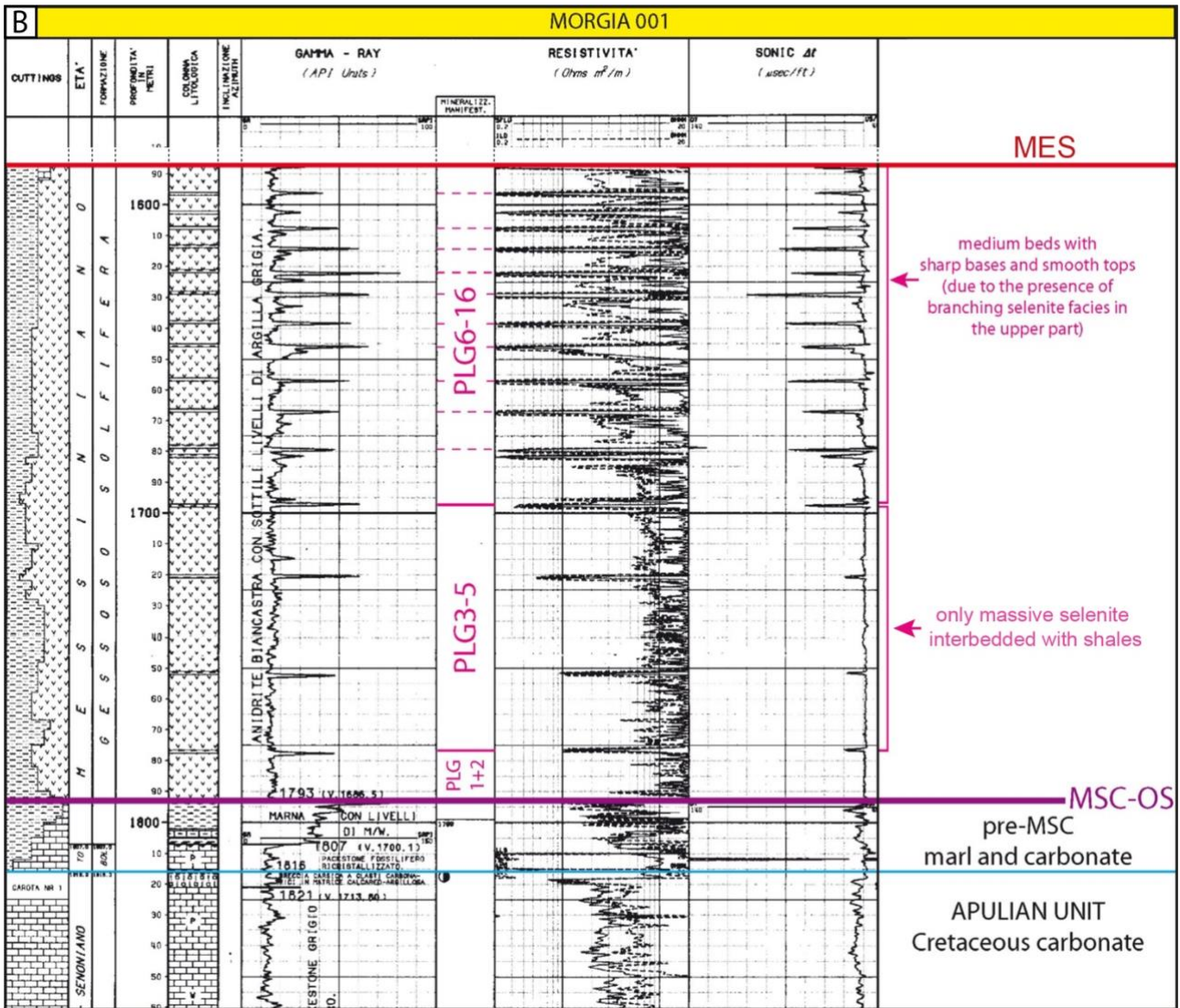
Intervalli caratterizzati da resistività molto elevata ($\sim 10000 \Omega\text{m}$) e bassi valori di gamma-ray (0-10 unità API). Una successione costituita da un'alternanza di peliti, gesso e salgemma produce un pattern di resistività solitamente di tipo “*spiky*”, in cui il salgemma è rappresentato dal picco massimo, mentre un intervallo di alite massiva risulta in un pattern monotono ad alta resistività in cui non sono presenti picchi “negativi”.

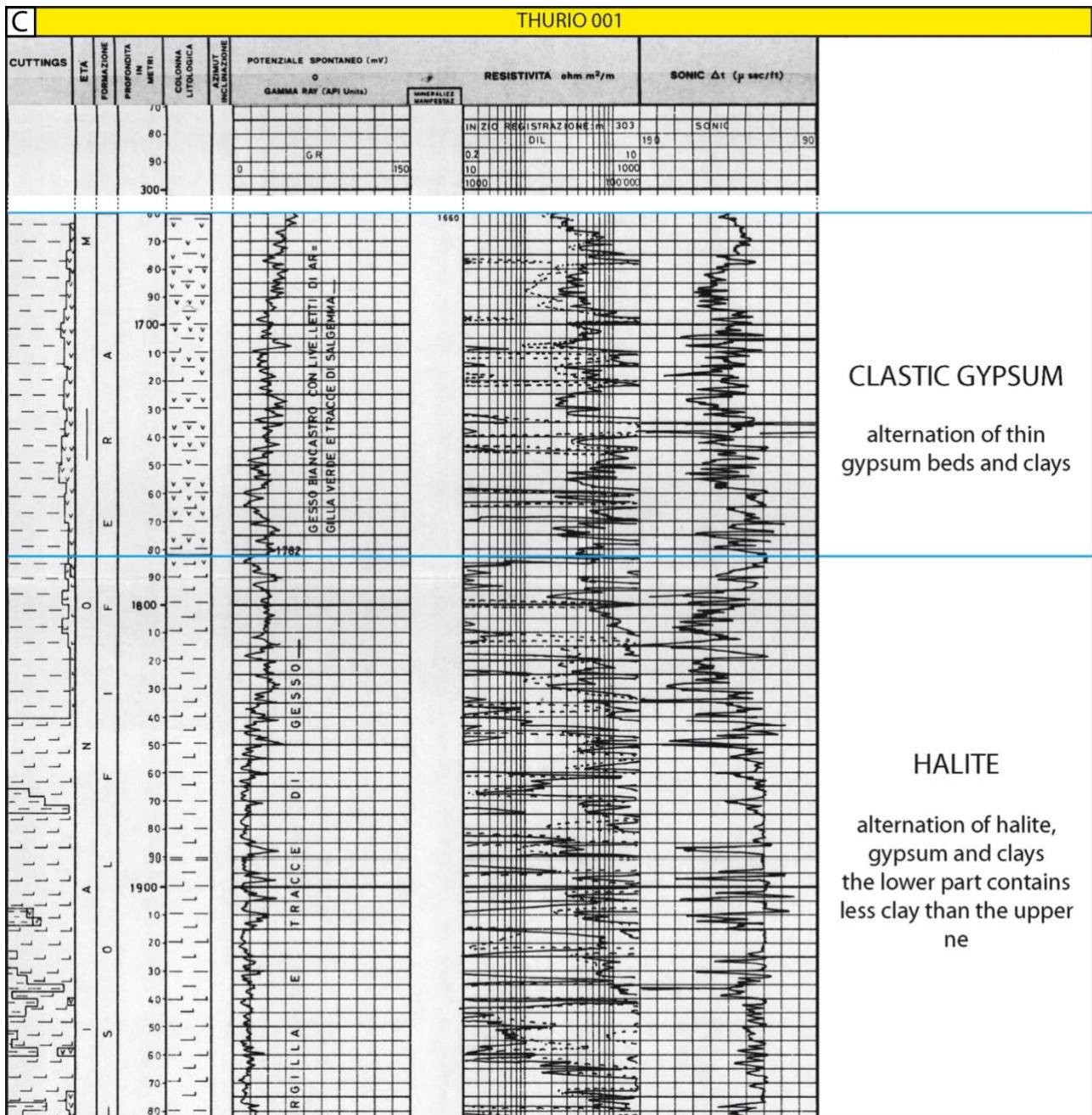
Tabella 4 – Tabella riassuntiva dei parametri caratteristici delle unità associate alla MSC relativi ai log geofisici (da Manzi et al., 2020; file supplementari).

lithology	litostratigraphic units reported in the original log	MSC units (stage)	thickness	log pattern	fossils*	GR	RES	Sonic- Δt
			[m]			[API units]	[$\Omega.m$]	[$\mu s/ft$]
late Tortonian-Messinian pre-MSC units								
clay or clay-marl alternations	Schlier, Gallare	pre-MSC	40-100	linear to spiky	f, cn, m	50-100	0,5-10	60-200
shelf fossiliferous carbonates	Bolognano, Calcare organogeno	pre-MSC	0-80	spiky	f, m	40-50	20-50	45-90
MSC stage 1								
primary selenite	Gessoso-solfifera	PLG (1)	100-250	blocky	absent	0-10	400-1000	45-50
limestone	Gessoso-solfifera	PLG (1)	1-10	spiky	absent	40-50	20-50	45-90
MSC stage 2								
clastic gypsum	Gessoso-solfifera	RLG (2)	10-20	finely spiky	absent	0-10	200-600	45-50
halite	Gessoso-solfifera	RLG (2)	50-200	spiky	absent	0-10	>10000	60-75
K-salts	Gessoso-solfifera	RLG (2)	10-15	spiky	absent	100-200	>10000	60-75
MSC stage 3								
clay, clay with thin sandstones	Colombacci, San Donato, Fusignano	LM (2,3)	50-1000	linear to spiky	LM	50-100	0,5-10	60-200
post-MSC Pliocene units								
clay	Argille del Santerno, Argille azzurre, Porto Corsini, Porto Garibaldi	post-MSC	50-1000	linear to spiky	f, cn	50-100	0,5-10	60-200
*f, foraminifers; cn, calcareous nannofossils; m, macrofossils (mollusk, corals, bryozoa) LM, Lago-mare faunal association (mollusk, ostracods, dyncocists);								

Tabella 5 – Esempi di log geofisici caratteristici che intercettano le unità geologiche relative alla MSC (modificato Manzi et al., 2020). A) Successione PLG incompleta (PLG1-PLG6) dal caratteristico pattern “blocky” preceduta da depositi tortoniano-messiniani pre-evaporitici e seguita da depositi Lago-Mare e pliocenici. B) Successione PLG completa in cui il pattern “blocky” consente di identificare i 16 cicli dell’unità. C) Log geofisico che mostra il tipico pattern “spiky” delle unità evaporitiche clastiche: la parte superiore mostra sottili intercalazioni gesso-pelitiche, mentre la parte inferiore mostra un minore contenuto pelitico e picchi di resistività più elevati associabili a livelli di sale.







Studio delle inclusioni fluide

Analisi microtermometrica delle inclusioni fluide

Un totale di 55 frammenti di dimensione millimetrica sono stati ottenuti aprendo i cristalli di gesso lungo la sfaldatura perfetta 010 utilizzando una lametta da rasoio. Le analisi microtermometriche sono state condotte su un totale di 593 inclusioni fluide (IF) per misurare la temperatura finale di fusione del ghiaccio (*last ice melting* – $T_{m(ice)}$) delle inclusioni fluide primarie che definiscono le bande di accrescimento laterali (perpendicolari ai piani 010 e sub-parallele al piano di geminazione 100) e quelle che seguono le superfici dell'angolo rientrante dei cristalli geminati. Il metodo analitico impiegato negli studi precedenti (Attia, 2004; Natalicchio et al., 2014; Evans et al., 2015; Costanzo et al., 2019) prevede un singolo ciclo di stress termico che ricopre il range di temperatura da -90 a +30 °C ad una velocità di 30 °C/min (Attia et al., 1995). Questo stress ha lo scopo di imprimere una

deformazione meccanica all'inclusione al fine di nucleare al suo interno una bolla di vapore la cui presenza è indispensabile per effettuare misure microtermometriche, dal momento che senza di essa non è possibile osservare i cambiamenti di fase (Roedder, 1984). Il problema di questo metodo sta nell'esigua percentuale di inclusioni che, sul quantitativo totale considerato, alla fine del processo risultano misurabili avendo generato una fase gassosa. Per questo motivo la procedura è stata rivisitata cercando di massimizzare la deformazione meccanica impressa alle inclusioni in modo da aumentare la popolazione di inclusioni misurabili. Le inclusioni fluide sono infatti state sottoposte a ripetuti cicli di stress di intensità superiore definiti da un range di temperatura compreso tra -100 e +120 °C ricoperto ad una velocità (*rate*) di 50 °C/m per potenziare la deformazione meccanica necessaria alla nucleazione di una fase di vapore stabile. Il numero di cicli impiegati è variabile da campione a campione in funzione del risultato ottenuto in termini di rappresentatività (maggior numero possibile di inclusioni misurabili. Alcuni campioni hanno subito fino a 9 cicli di stress senza che si verificasse alcuna disidratazione del gesso, se non in rari casi limitatamente ai bordi del cristallo, scongiurando qualsiasi eventuale problematica di acquisizione della $T_{m_{ice}}$. La misura della $T_{m_{ice}}$ è stata ripetuta 2 volte sulla singola inclusione per verificarne la riproducibilità che si attesta ad un valore massimo di 0,2 °C. La $T_{m_{ice}}$ è stata quindi utilizzata per calcolare un valore di salinità totale espresso in peso percentuale di NaCl equivalenti (wt% NaCl *equivalent*) attraverso la formula riportata da Bodnar, 1993:

$$\text{Wt. \% salinity} = 0.00 + (1.78 \times \theta) - (0.0442 \times \theta^2) + (0.000557 \times \theta^3).$$

dove “ θ ” rappresenta l'FPD (freezing point depression), ovvero il negativo della $T_{m_{ice}}$ (se $T_{m_{ice}}$ è uguale a -10 °C, allora FPD sarà uguale a 10).

Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente con ablazione laser (Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry – LA-ICP-MS)

Le analisi LA-ICP-MS sulle inclusioni fluide dei gessi messiniani sono state eseguite presso l'Università di Binghamton utilizzando un sistema di ablazione laser NWR 193 ArF (ESL, Bozeman MT) accoppiato con lo spettrometro di massa a quadrupolo Agilent 7900. Lo studio è stato volto a determinare le concentrazioni di Na, K, Mg, Cl, Li, B e Rb utilizzando l'approccio metodologico di Weldeghebriel et al. (2020) impiegato sulle inclusioni fluide in cristalli di sale. Le impostazioni del laser e la procedura di ablazione hanno subito leggere modifiche per adeguarsi al differente materiale analizzato.

Per prima cosa il sistema laser è stato tarato attraverso una scansione dello standard di vetro NIST SRM 610 per stabilizzare le condizioni del plasma e ottimizzare i livelli di produzione di ossido. Il livello di ossido (< 0,5%) nel sistema era sempre al di sotto del valore raccomandato di < 0,7%. Il vetro NIST SRM 610 contiene una concentrazione uguale di U e Th, entrambi con tassi di ionizzazione simili; pertanto, un rapporto U/Th ≈ 1 indica una robusta efficienza di ionizzazione del plasma. I rapporti U/Th sono stati misurati costantemente $\sim 0,99$ (≈ 1).

I frammenti di gesso, ottenuti per separazione dei piani di sfaldatura, sono stati caricati su supporti di vetro di dimensione adeguata all'interno della camera di ablazione laser. Per questo studio sono state scelte le inclusioni più superficiali, ovvero quelle poste ad una distanza inferiore a 50 μm dalla superficie del cristallo. Questo perché inclusioni ad una maggiore distanza (più profonde) avrebbero richiesto un'energia più elevata del raggio laser provocando l'espulsione del fluido lungo fratture e

piani di sfaldatura prima che il laser potesse raggiungere l'inclusione. L'espulsione del fluido è stata evitata, o ridotta al minimo, facendo funzionare il sistema in modalità manuale in modo da poter regolare l'energia del laser, la dimensione del raggio e la frequenza di ripetizione dell'impulso a livelli ottimali per le inclusioni fluide nel gesso. L'energia del laser è variata dal 10 al 40% e il diametro del raggio è stato regolato per corrispondere alla dimensione dell'inclusione (10-70 μm). La frequenza di ripetizione degli impulsi è stata mantenuta costante a 10 Hz. Le inclusioni fluide più profonde di 20 μm sono state ablate tramite perforazione graduale partendo da una dimensione del raggio di 10 μm , successivamente incrementata a step di 10 μm fino al raggiungimento del diametro dell'inclusione con completo rilascio del fluido. Le inclusioni più superficiali (<20 μm) sono state ablate utilizzando una dimensione del raggio costante corrispondente alla dimensione dell'inclusione e un'energia del laser sempre compresa tra 10 e 40%-

Per ogni sessione di analisi sono stati misurati, prima e dopo, gli standard di vetro NIST SRM 610 e SCAP-17 (scapolite) per compensare la deriva strumentale e convertire l'intensità del segnale (*counts per second* – cps) in rapporti di concentrazione. Gli standard SCAP-17 (Seo et al., 2011) e SRM 610 (Pearce et al., 1997) sono stati analizzati quattro volte ciascuno in modalità drill, due volte all'inizio della sessione analitica LA-ICP-MS e due volte al termine, utilizzando rispettivamente una dimensione del raggio fissa di 40 e 60 μm ed una velocità di ripetizione dell'impulso di 15 e 18 Hz, in entrambi i casi utilizzando un'energia del raggio del 60%. SCAP-17 è selezionato qui come materiale di riferimento primario perché il Cl (28,900 \pm 1,960) è stato ben caratterizzato da EPMA (*electron-probe micro-analysis*; Seo et al., 2011) e le concentrazioni di Na, K, Mg, Li, B e Rb sono state ulteriormente quantificate sia tramite EPMA che LA-ICP-MS presso la Binghamton University.

Poiché il volume del fluido ablatato all'interno di un'inclusione è sconosciuto, è stato utilizzato il valore di salinità totale (wt% NaCl *equivalent*) precedentemente calcolato (vedi metodi microtermometrici) per i rapporti ricavati con lo spettrometro in concentrazioni assolute. Per ogni inclusione è stata calcolata una concentrazione assoluta di Na, Cl, K, Mg, Li, B e Rb. La misurazione delle inclusioni fluide e dello standard SCAP-17 è stata elaborata utilizzando l'integrazione del segnale per il software (SILLS) del sistema laser di laboratorio (Guillong et al., 2008).

Le concentrazioni assolute sono state ottenute tramite equazione di bilanciamento di massa:

$$NaCl\ equiv. = [NaCl] + A \times \sum [XiClni]$$

Dove “NaCl equiv” è la salinità totale ricavata dalle analisi microtermometriche ed espressa in peso percentuale di NaCl equivalenti (wt% NaCl equiv.), “A” è il fattore peso e $\sum [XiClni]$ rappresenta la somma delle concentrazioni degli altri cloruri. Il fattore “A” è stato calcolato basandosi su dati pubblicati relativi alla composizione chimica dell'acqua messiniana ricavata da analisi su inclusioni fluide del sale messiniano (Brennan et al., 2013).

La concentrazione del cloro è stata ulteriormente corretta attraverso l'equazione di bilanciamento di carica (*charge-balance*; CB):

$$CB = [Cl] + [Na] + [2Mg] - [Cl] - [2\Delta SO_4]$$

Dove “[2 Δ SO₄”] è stato anch'esso calcolato basandosi sui dati pubblicati da Brennan et al. (2013) sul chimismo dell'acqua messiniana. Calcolato il bilanciamento di carica, la concentrazione del cloro è stata corretta con la seguente formula:

$$[Cl\ corretto] = [Cl] + CB$$

Procedura di ablazione

La procedura impiegata da Weldeghebiel et al. (2020) è basata sulla solida metodologia impiegata sul quarzo (Allan et al., 2005; Günther et al., 1998; Heinrich et al., 2003; Pettke, 2008), ma con impostazioni laser modificate per minimizzare la fratturazione e massimizzare il rilascio del fluido intrappolato nelle inclusioni. Per questo studio sono stati apportati, come anticipato, ulteriori accorgimenti, in quanto il gesso rappresenta un materiale strutturalmente ancora più debole dell'alite. Attraverso l'impiego di telecamere grandangolari ad alto ingrandimento è stata misurata la dimensione delle inclusioni e la loro distanza dalla superficie del campione. A seconda di questi parametri, l'inclusione è stata soggetta ad un'ablazione diretta o ad una perforazione graduale controllata per estrarre il fluido senza causare la rottura dell'inclusione (Günther et al., 1998; Pettke, 2008). Per prima cosa è stato misurato a laser spento il segnale di *background* dato dall'He. Una volta acceso il laser, ha avuto inizio la perforazione del cristallo con un diametro del fascio di 10 μm , seguita da successivi incrementi a step di 10 μm fino ad equiparare il diametro dell'inclusione analizzata. Il completamento dell'analisi di una singola inclusione è indicato dal decremento dell'intensità del segnale fino ai valori di background. Durante le analisi, è stata impiegata un'energia del raggio variabile tra il 20 e il 50 %, in base alla distanza delle inclusioni dalla superficie. Per ogni inclusione si è cercato di ridurre al minimo l'energia impiegata per impedire la loro esplosione, specialmente per quanto riguarda le inclusioni molto superficiali. A differenza dell'alite, in cui è possibile spingersi a misurare inclusioni fino a 150 μm di profondità, nel gesso è fondamentale mantenersi molto al di sotto di questo valore. Il gesso infatti è un minerale idrato che già a basse temperature manifesta la tipica transizione ad anidrite, che causa rottura del reticolo cristallino. È stato quindi necessario misurare inclusioni molto superficiali, a non più di 50 μm dalla superficie del cristallo, affinché il calore sprigionato dal laser non compromettesse l'analisi.

Bibliografia

- Attia, O.E., Lowenstein, T.K., Wali, A.M.A., 1995. Middle Miocene gypsum, Gulf of Suez: marine or nonmarine?. *Journal of Sedimentary. Research*, v. 65A, p. 614–626.
- Attia, O.E., El Khoriby E., Aref M. A., 2004. Sedimentology and fluid inclusions criteria of the Upper Miocene (Messinian?) gypsum deposits in the Mediterranean coast of Egypt. *Sedimentology of Egypt*, v. 12, p. 23–39.
- Costanzo, A., Cipriani, M., Feely, M., Cianfione, G., Dominici, R., 2019. Messinian twinned selenite from the Catanzaro Trough, Calabria, Southern Italy: field, petrographic and fluid inclusion perspectives. *Carbonates and Evaporites*, v. 34, p. 743–756.
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. In.* 13 (4), 260e267, doi:10.1016/0031-9201(77)90108-X
- Dunlop, D. J., 2002. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc): 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J. Geophys. Res.*, 107(B3), 2056, doi:10.1029/2001JB000486.
- Evans, N. P., Turchyn, A. V., Gázquez, F., Bontognali, T., R, R., Chapman, H. J., & Hodell, D. A., 2015. Coupled measurements of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of hydration water and salinity of fluid inclusions in gypsum from the Messinian Yesares Member, Sorbas Basin (SE Spain). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 430, p. 499–510, doi:10.1016/j.epsl.2015.07.071.
- Guillong, M., Meier, D.L., Allan, M.M., Heinrich, C.A., Yardley, B.W., 2008. SILLS: a MATLAB-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions. *Mineral. Assoc. Can. Short Course Series* 40, 328–333.
- Kruiver, P., Passier, H., 2001. Coercivity analysis of magnetic phases in sapropel S1 related to variations in redox conditions, including an investigation of the S-ratio. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2., doi:10.1029/2001GC000181.
- Lehman, B., Laj, C.E., Kissel, C., Mazaud, A., Paterne, M., Labeyrie, L.D., 1996. Age model of sediment core SU92-18. PANGAEA, doi:10.1594/PANGAEA.51899.
- Mayergoyz, I., 1986. Mathematical Models of Hysteresis. *Magnetics, IEEE Transactions on*. 22. 603 - 608.
- McArthur, J.M., 1994. Recent trends in strontium isotope stratigraphy, *Terra Nova*, 6, 331 – 358.
- 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.
- Natalicchio, M., Dela Pierre, F., Lugli, S., Lowenstein, T.K., Feiner, S.J., Ferrando, S., Manzi, V., Roveri, M., and Clari, P., 2014. Did Late Miocene (Messinian) gypsum precipitate from evaporated marine brines? Insights from the Piedmont Basin (Italy). *Geology*, v. 42, p. 179–182, doi:10.1130/G34986.1.
- Pearce, N., Perkins, W., Westgate, J., Gorton, M.P., Jackson, S., Neal, C., Chenery, S., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM

- 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter. The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 21. 157-161.
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, v. 12, p. 291-304.
- Seo, J.H., Guillong, M., Aerts, M., Zajacz, Z., Heinrich, C.A., 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS. *Chem. Geol.* 284, 35–44., doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.003.
- Stoner, J. S., Channell, J. E. T., and Hillaire-Marcel, C., 1996. The magnetic signature of rapidly deposited detrital layers from the Deep Labrador Sea: Relationship to North Atlantic Heinrich layers, *Paleoceanography*, 11(3), 309– 325, doi:10.1029/96PA00583.
- Tarduno, J .A., 1994. Temporal trends of magnetic dissolution in the pelagic realm: Gauging paleoproductivity? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 123, 39-48.
- Tauxe, L., 1993. Sedimentary records of relative paleointensity of the geomagnetic field: Theory and practice, *Rev. Geophys.*, 31(3), 319– 354, doi:10.1029/93RG01771.
- Turco, E., Cascella, A., Gennari, R., Hilgen, F.J., Iaccarino, S.M., Sagnotti, L., 2011. Integrated stratigraphy of the La Vedova section (Conero Riviera, Italy) and implications for the Burdigaglian/Langhian boundary. *Stratigraphy* 8 (2–3), 89–110.
- Zijderveld, J. D. A., 1967. A.C. demagnetization of rocks: analysis of results. *Methods in Paleomagnetism*, Chapman and Hall.

Appendice B – Grafici e tabelle

Geochimica isotopica dello Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Tabella 6 - Elenco di tutti i campioni di cui è stato determinato il rapporto isotopico dello Sr.

Campione	Unità	Sezione	Descrizione	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2se
M20-10	pre-MSC	Rubjeke (Preze)	selenite massiva	0,708952	0,000014
PR21-5	RLG	Porto Romano	noduli di gesso diagenetico	0,708928	0,000014
PR-21-4	RLG	Porto Romano	noduli di gesso diagenetico	0,708935	0,000014
D21-CR6B	p-ev2	Currilla (Durazzo)	<i>Melanopsis narzolina</i>	0,708777	0,000006
D21-CR11	p-ev2	Currilla (Durazzo)	<i>Melanopsis narzolina</i>	0,708909	0,000006
D21-CR12	p-ev2	Currilla (Durazzo)	<i>Melanoides curvicosta</i>	0,708786	0,000006
D21-CR6A	p-ev2	Currilla (Durazzo)	<i>Pontalmyra bollenensis?</i>	0,708805	0,000006
V21-3	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite bandata	0,708950	0,000006
V21-4	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite <i>branching</i>	0,708947	0,000006
V21-5A	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite bandata	0,708940	0,000006
V21-5B	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite bandata (<i>coarse</i>)	0,708928	0,000006
V21-6	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite massiva	0,708931	0,000006
K21-V	PLG	Kavaje (S3)	selenite massiva	0,708965	0,000006
K21-STR5	Pliocene	Kavaje (S5)	ostreidi	0,709023	0,000014
K20-22A	PLG	Kavaje (S3)	lapis specularis	0,708940	0,000014
K20-22B	PLG	Kavaje (S3)	lapis specularis trasformato in anidrite	0,708937	0,000014
K21-P1	RLG	Kavaje (S3)	gessorudite trasformata in anidrite	0,708951	0,000014
K21-Zi6A	RLG	Kavaje (S1)	selenite <i>displacive</i>	0,708960	0,000014
K21-Zi6B	RLG	Kavaje (S1)	selenite <i>displacive</i> trasformata in anidrite	0,708967	0,000014

Sezioni sottili

Tabella 7 – Elenco di tutti i campioni di cui è stata realizzata la sezione sottile.

Campione	Unità	Sezione	Litologia
D22-3	p-ev2	Currilla (Durazzo)	arenaria cementata (orizzonte lenticolare)
D22-6	p-ev2	Currilla (Durazzo)	arenaria
D21-CR11	p-ev2	Currilla (Durazzo)	Gasteropodi e lamellibranchi di ambiente ipoalino (<i>Melanopsis narzolina</i> , <i>Melanoides curvicosta</i> , <i>Pontalmyra?</i>)
D21-CR12	p-ev2	Currilla (Durazzo)	Gasteropodi di ambiente ipoalino (<i>Melanopsis narzolina</i> , <i>Melanoides curvicosta</i>)
D21-CR6	p-ev2	Currilla (Durazzo)	Gasteropodi di ambiente ipoalino (<i>Melanopsis narzolina</i> , <i>Melanoides curvicosta</i>)
D22-7	p-ev2	Currilla (Durazzo)	arenaria cementata nel conglomerato
D19-4	RLG	Currilla (Durazzo)	gessarenite con clasti carbonatici
D21-18a	RLG	Currilla (Durazzo)	sottili intercalazioni gessoareniti/peliti con noduli di gesso diagenetico

D21-18b	RLG	Currilla (Durazzo)	sottili intercalazioni gessoareniti/peliti con noduli di gesso diagenetico
V19-4	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite bandata
V19-5	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite branching
V20-6	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite with red surface
V20-7	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	banded selenite on road into the quarry
V20-7	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	banded selenite on road into the quarry
V21-3	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite bandata
V21-4	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite branching
V21-5	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite bandata (<i>coarse</i>)
V21-6	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite massiva
V21-7	PLG	Guri I Cifutit (Valona)	selenite massiva
V20-17	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	carbonato silicoclastico
V20-21	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	carbonato con coralli e frustoli vegetali
V20-23	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	limestone at the base of last sandstone layer
K19-3A	PLG	Kavaje (S3)	selenite massiva
K19-3B	PLG	Kavaje (S3)	anidrite
K19-3C	PLG	Kavaje (S3)	gessorudite con clasti carbonatici
K21-P1	RLG	Kavaje (S3)	anidrite con lenti pelitiche
K20-22	PLG	Kavaje (S3bis)	lapis specularis con anidrite
K20-23	PLG	Kavaje (S3)	selenite massiva
K20-25	PLG	Kavaje (S3)	selenite massiva
K21-Zi1	RLG	Kavaje (S1)	gessorudite
K21-STR3	Pliocene	Kavaje (S5)	conglomerato
K21-STR4A	Pliocene	Kavaje (S5)	nodulo algale
V19-X	PLG	Kuzum Baba (Valona)	selenite massiva
V19-2	PLG	Panaja (Valona)	selenite massiva
PR21-5	RLG	Porto Romano	anidrite
PR21-5	RLG	Porto Romano	anidrite
PR22-3	RLG	Porto Romano	gesso diagenetico con argilla
M20-04	pre-MSC	Rubjekë (Preze)	biocalcarenite

Biostratigrafia

Tabella 8 – Elenco di tutti i campioni su cui sono state condotte analisi biostratigrafiche qualitative e semi-quantitative.

Campione	Unità	Sezione	Litologia
V20-10	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-11	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-12	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-13	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-14	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-15	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-16	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-18	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-19	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
V20-20	Pliocene	Guri I Cifutit (Valona)	pelite bluastra
D21-1	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite sabbiosa
D21-2	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	arenaria siltosa
D21-3	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite
D21-4a	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite
D21-4b	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite sabbiosa
D21-5	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite laminata
D21-6	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite laminata
D21-7	Pliocene	Currilla (costa Durazzo)	pelite bluastra
D21-9	pre-MSC	Currilla (costa Durazzo)	pelite bluastra
D21-13	pre-MSC	Currilla (costa Durazzo)	pelite
D21-15a	pre-MSC	Currilla (costa Durazzo)	pelite con gesso diagenetico
D21-19	Pliocene	Currilla (costa Durazzo)	pelite bluastra
D21-20	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite bruno chiaro
D21-21	p-ev1	Currilla (costa Durazzo)	pelite sabbiosa
D21-CR2	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite sabbiosa
D21-CR3	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite
D21-CR7	M/P?	Currilla (costa Durazzo)	pelite sabbiosa
D21-CR8	Pliocene	Currilla (costa Durazzo)	pelite bruno chiaro con macrofossili
D21-CR14	p-ev1	Currilla (costa Durazzo)	pelite sabbiosa
D22-8	p-ev2	Currilla (costa Durazzo)	pelite bruno chiaro con macrofossili
M20-5	pre-MSC	Rubjekë (Preze)	pelite sabbiosa con ostreidi
M20-6	pre-MSC	Rubjekë (Preze)	pelite marnosa
M20-7	pre-MSC	Rubjekë (Preze)	pelite marnosa con bande arancioni
M20-8	pre-MSC	Rubjekë (Preze)	pelite marnosa
M20-9	pre-MSC	Rubjekë (Preze)	pelite marnosa con bande arancioni
PR21-6	Pliocene	Porto Romano (costa Durazzo)	pelite bluastra
PR21-8	Pliocene	Porto Romano (costa Durazzo)	pelite
K21-B1	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scura
K21-B3	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scura
K21-B5	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scura

K21-B6B	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B6D	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B7	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B9	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B11	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B13	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B15	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B17	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B19	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B21	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B23	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B25	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B27	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B29	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B31	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B33	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B35	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B37	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B39	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B41	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B43	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B45	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro
K21-B47	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro laminata
K21-B49	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro laminata
K21-B51	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro laminata
K21-B53	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro laminata
K21-B55	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro laminata
K21-B57	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scuro laminata
K21-ME2	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna
K21-ME3	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna laminata
K21-ME4a	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna
K21-ME5	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite
K21-ME6	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite
K21-ME7	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna
K21-ME8	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna
K21-ME9	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna
K21-ME10	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite
K21-ME11a	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite sabbiosa laminata
K21-ME12	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna
K21-ME13	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna laminata
K21-ME14	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bruna laminata
K21-ME15	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite sabbiosa laminata
K21-ME16	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bluastro laminata
K21-ME17	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite bluastro
K21-ME18	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite
K21-ME19	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite

K21-ME20	pre-MSC	Kavaje (S3)	pelite grigio-scura
K21-PX	RLG	Kavaje (S3)	pelite grigio-scura
K21-STR1	Pliocene	Kavaje (S5)	pelite sabbiosa
K21-STR2	Pliocene	Kavaje (S5)	pelite sabbiosa

Tabella 9 – Analisi semi-quantitative dei campioni relativi agli ultimi 30 metri della Formazione di Mengaj presso la sezione S3 (Kavaje).

Sample K21-	Sequence (m)	P	B	N. acostaensis dx.	O. universa	unidentified planktonic	Bulimina group		Bolivina group		A. tepida + E. macellum
							B. aculeata	B. echinata	B. spathulata	B. dilatata/dentellata	
B57	29,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B55	28,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B53	27,5	0	7	0	0	0	0		0		7
B51	26,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B49	25,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B47	24,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B45	23,5	0	17	0	0	0	3		14		0
B43	22,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B41	21,5	0	7	0	0	0	3		1		3
B39	20,5	0	178	0	0	0	5		161	11	1
B37	19,5	0	7	0	0	0	1		0		5
B35	18,5	0	13	0	0	0	7		5		1
B33	17,5	0	143	0	0	0	11		130	13	0
B31	16,5	0		0	0	0	0		0		0
B29	15,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B27	14,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B25	13,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B23	12,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B21	11,5	0	0	0	0	0	0		0		0
B19	10,5	0	6	0	0	0	5		0		1
B17	9,5	0	15	0	0	0	14		0		1
B15	8,5	0	105	0	0	0	99	5	0		1
B13	7,5	0	142	0	0	0	62		76	4	0
B11	6,5	0	31	0	0	0	24	2	6		0
B9	5,5	11	3	5	3	3	0		3		0
B7	4,5	31	19	6	15	11	0		18	2	0
B6D	4	0	0	0	0	0	0		0		0
B6B	3	0	0	0	0	0	0		0		0
B5	2	0	0	0	0	0	0		0		0
B3	1	0	55	0	0	0	54		0		1
B1	0	0	0	0	0	0	0		0		0

Magnetostratigrafia

Tabella 10 – Elenco di tutti i campioni della sezione di Kavaje (S3) di cui è stata eseguita la smagnetizzazione termica della NRM (Natural Remanent Magnetization). In tabella sono indicate le componenti di bassa temperatura (in blu) di alta temperatura (in rosso) ed i campioni che hanno mostrato una singola componente (in nero).

Sample ID	DEPTH (m)	LTC			HTC			SC			MAD
		Dec. (°)	Inc. (°)	T range (°C)	Dec. (°)	Inc. (°)	T range (°C)	Dec.	Inc.	T range (°C)	
K21M58	30,0							187,04	-58,95	175-375	3,08
K21M57	29,5										

K21M56	29,0							188,49	-46,95	150-350	8,62
K21M55	28,5							165,00	-64,47	150-425	1,89
K21M54	28,0										
K21M53	27,5							159,63	-12,55	175-375	12,95
K21M52	27,0							129,19	-18,68	120-350	6,61
K21M51	26,5	164,18	-25,45	120-300	423,71	-26,63	300-375				
K21M50	26,0							269,22	-31,52	200-625	4,49
K21M49	25,5							250,27	-37,41	175-625	5,20
K21M48	25,0							238,09	-14,11	225-625	5,98
K21M47	24,5							224,69	-36,13	175-650	4,58
K21M46	24,0							217,21	-34,83	200-625	4,05
K21M45	23,5							220,59	-42,87	100-625	3,00
K21M44	23,0							197,75	-44,17	120-625	4,08
K21M43	22,5							252,59	-30,47	175-350	3,49
K21M42	22,0							172,54	-46,05	350-580	4,70
K21M41	21,5							194,67	-45,00	120-320	2,25
K21M40	21,0							160,21	-59,38	225-320	14,21
K21M39	20,5							157,09	-22,81	175-375	2,77
K21M38	20,0							155,53	-16,23	120-375	1,16
K21M37	19,5							178,09	-25,60	120-375	2,30
K21M36	19,0							241,29	-26,19	120-350	2,98
K21M35	18,5							204,85	-11,42	120-350	7,78
K21M34	18,0							223,69	-41,02	225-375	4,16
K21M33	17,5							216,96	-33,16	120-375	4,92
K21M32	17,0							210,04	-31,22	225-375	3,54
K21M31	16,5							183,47	-7,59	150-425	8,96
K21M30	16,0							211,10	-7,63	175-320	16,28
K21M29	15,5							215,40	-36,76	200-320	4,00
K21M28	15,0							204,68	-5,46	120-350	2,79
K21M27	14,5							181,23	-17,53	150-350	7,71
K21M26	14,0							186,47	-29,54	120-320	7,60
K21M25		180,39	-30,25	120-225	421,69	20,66	250-320				
K21M24	13,0							183,84	-22,60	150-320	3,17
K21M23		176,58	-27,55	120-225	366,08	51,76	250-320				
K21M22	12,0							179,48	-10,77	120-300	3,10
K21M21		186,15	0,12	120-200	363,86	19,68	225-300				
K21M20		211,73	13,31	120-250	303,43	19,94	275-320				
K21M19	10,5							179,03	4,26	120-200	22,63
K21M18	10,0							167,25	33,27	100-200	4,16
K21M17	9,5							250,78	25,21	120-300	3,40
K21M16	9,0							205,85	-6,82	120-350	3,84
K21M15BIS	8,5							207,63	-16,32	120-350	6,35
K21M14	8,0							219,20	-0,31	150-350	5,82
K21M13	7,5							167,65	-27,99	120-300	5,11
K21M12		185,67	11,69	120-175	342,02	-10,80	200-320				

K21M11		202,52	-7,76	120-200	364,97	-8,45	225-320				
K21M10BIS	6,0							204,03	0,52	120-375	7,90
K21M09	5,5							195,97	-0,07	120-200	4,67
K21M08	5,0							166,34	-11,00	120-375	8,35
K21M07	4,5										
K21M6D	4,0							228,67	-12,07	120-320	6,97
K21M6C	3,5							144,46	-42,17	200-320	21,11
K21M6B	3,0										
K21M06	2,5							245,07	-48,66	120-350	4,24
K21M05	2,0							166,76	-25,43	120-400	2,62
K21M04		329,47	20,91	120	185,22	10,19	200				
K21M03	1,0							233,51	52,41	120-300	5,24
K21M02		227,96	21,04	120	374,1	28,11	225				
K21M01	0,0							352,30	34,52	120-375	1,00

Microtermometria

Tabella 11 – Riepilogo di tutti i dati microtermometrici.

Sample	Basin	Section	Cycle	Facies	N° of fragments	F.I. type	N° of F.I.	Salinity wt % NaCl eq.		
								min	max	mean
RA16-2	Sorbas	Rio de Aguas	PLG8	MS	3	A/B	52	21	224	129
RA16-3	Sorbas	Rio de Aguas	PLG8	BS	4	A	29	30	229	85
AL16-4	Nijar	El-Cigarron	PLG4	MS	5	B	43	33	232	116
BQ1	Piedmont	Banengo	PLG1	MS	12	A	59	38	218	130
BQ3	Piedmont	Banengo	PLG3	MS	2	B	41	9	175	79
MT14_4-3-10	VDG	Mt. Tondo	PLG4	MS	4	B	55	40	229	149
MT-49	VDG	Mt. Tondo	PLG8/9	DS	3	A/B	39	69	235	115
SAB-6	Adriatic foreland	Sabbioncello	PLG	MS	2	B	47	37	230	126
EG-8	Al-Barqan	Al-Barqan	PLG	MS	6	B	69	34	202	145
SE_11-15	Caltanissetta	St. Elisabetta	PLG2	MS	3	A	44	45	185	92
EMOG-13	Caltanissetta	Eraclea Minoa	UG6	MS	2	B	43	108	195	151
TO-1	Psematismenos	Tokhni	UG1	MS	5	B	31	42	223	127
PISS-2	Pissouri	Pissouri	RLG(PLG)	MS	4	A/B	42	24	146	81

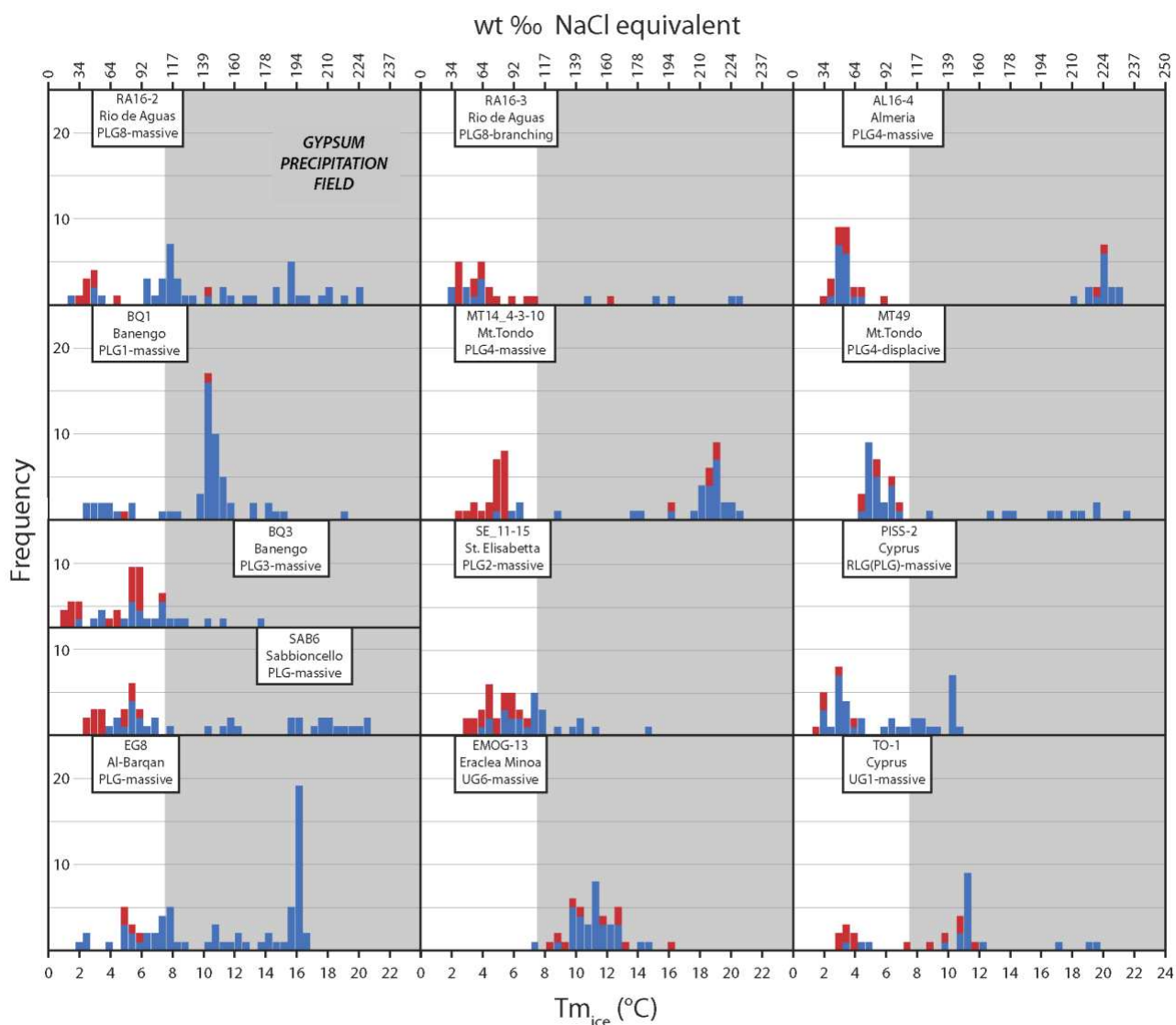


Figura 74 – Frequenza per classi di temperatura di 0,5 °C per tutti i campioni. Le barre rosse indicano inclusioni con evidenza di modifiche post-deposizionali mentre le barre blu sono costituite da inclusioni apparentemente non modificate. Il campione UG di Eraclea Minoa è l'unico che mostra un singolo picco di frequenza.

Tabella 12 - Risultati completi dell'analisi microtermometrica

RA16-2 (Sorbas - Rio de Aguas, PLG8, massive selenite).					
Fragment	F.I. type	T _m _{ice} (°C)	wt % NaCl	Size (µm ²)	Leakage
SB1b	B	-14,9	185	182	
SB1b	B	-16,2	196	168	
SB1b	B	-9,0	128	40	
SB1b	B	-11,4	154	65	
SB1b	B	-7,9	115	65	
SB1b	B	-7,4	110	377	
SB1b	B	-7,9	115	225	
SB1b	B	-8,2	119	352	
SB1b	B	-8,4	121	360	
SB1b	B	-7,6	112	350	
SB1b	B	-7,7	113	240	
SB1b	B	-6,7	101	741	
SB1b	B	-7,4	110	152	
SB1b	B	-20,0	224	175	
SB1b	B	-16,7	200	300	
SB1b	B	-8,0	117	188	
SB1b	B	-18,0	210	221	

SB1b	B	-15,6	191	225	
SB1c	B	-10,3	142	102	
SB1c	B	-20,0	224	95	
SB1c	B	-16,0	194	273	
SB1c	B	-19,4	219	72	
SB1c	B	-15,7	192	63	
SB1c	B	-15,6	191	100	
SB1c	B	-13,1	170	120	
SB1c	B	-11,5	154	96	
SB1c	B	-18,0	209	68	
SB1c	B	-18,2	211	92	
SB1c	B	-15,9	194	150	
SB1c	B	-14,8	185	120	
SB1c	B	-12,8	167	100	
SB1c	B	-11,6	155	168	
SB1c	B	-9,3	132	144	
SB1c	B	-8,2	119	174	
SB1c	B	-7,1	106	108	
SB1c	B	-8,0	117	68	
SB1c	B	-6,4	98	126	
SB1c	B	-7,5	111	216	
SB1c	B	-6,1	94	273	
SB1c	B	-6,1	94	273	
SB1k	B	-10,3	143	147	□
SB1k	B	-1,2	21	560	
SB1k	B	-3,1	51	595	
SB1k	B	-3,0	50	848	
SB1k	B	-2,2	37	2848	□
SB1k	B	-2,6	43	3638	□
SB1k	B	-4,1	66	612	□
SB1k	B	-3,0	50	563	□
SB1k	B	-2,3	39	2310	□
SB1k	B	-2,9	48	720	
SB1k	B	-1,5	26	450	□
SB1k	B	-2,0	34	9377	□
RA16-3 (Sorbas - Rio de Aguas, PLG8, selenite branching selenite "supercones").					
Fragment	F.I. type	T_{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (µm²)	Leakage
R1a	A	-3,2	52	1697	□
R1a	A	-2,1	35	796	□
R1a	A	-3,2	52	168	□
R1a	A	-3,6	58	44	
R1a	A	-3,5	56	44	
R1a	A	-3,7	59	44	
R1a	A	-16,2	196	64	
R1b	A	-3,0	49	168	
R1b	A	-2,6	43	30	
R1b	A	-3,9	62	60	
R1b	A	-1,8	30	105	
R1b	A	-1,9	32	266	
R1b	A	-2,4	40	168	□
R1b	A	-2,2	37	240	□
R5	A	-15,2	188	102	
R6	A	-2,2	37	300	□
R6	A	-12,3	162	36	□
R6	A	-4,5	71	84	□
R6	A	-7,1	107	145	□
R6	A	-2,3	39	144	□
R6	A	-5,9	90	338	□
R6	A	-20,1	224	64	
R6	A	-10,8	148	88	
R6	A	-6,7	100	364	□
R6	A	-3,8	61	693	□
R6	A	-3,7	60	3850	□
R6	A	-4,1	66	2650	□
R6	A	-4,9	77	560	□
R6	A	-20,8	229	12	
AL16-4 (Nijar – El-Cigarron, PLG4, massive selenite).					
Fragment	F.I. type	T_{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (µm²)	Leakage
AL-4-1a	B	-21,3	232	451	
AL-4-1a	B	-19,5	220	456	
AL-4-1a	B	-19,7	222	348	□

AL-4-1a	B	-2,5	42	319	□
AL-4-1a	B	-2,8	47	1220	
AL-4-1a	B	-2,7	45	1122	
AL-4-1a	B	-2,8	47	507	
AL-4-1a	B	-3,5	57	880	
AL-4-1a	B	-3,1	51	11899	
AL-4-1a	B	-2,9	48	2511	
AL-4-1a	B	-3,4	56	920	
AL-4-1a	B	-2,9	48	680	
AL-4-1a	B	-2,6	43	855	□
AL-4-1a	B	-3,4	56	1081	
AL-4-1a	B	-3,7	60	1518	□
AL-4-1a	B	-3,0	50	2568	
AL-4-1a	B	-3,3	54	988	
AL-4-1a	B	-3,4	56	444	
AL-4-1b	B	-5,6	86	756	□
AL-4-1b	B	-4,4	70	3264	□
AL-4-1b	B	-3,3	54	9342	□
AL-4-2q	B	-2,3	38	270	□
AL-4-2i	B	-2,3	39	650	□
AL-4-2i	B	-19,9	223	88	
AL-4-2i	B	-21,0	231	217	
AL-4-2i	B	-2,5	43	1377	
AL-4-2i	B	-2,3	39	576	
AL-4-2i	B	-3,2	53	1316	□
AL-4-2i	B	-4,1	66	72	
AL-4-2i	B	-3,6	59	70	
AL-4-2i	B	-2,0	33	157,5	□
AL-4-2i	B	-3,1	52	525	□
AL-4-2i	B	-20,6	228	48	
AL-4-2i	B	-20,7	229	88	
AL-4-2i	B	-20,3	226	288	□
AL-4-2i	B	-20,2	225	102	
AL-4-2i	B	-20,1	225	54	
AL-4-2i	B	-20,2	225	110	
AL-4-2i	B	-20,0	224	110	
AL-4-2i	B	-20,4	227	99	
AL-4-2i	B	-20,1	225	66	
AL-4-2i	B	-18,1	211	135	
AL-4-aa	B	-19,2	218	135	
BQ1+BQ3 (Piedmont – Banengo, PLG1,3, massive selenite).					
Fragment	F.I. type	T_mice (°C)	wt % NaCl	Size (µm²)	Leakage
BQ1-1d	A	-13,3	172	182	
BQ1-1d	A	-11,4	154	66	
BQ1-1d	A	-10,6	146	44	
BQ1-1g	A	-10,1	141	144	
BQ1-1g	A	-7,6	112	70	
BQ1-1g	A	-10,2	142	240	
BQ1-1g	A	-10,1	141	325	
BQ1-1h	A	-11,5	155	187	
BQ1-1i	A	-8,2	119	504	
BQ1-1l	A	-9,7	136	99	
BQ1-1l	A	-9,6	135	80	
BQ1-2b	A	-13,2	171	56	
BQ1-2f	A	-10,6	146	108	
BQ1-2f	A	-10,4	144	308	
BQ1-2h	A	-11,9	158	90	
BQ1-2m	A	-10,2	142	54	
BQ1-2m	A	-10,0	139	99	
BQ1-2m	A	-9,9	138	130	
BQ1-2m	A	-10,1	140	72	
BQ1-2m	A	-10,5	145	176	□
BQ1-2m	A	-10,2	142	40	
BQ1-2m	A	-10,6	146	70	
BQ1-2m	A	-4,4	70	162	
BQ1-3a	A	-3,9	63	96	
BQ1-3a	A	-5,1	80	169	
BQ1-3a	A	-3,7	61	98	
BQ1-3a	A	-2,3	39	575	
BQ1-3b	A	-5,4	84	252	
BQ1-3b	A	-10,7	147	56	
BQ1-3b	A	-10,2	142	144	
BQ1-3b	A	-2,7	46	1140	

BQ1-3b	A	-7,1	106	480	
BQ1-3b	A	-10,1	141	304	
BQ1-3b	A	-4,5	72	298	□
BQ1-3b	A	-10,3	143	234	
BQ1-3b	A	-11,0	150	63	
BQ1-3b	A	-10,3	143	240	
BQ1-3b	A	-2,3	38	456	
BQ1-3b	A	-10,4	144	195	
BQ1-3b	A	-10,3	143	308	
BQ1-3b	A	-3,0	50	1089	
BQ1-3b	A	-10,7	147	140	
BQ1-3b	A	-3,3	55	347	
BQ1-3b	A	-2,5	43	165	
BQ1-3b	A	-10,6	146	180	
BQ1-3b	A	-10,3	143	195	
BQ1-3b	A	-11,2	152	400	
BQ1-3b	A	-10,4	144	156	
BQ1-3b	A	-10,5	145	110	
BQ1-3b	A	-10,5	145	99	
BQ1-4	A	-14,6	183	61	
BQ1-4	A	-10,9	149	54	
BQ1-4	A	-19,1	218	35	
BQ1-4	A	-11,0	150	81	
BQ1-4	A	-11,3	153	40	
BQ1-4	A	-14,4	181	66	
BQ1-4	A	-15,1	187	30	
BQ1-4	A	-14,4	181	56	
BQ1-4	A	-10,5	145	64	
BQ3-1b	B	-8,3	120	210	
BQ3-1b	B	-10,4	143	120	
BQ3-1b	B	-8,8	126	80	
BQ3-1b	B	-5,5	86	1254	
BQ3-1b	B	-5,6	87	312	□
BQ3-1b	B	-7,3	109	240	
BQ3-1b	B	-7,4	110	153	
BQ3-1b	B	-5,4	85	338	□
BQ3-1b	B	-5,5	86	2112	□
BQ3-1b	B	-5,2	82	430	□
BQ3-1b	B	-5,5	86	130	□
BQ3-1b	B	-5,6	87	522	□
BQ3-1b	B	-1,6	27	1452	□
BQ3-1b	B	-5,2	82	1225	□
BQ3-1b	B	-3,4	55	286	
BQ3-1b	B	-5,0	79	336	□
BQ3-1b	B	-3,9	62	1715	□
BQ3-1b	B	-5,3	83	1044	
BQ3-1b	B	-0,5	9	1782	□
BQ3-1b	B	-7,8	115	160	
BQ3-1b	B	-5,5	86	744	□
BQ3-1b	B	-6,6	100	360	
BQ3-1b	B	-5,2	82	952	
BQ3-1b	B	-0,6	11	1020	□
BQ3-1b	B	-4,1	65	940	□
BQ3-1b	B	-5,3	83	100	
BQ3-1b	B	-4,5	71	864	□
BQ3-1b	B	-4,7	75	84	
BQ3-1b	B	-7,4	110	1218	□
BQ3-1b	B	-3,2	52	864	
BQ3-1b	B	-1,2	21	1280	□
BQ3-1b	B	-1,0	17	3575	□
BQ3-1b	B	-2,0	34	5640	□
BQ3-1b	B	-1,0	17	10384	□
BQ3-2a	B	-6,4	98	624	
BQ3-2a	B	-5,8	90	156	
BQ3-2a	B	-7,2	107	21	
BQ3-2a	B	-1,8	30	2068	
BQ3-2a	B	-2,8	46	680	
BQ3-2a	B	-11,4	154	70	
BQ3-2a	B	-13,7	175	96	
MT14_4-3-10 (Vena Del Gesso – Mt. Tondo, PLG4, massive selenite)					
Fragment	F.I. type	T_{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (µm²)	Leakage
VG1a	B	-18,2	210,9	216	

VG1a	B	-19,1	217,3	209	
VG1a	B	-19,7	222,0	105	
VG1a	B	-6,2	95,0	315	
VG1a	B	-6,0	92,4	1269	
VG1a	B	-20,8	229,4	75	
VG1a	B	-20,4	226,7	65	
VG1a	B	-19,1	217,3	189	□
VG1a	B	-18,3	211,6	84	
VG1a	B	-20,4	226,7	66	
VG1a	B	-5,3	83,2	1300	□
VG1a	B	-5,4	84,5	1558	□
VG1a	B	-13,7	175,4	60	
VG1a	B	-5,5	85,9	496	
VG1a	B	-4,6	73,6	11421	□
VG1b	B	-18,1	210,2	182	
VG1b	B	-19,2	217,9	120	□
VG1b	B	-16,2	196,0	168	□
VG1b	B	-19,3	218,6	102	
VG1b	B	-19,6	220,7	119	
VG1b	B	-19,5	220,0	65	
VG1b	B	-19,5	220,0	78	
VG1b	B	-19,4	219,3	90	
VG1b	B	-18,3	211,6	60	
VG1b	B	-18,6	213,8	66	
VG1b	B	-18,8	215,2	50	
VG1a	B	-5,2	81,0	6985	□
VG1a	B	-5,1	79,6	731	□
VG1a	B	-2,9	48,0	928	□
VG1a	B	-4,9	76,9	1480	□
VG1a	B	-5,0	78,3	4848	□
VG1a	B	-5,3	82,3	3612	□
VG1a	B	-5,1	79,6	630	□
VG1a	B	-5,1	79,6	858	□
VG1a	B	-4,9	76,9	902	□
VG1a	B	-4,3	68,6	9000	□
VG1a	B	-5,2	81,0	3555	□
VG1a	B	-3,8	61,4	4505	□
VG1a	B	-3,3	54,1	4275	□
VG1a	B	-4,4	70,0	1539	□
VG1a	B	-4,9	76,9	1634	
VG1a	B	-5,0	78,3	1014	□
VG1a	B	-5,0	78,3	1235	□
VG1a	B	-8,8	126,4	364	
VG1a	B	-16,4	197,8	78	
VG1a	B	-18,9	216,0	110	□
VG1a	B	-18,7	214,6	132	□
VG1a	B	-14,1	178,3	91	
VG1a	B	-19,0	216,7	77	
VG1a	B	-19,1	217,4	88	
VG1a	B	-2,4	40,4	468	□
VG1a	B	-17,9	208,9	66	
VG1a	B	-18,8	215,3	104	
VG1a	B	-3,2	52,6	924	□
T2d	B	-19,1	217,4	171	
MT-49 (Vena Del Gesso – Mt. Tondo, PLG 9, displacive selenite).					
Fragment	F.I. type	T _{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (µm ²)	Leakage
M3b	A	-5,1	80,2	221	
M3b	A	-4,8	76,1	420	
M3b	A	-4,6	73,3	391	
M3b	A	-4,6	73,3	242	
M3b	A	-4,6	73,3	400	
M3b	A	-4,7	74,7	208	
M3b	A	-4,8	76,1	272	
M3b	A	-4,4	70,5	192	
M3b	A	-5,4	84,2	180	
M3b	A	-4,3	69,1	2397	□
M3b	A	-5,4	84,2	84	
M3b	A	-5,5	85,5	198	
M3b	A	-13,9	176,9	91	
M3b	A	-18,4	212,8	66	
M3b	A	-18,6	214,2	153	
M3b	A	-16,6	198,9	224	
M3b	A	-5,4	84,2	576	□

M3b	A	-6,8	102,2	480	
M3b	A	-4,8	76,1	825	
M3b	A	-14,5	182,0	136	
M3b	A	-4,4	70,5	506	□
M3b	A	-5,1	80,2	180	
M3b	A	-4,8	76,1	418	
M3b	A	-4,9	77,4	480	
M3b	A	-6,8	102,2	1015	□
M3b	A	-6,0	92,1	135	
M3b	A	-5,4	84,2	88	
M3b	B	-12,6	165,4	112	
M3b	B	-9,0	128,0	198	
M3c	B	-6,1	93,4	513	
M3c	B	-21,7	235,0	130	
M3y	A	-6,4	97,2	260	
M3y	A	-17,4	204,9	90	
M3y	A	-19,8	222,5	36	
M3y	A	-5,2	81,6	138	□
M3y	A	-6,2	94,7	54	
M3y	A	-6,0	92,1	84	
M3y	A	-6,5	98,5	420	□
M3y	B	-19,8	222,5	56	
SAB-6 (Adriatic foreland – Sabbioncello log, PLG, massive selenite).					
Fragment	F.I. type	T _{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (μm ²)	Leakage
F6a	B	-20,9	230	152	
F6a	B	-5,1	80	696	□
F6a	B	-12,5	164	138	
F6a	B	-7,9	116	52	
F6a	B	-6,7	100	429	
F6a	B	-5,5	85	170	
F6a	B	-6,2	94	105	
F6a	B	-5,4	84	561	□
F6a	B	-15,6	192	92	
F6a	B	-18,4	213	105	
F6a	B	-5,2	81	204	
F6a	B	-4,4	70	357	
F6a	B	-5,6	86	1015	□
F6a	B	-20,8	229	171	
F6a	B	-5,2	81	210	
F6a	B	-5,4	84	136	
F6a	B	-5,8	89	315	
F6a	B	-5,6	86	360	
F6a	B	-4,6	73	825	□
F6a	B	-17,6	207	140	
F6a	B	-16,3	197	90	
F6a	B	-17,3	205	91	
F6a	B	-20,2	225	105	
F6a	B	-16,2	196	135	
F6a	B	-12,0	159	220	
F6a	B	-11,9	158	216	
F6a	B	-10,3	143	60	
F6a	B	-11,4	154	180	
F6a	B	-5,0	78	1173	□
F6a	B	-15,6	192	55	
F6a	B	-19,4	220	72	
F6a	B	-17,7	207	48	
F6a	B	-18,7	215	60	
F6a	B	-18,3	212	95	
F6a	B	-19,6	221	310	
F6a	B	-4,6	73	507	
F6a	B	-3,0	49	403	□
F6a	B	-2,2	37	408	□
F6a	B	-3,0	49	416	□
F6a	B	-3,2	52	494	□
F6a	B	-3,1	51	384	□
F6a	B	-2,4	40	270	□
F6a	B	-2,6	43	768	□
F6b	B	-4,3	68	300	
F6b	B	-6,8	103	165	
F6b	B	-3,7	60	805	
F6b	B	-3,4	55	1040	□
SE11-15 (Sicily – St. Elisabetta, PLG2, massive selenite).					

Fragment	F.I. type	T _{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (μm ²)	Leakage
Se11-15a	A	-5,2	81,0	368	
Se11-15a	A	-10,2	141,5	132	
Se11-15a	A	-5,5	85,0	224	□
Se11-15a	A	-3,1	51,1	352	□
Se11-15a	A	-4,1	65,7	1672	□
Se11-15a	A	-4,2	67,1	918	□
Se11-15b	A	-6,8	103,0	187	
Se11-15b	A	-8,5	123,1	50	
Se11-15b	A	-7,2	107,8	176	
Se11-15b	A	-7,0	105,4	40	
Se11-15b	A	-5,9	90,3	143	
Se11-15b	A	-7,7	113,8	42	
Se11-15b	A	-6,3	95,4	374	
Se11-15b	A	-6,4	96,7	494	□
Se11-15b	A	-6,0	91,6	130	□
Se11-15b	A	-5,7	87,6	4218	□
Se11-15b	A	-5,1	79,6	2170	
Se11-15b	A	-4,6	72,8	864	□
Se11-15b	A	-3,0	49,6	4107	□
Se11-15b	A	-4,4	70,0	1241	
Se11-15b	A	-5,8	89,0	1680	□
Se11-15b	A	-2,7	45,0	2117,5	□
Se11-15c	A	-3,9	62,8	170	□
Se11-15c	A	-3,4	55,5	80	□
Se11-15c	A	-5,5	85,0	169	□
Se11-15c	A	-4,4	70,0	240	□
Se11-15c	A	-3,8	61,4	120	
Se11-15c	A	-6,5	98,0	1980	
Se11-15c	A	-3,6	58,5	1287	□
Se11-15c	A	-7,0	105,4	32	
Se11-15c	A	-6,8	103,0	300	□
Se11-15c	A	-4,7	74,1	1457	□
Se11-15c	A	-4,5	71,4	1763	
Se11-15c	A	-6,0	91,6	90	
Se11-15c	A	-7,6	112,6	324	
Se11-15c	A	-14,8	185,0	28	
Se11-15c	A	-10,4	143,6	156	
Se11-15c	A	-7,0	105,4	54	
Se11-15c	A	-4,3	68,6	290	□
Se11-15c	A	-5,5	85,0	283,5	
Se11-15c	A	-7,7	113,8	480	
Se11-15c	A	-9,5	134,1	399	
Se11-15c	A	-11,2	151,6	12	
Se11-15c	A	-7,3	109,1	126	
PISS-2 (Cyprus – Pissouri, RLG(PLG), massive selenite).					
Fragment	F.I. type	T _{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (μm ²)	Leakage
P4a	B	-9,1	129,1	247	
P4a	B	-7,4	109,5	216	
P4a	B	-4,3	69,1	616	
P4a	B	-2,6	44,0	624	
P4a	B	-7,9	115,5	90	
P4a	B	-7,8	114,3	70	
P4a	B	-8,5	122,4	540	
P4a	B	-8,9	126,9	385	
P4a	B	-6,3	95,9	304	
P4a	B	-6,8	102,8	288	
P4a	B	-10,2	141,4	280	
P4a	B	-5,7	87,5	1044	
P4a	B	-10,4	143,5	144	
P4a	B	-10,1	140,4	432	
P4e	B	-2,8	46,5	55	
P4e	B	-4,3	68,6	187	
P4e	B	-6,2	94,1	120	
P4e	B	-3,3	54,1	98	
P4e	B	-3,2	52,6	96	
P4e	B	-2,7	45,0	272	
P2g	B	-10,6	145,6	216	
P2g	B	-1,7	29,3	1599	□
P2g	B	-10,4	143,6	315	
P2g	B	-10,5	144,6	165	
P2g	B	-3,0	49,6	1560	□

P2g	B	-3,6	58,5	529	□
P2g	B	-1,5	26,0	12000	
P4d	A	-1,4	24,4	468	□
P4d	A	-10,2	141,5	60,5	
P4d	A	-10,3	142,6	108	
P2e	A	-1,7	29,3	1813	
P2e	A	-1,8	30,9	1824	□
P2e	A	-3,4	55,5	5040	
P2e	A	-3,2	52,6	558	
P2e	A	-2,7	45,0	290	
P2e	A	-4,0	64,3	665	
P2e	A	-1,8	30,9	3445	
P2e	A	-2,1	35,7	1176	
P2e	A	-2,5	41,9	260	
P2e	A	-2,6	43,5	357	
P2e	A	-2,8	46,5	924	
EG8 (Egypt – Al-Barqan, PLG, massive selenite).					
Fragment	F.I. type	T _{mice} (°C)	wt % NaCl	Size (µm ²)	Leakage
EG8w	B	-4,6	73,6	98	
EG8w	B	-16,1	195,5	65	
EG8w	B	-16,3	197,1	40	
EG8w	B	-4,9	77,7	44	
EG8w	B	-12,9	168,2	54	
EG8w	B	-16,2	196,3	144	
EG8w	B	-15,9	194,0	72	
EG8w	B	-8,5	122,4	85	
EG8w	B	-7,5	110,7	375	
EG8w	B	-7,6	111,9	180	
EG8w	B	-6,8	102,2	216	
EG8z	B	-4,7	74,7	512	□
EG8z	B	-4,6	73,3	418	□
EG8z	B	-5,1	80,2	2368	□
EG8y	B	-2,2	37,8	80	
EG8y	B	-16,1	195,0	105	
EG8y	B	-14,3	180,4	330	
EG8y	B	-16,1	195,0	85	
EG8y	B	-15,7	191,8	243	
EG8y	B	-15,7	191,8	264	
EG8y	B	-14,5	182,0	168	
EG8y	B	-2,1	36,3	286	
EG8j	B	-5,8	89,5	368	□
EG8j	B	-8,0	116,6	136	
EG8j	B	-7,2	107,1	612	
EG8j	B	-7,7	113,1	396	
EG8j	B	-7,6	111,9	720	
EG8j	B	-13,6	174,3	120	
EG8j	B	-17,0	201,9	124	
EG8j	B	-5,2	81,5	40	
EG8j	B	-10,7	147,0	153	
EG8j	B	-8,9	126,9	176	
EG8j	B	-12,4	163,5	288	
EG8j	B	-16,6	198,9	100	
EG8j	B	-11,6	155,9	90	
EG8k	B	-6,4	97,8	294	
EG8k	B	-7,2	107,7	168	
EG8k	B	-11,4	153,5	160	
EG8k	B	-7,1	106,5	190	
EG8k	B	-11,0	149,6	125	
EG8k	B	-10,1	140,4	100	
EG8k	B	-5,7	87,5	880	
EG8k	B	-7,9	116,1	90	
EG8k	B	-14,8	185,0	100	
EG8k	B	-4,6	72,6	266	
EG8k	B	-6,6	100,3	720	
EG8k	B	-6,4	97,8	180	
EG8u	B	-10,8	147,6	315	
EG8u	B	-15,4	189,8	230	
EG8u	B	-15,9	193,8	124	
EG8u	B	-2,0	33,9	288	
EG8u	B	-4,0	64,1	574	
EG8u	B	-5,3	82,2	300	
EG8u	B	-12,3	162,1	288	

EG8u	B	-15,9	193,8	39	
EG8u	B	-16,0	194,6	288	
EG8u	B	-16,1	195,4	147	
EG8u	B	-16,1	195,4	90	
EG8u	B	-16,2	196,2	100	
EG8u	B	-16,3	196,9	130	
EG8u	B	-16,0	194,6	198	
EG8u	B	-16,1	195,4	120	
EG8u	B	-16,0	194,6	165	
EG8u	B	-16,1	195,4	132	
EG8u	B	-16,2	196,2	55	
EG8u	B	-16,0	194,6	160	
EG8u	B	-16,0	194,6	210	
EG8u	B	-16,2	196,2	112	
EG8u	B	-16,2	196,2	154	

EMOG-13 (Sicily – Eraclea Minoa, UG6, massive selenite).

Fragment	F.I. type	T _{m_{ice}} (°C)	wt % NaCl	Size (µm ²)	Leakage
EMOG-13-1a	B	-8,5	123	184	□
EMOG-13-1a	B	-7,2	108	45	
EMOG-13-1a	B	-8,1	118	232	□
EMOG-13-1a	B	-12,2	161	35	
EMOG-13-1a	B	-11,9	158	119	
EMOG-13-1a	B	-10,5	145	195	
EMOG-13-1a	B	-12,7	166	60	
EMOG-13-1a	B	-11,7	157	48	
EMOG-13-1a	B	-11,5	155	40	
EMOG-13-1a	B	-11,6	156	49	
EMOG-13-1a	B	-14,6	183	64	
EMOG-13-1a	B	-11,0	150	55	
EMOG-13-1a	B	-11,5	155	70	
EMOG-13-1a	B	-10,8	148	72	
EMOG-13-1a	B	-12,3	162	48	
EMOG-13-1a	B	-11,4	154	40	
EMOG-13-1a	B	-12,1	160	48	
EMOG-13-1a	B	-9,9	138	65	
EMOG-13-1a	B	-10,7	147	60	
EMOG-13-1a	B	-11,5	155	72	
EMOG-13-1a	B	-9,8	137	45	
EMOG-13-1a	B	-10,0	139	45	
EMOG-13-1a	B	-9,7	136	60	
EMOG-13-1a	B	-9,5	134	50	
EMOG-13-1a	B	-10,2	142	60	
EMOG-13-1b	B	-12,6	165	84	□
EMOG-13-1b	B	-11,4	154	110	
EMOG-13-1b	B	-9,1	130	66	□
EMOG-13-1b	B	-11,1	151	40	
EMOG-13-1b	B	-16,0	195	32	□
EMOG-13-1b	B	-14,4	182	48	
EMOG-13-1b	B	-11,5	155	56	
EMOG-13-1b	B	-11,6	156	288	□
EMOG-13-1b	B	-12,8	167	90	
EMOG-13-1b	B	-13,0	169	378	
EMOG-13-1b	B	-12,7	166	264	□
EMOG-13-1b	B	-13,2	170	405	□
EMOG-13-1b	B	-10,3	143	287,5	□
EMOG-13-1b	B	-11,3	153	80	
EMOG-13-1b	B	-10,2	142	130	
EMOG-13-1b	B	-9,8	137	60	
EMOG-13-1b	B	-9,6	135	266	□
EMOG-13-1b	B	-8,9	128	132	

TO-1 (Cyprus – Tokhni, UG1, massive selenite).

Fragment	F.I. type	T _{m_{ice}} (°C)	wt % NaCl	Size (µm ²)	Leakage
TO-1d	A	-11,7	157	117	□
TO-1d	A	-11,4	154	90	
TO-1d	A	-4,6	73	82	
TO-1e	A	-11,5	155	88	
TO-1e	A	-11,4	154	84	
TO-1e	A	-11,3	153	35	
TO-1e	A	-9,9	138	170	
TO-1e	A	-11,5	155	112	
TO-1e	A	-11,3	153	192	

TO-1f	A	-10,7	147	68	
TO-1f	A	-8,5	123	132	□
TO-1a	A	-12,4	163	88	
TO-1a	A	-10,8	148	152	
TO-1a	A	-7,0	105	273	□
TO-1a	A	-17,3	205	45	
TO-1a	A	-11,1	151	126	
TO-1a	A	-11,1	151	35	
TO-1g	A	-9,6	135	112	□
TO-1g	A	-19,2	218	144	
TO-1g	A	-10,6	146	330	□
TO-1g	A	-10,8	148	119	□
TO-1g	A	-11,1	151	570	
TO-1g	A	-19,9	223	154	
TO-1a	A	-3,6	58	104	□
TO-1f	A	-3,0	50	3800	□
TO-1f	A	-4,4	70	710,5	
TO-1f	A	-3,6	58	2968	□
TO-1f	A	-3,2	53	2254	□
TO-1f	A	-3,5	57	1593	□
TO-1f	A	-3,1	51	432	
TO-1f	A	-2,5	42	275,5	□

Analisi chimiche delle inclusioni fluide

Tabella 13 – Tutte le inclusioni analizzate tramite LA-ICP-MS dopo previa misurazione determinazione della salinità totale tramite analisi microtermometriche. I campioni provengono dalla sezione di Al-Barqan (Egitto), Tochni (Cipro) e Vena del Gesso (VDG; Appennino settentrionale).

Campione	Frammento	IF N°	Sezione	Unità	Ciclo	Area (µm ²)	Wt% NaCl eq.	Na (mmolal)	Cl (mmolal)	K (mmolal)	Mg (mmolal)	Rb (mmolal)	B (mmolal)	Li (mmolal)
EG10	EG10A	1	Al Barqan	PLG	-	264	106	1571	1857	27	175	7,2E-03		
EG10	EG10A	2	Al Barqan	PLG	-	176	156							
EG10	EG10A	3	Al Barqan	PLG	-	140	157							
EG8	EG8Q	1	Al Barqan	PLG	-	465	136	1878	2454	70	308	5,5E-03	2,38	
EG8	EG8Q	2	Al Barqan	PLG	-	630	148	2007	2665	130	322			
EG8	EG8R	1	Al Barqan	PLG	-	2562	148	2215	2577	39	226			
EG8	EG8R	2	Al Barqan	PLG	-	950	154							
EG8	EG8R	3	Al Barqan	PLG	-	375	161	2475	2773		221			
EG8	EG8R	4	Al Barqan	PLG	-	216	154	2354	2646	45	192			
EG8	EG8R	5	Al Barqan	PLG	-	812	157	2241	2791	70	305		4,38	
EG8	EG8R	6	Al Barqan	PLG	-	480	153	2215	2712	46	290			
EG8	EG8R	7	Al Barqan	PLG	-	182	149	1933	2777	69	444		6,02	
EG8	EG8R	8	Al Barqan	PLG	-	2040	149							
EG8	EG8R	9	Al Barqan	PLG	-	646	157	2183	2837	58	362			
EG8	EG8R	10	Al Barqan	PLG	-	580	149	2051	2692	79	341			
EG8	EG8R	11	Al Barqan	PLG	-	1768	156	2191	2796	71	331	5,5E-03	3,01	
EG8	EG8R	12	Al Barqan	PLG	-		150	2121	2685	57	315			
EG8	EG8R	13	Al Barqan	PLG	-	209	225	3330	3887	157	296			
EG8	EG8R	14	Al Barqan	PLG	-	240	225	3372	3892	98	309			
EG8	EG8R	15	Al Barqan	PLG	-	378	225	3269	3956	109	384			
EG8	EG8R	16	Al Barqan	PLG	-	3780	119	1146	2494	41	687	3,7E-03	2,62	

EG8	EG8R	17	Al Barqan	PLG	-	2205	118	610	2835	27	1117		2,00	
EG8	EG8R	18	Al Barqan	PLG	-	3080	105	1095	2146	33	541			
EG8	EG8R	19	Al Barqan	PLG	-	4268	153	1852	2945	64	568	5,3E-03	5,97	
EG8	EG8R	20	Al Barqan	PLG	-	6667	107	1376	2009	38	337	2,3E-03	2,27	0,26
EG8	EG8R	21	Al Barqan	PLG	-	1539	109	475	2689	6	1118		4,02	
EG8	EG8R	22	Al Barqan	PLG	-	7154	111	1239	2215	33	507	2,4E-03	2,27	
EG8	EG8R	23	Al Barqan	PLG	-	660	146	2133	2565	60	248		2,06	
EG8	EG8R	24	Al Barqan	PLG	-	561	135							
EG8	EG8R	25	Al Barqan	PLG	-	2812	100							
EG8	EG8R	26	Al Barqan	PLG	-	1100	98	1183	1875	66	347	6,0E-03	2,40	
EG8	EG8S	1	Al Barqan	PLG	-	2470	34	152	834	6	342		0,86	
EG8	EG8S	2	Al Barqan	PLG	-	1456	32	159	778		314		0,76	
EG8	EG8S	3	Al Barqan	PLG	-	3735	74	867	1450	19	307		1,73	
EG8	EG8T	1	Al Barqan	PLG	-	288	80							
EG8	EG8T	2	Al Barqan	PLG	-	1728	69	714	1414	21	360	1,4E-03	1,44	
EG8	EG8T	3	Al Barqan	PLG	-	375		1273	2282	20	531			
EG8	EG8T	4	Al Barqan	PLG	-	260	90							
EG8	EG8T	5	Al Barqan	PLG	-	195	92	1018	1830	48	412	1,5E-03	1,58	0,37
EG8	EG8T	6	Al Barqan	PLG	-	100	129	1374	2603	66	622		3,07	
TO-1	TO-1D	1	Tochni	UG	1	180	154							
TO-1	TO-1E	1	Tochni	UG	1	170	138							
TO-1	TO-1K	1	Tochni	UG	1	189	151	2382	2560	17	150			
TO-1	TO-1K	2	Tochni	UG	1	168	136	2003	2396	26	242			
TO-1	TO-1K	3	Tochni	UG	1	252	155							
TO-1	TO-1K	4	Tochni	UG	1	200	149							
TO-1	TO-1K	5	Tochni	UG	1	1258	88	1361	1501	27	96			

TO-1	TO-1K	6	Tochni	UG	1	954	98	1106	1954	18	447	2,1E-03	0,64	0,96
TO-1	TO-1K	7	Tochni	UG	1	440	96	1087	1921		449		2,79	
TO-1	TO-1K	8	Tochni	UG	1	2538	86	1201	1556	21	202			2,21
TO-1	TO-1K	9	Tochni	UG	1	299	151	2389	2564		157			
TO-1	TO-1N	1	Tochni	UG	1	3700	74	948	1397	17	244		2,23	
TO-1	TO-1N	2	Tochni	UG	1	3000	52	395	1171		400	4,5E-03	3,15	
TO-1	TO-1N	3	Tochni	UG	1	1683	72	99	1920	5	911	4,3E-04	0,45	0,20
TO-1	TO-1N	4	Tochni	UG	1	814	51	784	872	16	59	3,0E-03	3,63	
TO-1	TO-1N	5	Tochni	UG	1	187	156							
TO-1	TO-1O	1	Tochni	UG	1	2750	146							
TO-1	TO-1P	1	Tochni	UG	1	352	152							
TO-1	TO-1P	2	Tochni	UG	1	108	153							
TO-1	TO-1S	1	Tochni	UG	1	16300	62	843	1138	14	165	4,0E-03	1,91	1,50
TO-1	TO-1S	2	Tochni	UG	1	1230	46							
VDG	VDG1	1	VDG	PLG	4	336	214	3347	3627	59	208	1,2E-02	2,09	1,59
VDG	VDG1	2	VDG	PLG	4	143	218							
VDG	VDG1	3	VDG	PLG	4	480	214							
VDG	VDG1	4	VDG	PLG	4	513	218							
VDG	VDG1	5	VDG	PLG	4	160	203	286	384	105	5	4,0E-02		
VDG	VDG1	6	VDG	PLG	4	220	201							
VDG	VDG1	7	VDG	PLG	4	230	206							
VDG	VDG1	8	VDG	PLG	4	440	164	2231	2996	61	417	8,0E-02		
VDG	VDG1	9	VDG	PLG	4	120	218							
VDG	VDG1	10	VDG	PLG	4	624	187	2597	3419		487			
VDG	VDG1	11	VDG	PLG	4	195	213	3367	3597	39	193			
VDG	VDG1	12	VDG	PLG	4	377	200							

VDG	VDG1	13	VDG	PLG	4	2320	69	783	1374	11	313		2,01	
VDG	VDG1	14	VDG	PLG	4	450	72							
VDG	VDG1	15	VDG	PLG	4	3332	72	1116	1238		94		2,19	
VDG	VDG1	16	VDG	PLG	4	880	72	894	1386	4	270		1,86	
VDG	VDG1	17	VDG	PLG	4	5400	72	794	1439	29	332	2,8E-03	1,18	
VDG	VDG1	18	VDG	PLG	4	1200	68	1062	1155	16	70		1,53	
VDG	VDG1	19	VDG	PLG	4	8554	72	1032	1289	10	154	1,2E-03	0,74	0,32
VDG	VDG1	20	VDG	PLG	4	8875	49	519	985	35	231		2,96	
VDG	VDG1	21	VDG	PLG	4	1400	72	990	1307	28	174			
VDG	VDG1	22	VDG	PLG	4	896	52							
VDG	VDG1	23	VDG	PLG	4	1392	30	309	619	4	162	1,3E-03	0,77	0,73
VDG	VDG1	24	VDG	PLG	4	406	75	874	1458	47	294			
VDG	VDG1	25	VDG	PLG	4	874	71							
VDG	VDG1	26	VDG	PLG	4	1846	64	713	1271	32	283	3,7E-03	0,89	0,50
VDG	VDG1	27	VDG	PLG	4	6820	59	682	1157	25	245	2,5E-03	1,19	
VDG	VDG1	28	VDG	PLG	4	3360	75	1137	1307		118			
VDG	VDG2	1	VDG	PLG	4	700	202							
VDG	VDG2	2	VDG	PLG	4	170	212							
VDG	VDG2	3	VDG	PLG	4	260	209							
VDG	VDG2	4	VDG	PLG	4	1056	67							
VDG	VDG2	5	VDG	PLG	4	3721	68	892	1245	60	173	6,1E-03		
VDG	VDG2	6	VDG	PLG	4	1105	68	892	1245	59	173	1,0E-02		
VDG	VDG2	7	VDG	PLG	4	2430	68	917	1239	40	168	3,1E-03	1,36	
VDG	VDG2	8	VDG	PLG	4	360	59	384	1034	598	37	7,4E-02		
VDG	VDG3	1	VDG	PLG	4	13020	71	749	1452	10	368	1,4E-03	1,28	0,48
VDG	VDG3	2	VDG	PLG	4	4914	69	848	1310	45	233	4,1E-03	1,45	0,59

VDG	VDG3	3	VDG	PLG	4	4480	69	782	1344	64	272	7,7E-03	1,41	0,56
VDG	VDG3	4	VDG	PLG	4	285	214	3220	3713	59	311			
VDG	VDG3	5	VDG	PLG	4	300	214	2613	4037	208	684	1,9E-02		
VDG	VDG3	6	VDG	PLG	4	170	186							
VDG	VDG3	7	VDG	PLG	4	3364	71							
VDG	VDG3	8	VDG	PLG	4	11592	69	832	1321	45	246	3,2E-03	0,84	0,59
VDG	VDG3	9	VDG	PLG	4	1872	69	576	1489	54	446	7,3E-03	1,01	
VDG	VDG3	10	VDG	PLG	4	240	213	3272	3635	86	233	2,5E-02		
VDG	VDG3	11	VDG	PLG	4	11305	87	1069	1626	104	257	1,2E-02	1,21	0,72
VDG	VDG3	12	VDG	PLG	4	2340	74	901	1403	63	246	7,3E-03	0,88	0,54
VDG	VDG3	13	VDG	PLG	4	324	83							
VDG	VDG3	14	VDG	PLG	4	800	72	826	1417	30	304		2,37	
VDG	VDG3	15	VDG	PLG	4	486	74	924	1395	49	238			
VDG	VDG3	16	VDG	PLG	4	2015	61	513	1328	22	412	1,0E-03	1,18	
VDG	VDG4	1	VDG	PLG	4	169	178							
VDG	VDG4	2	VDG	PLG	4	1050	76	756	1591		440			
VDG	VDG4	3	VDG	PLG	4	210	191	2852	3358		336			
VDG	VDG4	4	VDG	PLG	4	231	216							
VDG	VDG4	5	VDG	PLG	4	3420	80	950	1554	30	315		2,07	
VDG	VDG4	6	VDG	PLG	4	434	67	758	1341		313		6,66	
VDG	VDG4	7	VDG	PLG	4	1904	76	908	1472	29	294	1,6E-03	1,78	0,24
VDG	VDG4	8	VDG	PLG	4	8960	75							
VDG	VDG4	9	VDG	PLG	4	4736	83	769	1742	59	479			
VDG	VDG4	10	VDG	PLG	4	3652	71	830	1391	23	293	1,8E-03	0,92	0,21
VDG	VDG6	1	VDG	PLG	4	559	166							

