

12. - STRATIGRAFIA CHIMICA

12.1. - INTRODUZIONE

La stratigrafia chimica nasce dall'applicazione delle metodologie della geochemica alla stratigrafia e si occupa dello studio delle variazioni nel tempo della composizione chimica delle rocce sedimentarie.

La stratigrafia chimica si basa sul presupposto che l'acqua, marina o lacustre, ha subito nel corso dei tempi geologici delle variazioni fisico-chimiche che sono state registrate dalle rocce sedimentarie sia a livello della loro composizione in elementi minori, in elementi maggiori composti o in elementi in tracce, sia nei rapporti isotopici di alcuni dei composti chimici che le costituiscono.

La stratigrafia chimica ha avuto inizio con i lavori di ARRHENIUS (1952), che ha notato un apparente sincronismo nelle fluttuazioni della percentuale di CaCO_3 in due carote prelevate in corrispondenza della dorsale del Pacifico orientale e con quelli di EMLIANI (1955) che ha messo in evidenza la possibilità di distinguere diversi stadi isotopici partendo dalle curve di variazione del $\delta^{18}\text{O}$ riscontrate nelle carote campionate nell'Atlantico settentrionale e nei Caraibi.

Le crociere DSDP dei primi anni '70 (Leg 13), durante le quali sono stati ottenuti carotaggi continui, hanno rappresentato una fase cruciale nello sviluppo della stratigrafia chimica, permettendone l'applicazione a successioni pelagiche continue con basso effetto diagenetico. Questi lavori pionieristici erano basati principalmente su analisi su roccia totale; essi inoltre tendevano a sopravvalutare l'effetto diagenetico che poteva oscurare o perturbare il segnale geochemico originario. In questi primi anni, uno dei risultati di importanza fondamentale è consistito nel riconoscimento – e nella distinzione – di cicli, eventi e variazioni a lungo termine (trend climatici) (SAVIN & DOUGLAS, 1973; SAVIN *et alii*, 1975). Il progredire della disciplina ha avuto una rapida ascesa negli anni 80, quando si è imposta come metodo di correlazione indipendente per calibrare le scale bio- e magnetostratigrafiche, nonché come metodo di datazione relativa. Fino agli anni '80 infatti, la datazione sui sedimenti era basata principalmente sulla biostratigrafia e radiocronologia, la cui utilizzazione congiunta serviva anche per la calibrazione della scala magnetostratigrafica. I limiti della biostratigrafia da un lato (lacune, diagenesi, rimaneggiamento, controllo ambientale/climatico) e quelli della magnetostratigrafia dall'altro (eventi di polarità non univoci, preservazione del segnale magnetico) hanno però messo in evidenza l'importanza della stratigrafia chimica come metodo di correlazione indipendente. Inoltre, a partire dagli anni '80, la stratigrafia chimica ha esplorato nuovi campi d'indagine (isotopi stabili del C, Sr e S, elementi in traccia, anomalie in Ir, ecc.), oltre ad approfondire le ricerche sugli isotopi dell'ossigeno e sulle oscillazioni del tenore in CaCO_3 dei sedimenti pelagici.

Degna di nota è l'importanza fondamentale che tale disciplina ha avuto nello studio e nella datazione e correlazione delle carote di ghiaccio, uno degli ultimi campi di ricerca avanzata (e.g. PETIT *et alii*, 1999). In particolare, le curve isotopiche nelle carote di ghiaccio ($\delta^{18}\text{O}$ ice) sono modulate principalmente dalla temperatura di condensazione della neve e quindi non sono direttamente confrontabili con quelle derivate dalle carote oceaniche. Una correlazione più diretta viene fatta usando le curve isotopiche desunte da analisi sui gas atmosferici contenuti nei ghiacci ($\delta^{18}\text{O}$ atm), supposti in equilibrio con la composizione isotopica delle acque oceaniche (se si esclude il "Dole effect", MALAIZE *et alii*, 1999) e quindi confrontabili con la stratigrafia isotopica marina. I cicli climatici osservabili nelle curve isotopiche "ice" sono anch'essi, in prima approssimazione, confrontabili con quelli desunti dai sedimenti oceanici, come anche provato dalle medesime frequenze astronomiche (e.g. BLUNIER & BROOK, 2001; BENDER, 2002).

Si ritiene infine utile sottolineare che gli studi chemiostratigrafici sono stati principalmente rivolti all'analisi delle facies pelagiche che presentano il grande vantaggio di contenere faune con ridotto frazionamento biologico (prevalentemente foraminiferi e nannoplancton), di essere caratterizzati da una mineralogia omogenea (calcite a basso tenore in Mg) e da una diagenesi limitata ed in ogni caso controllata dalle acque marine. Al contrario le facies di piattaforma presentano una mineralogia molto più complessa (calcite, dolomite, aragonite, calcite magnesiacca), faune più diversificate e soggette a diagenesi precoce controllata anche dalle acque continentali.

Per quanto riguarda i rapporti tra la stratigrafia chimica e la litostratigrafia, è opportuno sottolineare che esse sono strettamente affini, poiché i grandi cambiamenti litologici sono spesso accompagnati da variazioni negli scambi tra i principali serbatoi geochemici.

12.2. - DEFINIZIONI

Valori assoluti. I dati geochemici (ad esempio gli elementi in traccia) possono essere espressi in tenori o concentrazioni assoluti, espressi come ppm (parti per milione o mg/Kg) o ppb (parti per miliardo o ng/Kg).

Standard di riferimento. I dati geochemici (ad esempio gli isotopi stabili e le terre rare) possono essere espressi rispetto ad uno standard di riferimento. In particolare, i rapporti isotopici sono espressi in parti per mille e sono rappresentati dal simbolo δ seguito da una formula, che nel caso degli isotopi dell'ossigeno è la seguente:

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

In pratica, se un carbonato presenta un $\delta^{18}\text{O}$ del 2 ‰ significa che la CO_2 che lo costituisce risulta arricchita di due parti per mille in ^{18}O rispetto alla CO_2 dello standard.

Gli standard più utilizzati sono:

PDB (rapporto isotopico misurato in un rostro di *Belemnitella americana* della Peedee Formation del Cretacico della Carolina meridionale, USA), rispetto al quale vengono espressi i rapporti isotopici dell'ossigeno e del carbonio dei carbonati.

SMOW (Standard Mean Ocean Water), composizione isotopica media delle acque oceaniche attuali, rispetto al quale vengono espressi i rapporti isotopici dell'ossigeno e del carbonio misurati nelle acque.

NBS 987 (carbonato di stronzio), rispetto al quale vengono misurati i rapporti isotopici dello stronzio dei carbonati e dei fosfati.

MSS (Modern Seawater Strontium), rapporto isotopico dello stronzio negli oceani attuali, pari a 0.709175.

NIST 987 (prima SRM 987), standard comunemente utilizzato per il rapporto isotopico dello stronzio, pari a 0.710248.

CDT [troilite (FeS) proveniente dalla meteorite di Canyon Diablo], rispetto al quale vengono espressi i rapporti isotopici dello zolfo.

NASC (North American Shales Composite), esprime l'abbondanza in terre rare nella crosta continentale; rispetto al NASC vengono espressi i tenori in terre rare delle rocce sedimentarie.

Senso, ampiezza e velocità di variazione del segnale geochimico. Il senso di variazione è considerato positivo quando il segnale cresce, negativo quando decresce. Nella stratigrafia chimica si utilizzano i termini di arricchimento/impoverimento o di appesantimento/alleggerimento facendo riferimento all'aumento o alla diminuzione dell'isotopo pesante. Per quanto riguarda l'ampiezza, essa è ritenuta notevole quando la variazione del segnale geochimico supera di almeno 10 volte l'incertezza analitica. La velocità di variazione è lenta quando si realizza in un intervallo di tempo superiore a 1 Ma; la velocità è molto elevata per intervalli inferiori a 10^5 anni (variazioni ad alta frequenza o tendenza a breve termine). Quando un segnale geochimico presenta un'evoluzione continua per molti milioni di anni si parla di tendenza a lungo termine.

Ciclo geochimico. Variazione ripetitiva, quasi periodica, del segnale geochimico.

Chemiozona (unità chemiostratigrafica). Corpo roccioso caratterizzato da una composizione geochimica che permette di differenziarlo dai corpi adiacenti. I limiti di una chemiozona possono coincidere con i punti di massimo o minimo delle curve di variazione del segnale o con i valori medi della variazione.

Isotopozona (unità isotopostratigrafica). Corpo roccioso caratterizzato da un segnale isotopico che permette di differenziarlo dai corpi adiacenti.

Piani o Stadi isotopici. Intervalli ben definiti, aventi durata corrispondente a 20.000-70.000 anni. Gli stadi isotopici basati sulle fluttuazioni dell'ossigeno individuate nei sedimenti del Quaternario sono stati numerati progressivamente da 1 (per il più recente) a 63 (EMILIANI, 1955; SHACKLETON & OPDYKE, 1973; WEAVER, 1993). Successivamente la numerazione è stata estesa fino a comprendere 137 stadi isotopici negli ultimi 3.3 Ma (WEAVER, 1993). I limiti tra gli stadi isotopici coincidono con i punti medi dei valori isotopici.

Lo stadio isotopico rappresenta l'intervallo di tempo nel quale è avvenuta la fluttuazione isotopica che caratterizza la corrispondente isotopozona, quest'ultima intesa come corpo roccioso.

Evento geochimico. Singola variazione (positiva o negativa) del segnale isotopico che si discosta nettamente dal segnale medio di un lungo periodo (ad esempio l'evento Valanginiano del $\delta^{13}\text{C}$). Alcuni autori distinguono un "avvenimento o accidente geochimico", in riferimento ad un cambiamento molto improvviso che può essere reversibile o irreversibile (ad esempio l'accidente positivo del rapporto isotopico dello zolfo nel Precambriano superiore).

Escursione geochimica. Variazione più o meno rapida seguita da un ritorno a condizioni simili a quelle iniziali. Secondo Alcuni è sinonimo di evento geochimico.

12.3. - STRATIGRAFIA ISOTOPICA

La stratigrafia isotopica studia le variazioni temporali del rapporto tra gli isotopi stabili di alcuni elementi, come l'ossigeno, il carbonio, lo stronzio e lo zolfo. Gli isotopi stabili non sono soggetti ad alcun tipo di decadimento radioattivo e si ritrovano in natura in rapporti ben determinati, caratterizzati dalla dominanza di uno di essi.

Le misure dei rapporti isotopici vengono effettuate sia sulla frazione biogenica isolata che su roccia totale (sedimenti pelagici) e generalmente mostrano fluttuazioni corrispondenti e ampiezza di variazione dello stesso ordine di grandezza, anche se nel secondo caso si ha una maggior variabilità, dovuta ad un effetto diagenetico (soprattutto per il Paleogene-Neogene).

Le fluttuazioni nel tempo dei rapporti isotopici sono state causate da grandi variazioni climatico-ambientali e, almeno per il Pleistocene, sono risultate sincrone a livello globale. La stratigrafia isotopica si è quindi rivelata uno strumento di correlazione di precisione che integra utilmente i dati magnetostratigrafici e biostratigrafici per tutto il Cenozoico. WEAVER (1993) sottolinea l'importanza del metodo degli isotopi dell'ossigeno come uno degli strumenti fondamentali per la stratigrafia ad alta risoluzione del Quaternario.

Poiché, però, un singolo valore del rapporto isotopico non è univocamente riconoscibile, la stratigrafia isotopica deve essere sempre calibrata da uno strumento tempo-diagnostico e pertanto associata ad analisi radiometriche e biostratigrafiche.

12.3.1. - Gli isotopi dell'ossigeno

L'ossigeno presente in natura è rappresentato da tre isotopi stabili con le seguenti abbondanze (GARLICK, 1969): ^{16}O : 99,763%; ^{17}O : 0,0375%; ^{18}O : 0,1995%.

Pioniere della stratigrafia isotopica dell'ossigeno è stato certamente EMILIANI (1955), che basandosi sui lavori di UREY (1947), ha messo in evidenza come, durante la secrezione del carbonato di calcio della frazione biogenica (nel caso in questione foraminiferi planctonici pleistocenici), si produca un frazionamento isotopico tra ^{18}O e ^{16}O (espresso come rapporto $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$) che varia con la temperatura delle acque marine, secondo l'equazione semplificata:

$$T^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4 (\delta - \delta_w) \quad (\text{da RENARD } et \text{ alii, 1997, proposta per temperature inferiori a } 16^{\circ}\text{C})$$

dove δ è la deviazione del rapporto isotopico dell'ossigeno misurato nel carbonato e δ_w è quella del rapporto misurato nella CO_2 in equilibrio con le acque marine in cui la secrezione ha avuto luogo.

L'aumento del rapporto isotopico dell'ossigeno in un carbonato corrisponde quindi ad un abbassamento della temperatura, mentre la sua diminuzione ad un riscaldamento.

Le variazioni del rapporto isotopico $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ vengono espresse come differenza per mille ($\delta \text{ ‰}$) rispetto ad uno standard di riferimento secondo la formula:

$$\delta^{18}\text{O} = \left\{ \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{campione}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}} \right\} / \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}} \times 1000$$

Gli standard attualmente utilizzati sono il PDB (Peedee Belemnite) e lo SMOW (Standard Mean Ocean Water). Poiché lo standard PDB originale è da tempo non disponibile, sono stati introdotti alcuni standard secondari le cui composizioni isotopiche sono ricalibrate al PDB.

Pur essendo consapevole dell'importanza della composizione isotopica iniziale delle acque marine e quindi dell'effetto glaciale, EMILIANI (1955) riteneva che le fluttuazioni isotopiche fossero legate direttamente alla temperatura.

In realtà, SHACKLETON & OPDYKE (1973) hanno dimostrato che le fluttuazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno sono legate prevalentemente al rapporto isotopico delle acque dove la precipitazione o la secrezione del carbonato di calcio ha luogo e solo subordinatamente alla temperatura alla quale tale processo avviene. L'interpretazione delle curve isotopiche non è pertanto immediata, poiché il $\delta^{18}\text{O}$ dipende prevalentemente dal rapporto isotopico delle acque oceaniche, che varia nel corso dei tempi per effetto della formazione di calotte glaciali. Nel ghiaccio infatti si concentra preferenzialmente l'isotopo leggero ^{16}O (poiché H_2O^{16} ha una pressione di vapore maggiore di H_2O^{18} e quindi tende ad evaporare più facilmente dagli oceani ed a concentrarsi nelle calotte e nei ghiacciai) e, per effetto del bilanciamento, l'oceano si arricchisce prevalentemente nell'isotopo pesante ^{18}O . Se questi primi studi hanno dimostrato che le fluttuazioni pleistoceniche del $\delta^{18}\text{O}$ erano dominate da cambiamenti nel volume dei ghiacci, l'interpretazione delle variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ in sedimenti pelagici terziari si basava sull'assunzione che non ci fossero calotte glaciali prima del Miocene (SHACKLETON & KENNETT 1975; SAVIN *et alii*, 1975). SHACKLETON & KENNETT (1975) e SAVIN *et alii* (1975) hanno mostrato un picco negativo del $\delta^{18}\text{O}$ (-1.28 ‰) nell'Eocene inferiore seguito da un rapido aumento al limite Eocene-Oligocene e nel Miocene inferiore-medio ed hanno messo in evidenza la concordanza delle variazioni registrate alle basse e alte latitudini, desunte rispettivamente da foraminiferi planctonici e bentonici, fino al Miocene medio, seguita da una marcata divergenza. Tale divergenza è stata interpretata come dovuta allo stabilirsi di una circolazione circum-antartica simile a quella attuale (SAVIN *et alii*, 1975). Successivamente, gli studi degli anni '80 hanno ipotizzato e poi dimostrato la presenza di estesi ghiacciai continentali a partire dall'Oligocene inferiore (MATTHEWS & POORE, 1980; MILLER & FAIRBANKS, 1983, 1985). MILLER *et alii* (1987) hanno studiato in dettaglio le fluttuazioni del $\delta^{18}\text{O}$, basandosi su nuovi dati congiunti a quelli derivanti dagli studi precedenti e su un solido supporto magneto-biostratigrafico. Gli autori hanno quindi presentato la curva delle variazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno misurate su foraminiferi planctonici e bentonici del Terziario dell'Oceano Atlantico (fig. 1a). Attualmente è disponibile la curva delle variazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno per gli ultimi 100 m.a. (KROON *et alii*, 2002) (fig. 1b), che mostra chiaramente le variazioni climatiche a lungo termine dal mondo *greenhouse* del Paleogene inferiore al mondo *icehouse* dei tempi recenti.

Per quanto riguarda il Quaternario, KENNETH & PETERSON (2002) hanno messo in evidenza che le oscillazioni del $\delta^{18}\text{O}$ sono estremamente rapide, testimoniando altrettanto repentine variazioni climatiche che avvengono nell'ordine di anni o decine di anni (fig. 2).

Durante i periodi glaciali, le variazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno sono dovute principalmente a variazioni nel volume dei ghiacci continentali (effetto glaciale di EMILIANI, 1955) ed hanno pertanto un significato globale. Nei periodi non glaciali, durante i quali non sono presenti calotte glaciali permanenti, le fluttuazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno sono legate a variazioni della temperatura, e possono quindi avere un significato climatico locale. Esse non costituiscono quindi uno strumento di correlazione globale come durante i periodi glaciali.

EMILIANI (1955), basandosi sul sincronismo delle variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ osservate nei gusci di foraminiferi planctonici isolati prelevati in diverse carote provenienti dall'Atlantico settentrionale e dai Caraibi, ha distinto 17 "stadi isotopici", delimitati dai valori medi tra i massimi ed i minimi isotopici, che rappresentano alternanze di episodi glaciali ed interglaciali. La successione degli "stadi isotopici" è stata successivamente completata da SHACKLETON & OPDYKE (1973) che hanno distinto 23 stadi nelle Cronozone Brunhes e Matuyama, da WILLIAMS *et alii* (1988) che ne hanno riconosciuti 51, risalendo nel tempo fino al Pleistocene inferiore e da SHACKLETON & HALL (1989). WEAVER (1993) riassume che sono stati definiti ben 137 stadi isotopici per gli ultimi 3.3 Ma, dei quali 63 nel Quaternario, che riflettono cambiamenti climatici (alternanza di fasi glaciali e interglaciali) controllati da fattori astronomici (eccentricità dell'orbita terrestre con periodicità di 100.000 anni, obliquità dell'asse con periodicità di 41.000 anni e precessione degli equinozi con periodicità di 23.000 anni). I limiti tra gli stadi isotopici sono stati datati con grande accuratezza sia per interpolazione lineare (assumendo velocità di sedimentazione costante) tra punti datati indipendentemente come i limiti dei croni di polarità magnetica (RUDDIMAN *et alii*, 1987), sia per calibrazione del segnale isotopico con i cicli di Milankovitch (IMBRIE *et alii*, 1984; RUDDIMAN *et alii*, 1986).

Anche se lo studio delle variazioni del rapporto isotopico dell'ossigeno misurato sulla frazione biogenica isolata si è rivelato di estrema utilità per le correlazioni globali del Quaternario (fluttuazioni isotopiche sincrone ed individuabili globalmente fino allo stadio 63) e per la stratigrafia ad alta risoluzione, il metodo presenta alcune significative limitazioni, quali:

- alcuni *taxa* (coralli, alghe calcaree, echinodermi) esercitano un effetto fisiologico (effetto vitale) sul rapporto isotopico assimilato nell'esoscheletro. L'effetto vitale sembra comunque limitato nei foraminiferi, nei brachiopodi e nei molluschi. Per ovviare a tale limitazione è necessario effettuare le misurazioni sempre sulla stessa specie;

- alcuni *taxa* (foraminiferi planctonici) subiscono variazioni batimetriche (e quindi di temperatura) durante la secrezione del guscio. Non è quindi possibile applicare con precisione il metodo a *taxa* di cui non si conosce l'habitat, a causa delle variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ con la profondità;

- l'evaporazione e la diluizione (e quindi le variazioni di salinità) possono causare effetti locali rispettivamente di arricchimento e impoverimento in ^{18}O in bacini isolati o in aree costiere. A questo proposito PIERRE (1999) ha dimostrato che l'equazione sperimentale tra il valore del $\delta^{18}\text{O}$ e la salinità nel Mediterraneo ha una pendenza di 0.27 e quindi decisamente inferiore a quella dell'Oceano Atlantico (0.45), a causa dell'eccesso di evaporazione rispetto agli apporti di acque dolci;

- la maggior parte del Fanerozoico è caratterizzata da periodi non glaciali.

Gli studi degli anni '70-'80 oltre a quelli recentissimi (KROON *et alii*, 2002) hanno messo in evidenza che è possibile utilizzare il metodo degli isotopi dell'ossigeno anche per periodi anteriori al Quaternario, pure se con minor precisione. In particolare, se da un lato diversi Autori (e.g. MILLER & FAIRBANKS, 1983; KEIGWIN & KELLER, 1984; VERGNAUD-GRAZZINI & OBERHAENSLI, 1986; MILLER *et alii*, 1987; SHACKLETON & HALL, 1989) hanno ottenuto notevoli progressi nelle correlazioni stratigrafiche del Paleogene-Neogene basandosi sulle fluttuazioni isotopiche registrate dai foraminiferi, altri (e.g. MARGOLIS *et alii*, 1975; ANDERSON & STEINMETZ, 1981) hanno dimostrato che le curve ottenute dai nannofossili presentano un andamento concordante a quello dei foraminiferi, come del resto le analisi fatte su carbonato totale (RENARD, 1985, 1986).

12.3.2. - Gli isotopi del carbonio

Il rapporto isotopico del carbonio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), inizialmente trascurato poiché di difficile interpretazione, è diventato, nel corso degli ultimi anni, uno dei segnali geochimici più affidabili per la stratigrafia delle successioni pelagiche pre-quaternarie. I primi studi sulle variazioni del rapporto isotopico del carbonio sono stati condotti congiuntamente a quelli del $\delta^{18}\text{O}$ e risalgono ai primi anni '70 (DUPLESSY, 1972; SAVIN & DOUGLAS, 1973).

Il segnale isotopico del carbonio non è influenzato significativamente dalle variazioni di temperatura e risulta quindi meno sensibile all'effetto diagenetico rispetto al rapporto isotopico dell'ossigeno. Inoltre, la curva di variazione temporale del $\delta^{13}\text{C}$ presenta significativi accidenti geochimici (soprattutto negativi) che possono essere facilmente correlati e spesso corrispondono ad importanti limiti stratigrafici, come ad esempio al limite Permiano/Triassico, Cretacico/Paleogene, Paleocene/Eocene (e.g. KROONICK *et alii*, 1977; LETOLLE & RENARD, 1980; SCHOLLE & ARTHUR, 1980; SHACKLETON & HALL, 1984; RENARD, 1985, 1986; WEISSERT & CHANNEL, 1989; BAUD *et alii*, 1989; MAGARITZ, 1991; PRATT *et alii*, 1991; GALE *et alii*, 1993; JENKYN *et alii*, 1994; RENARD *et alii*, 1997; BRALOWER *et alii*, 2002).

RENARD *et alii* (1997) mettono in evidenza che il rapporto isotopico del carbonio che caratterizza le acque oceaniche è il risultato degli scambi tra tre serbatoi geochimici principali, che sono, in ordine di grandezza crescente: l'atmosfera, che ha un rapporto leggermente negativo (-7‰), la materia organica, che ha un rapporto molto negativo (-25‰) e che quindi ha una forte influenza sul sistema, ed i carbonati, che hanno un rapporto isotopico dello stesso ordine di quello delle acque marine ($+2\text{‰}$). I valori estremamente negativi del $\delta^{13}\text{C}$ della materia organica sono dovuti al frazionamento isotopico che avviene durante i processi fotosintetici: l'isotopo leggero ^{12}C viene infatti immagazzinato dai produttori primari durante la fotosintesi, in modo tale che atmosfera e idrosfera risultano relativamente impoverite in ^{12}C e arricchite in ^{13}C . Il ^{12}C viene successivamente rilasciato durante la decomposizione della materia organica nei sedimenti e nei suoli.

Le fluttuazioni nel rapporto $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ derivano quindi da variazioni nella produttività primaria (cioè dalla fertilità delle acque oceaniche superficiali), da variazioni nel livello di ossidazione e seppellimento della materia organica, legate rispettivamente ad eventi anossici e al tasso di sedimentazione e da variazioni del livello del mare. In particolare, l'aumento della produttività primaria, gli eventi anossici e le trasgressioni causano una fluttuazione positiva del $\delta^{13}\text{C}$. Le variazioni temporali del $\delta^{13}\text{C}$ misurato nei carbonati pelagici sono quindi imputabili a diverse cause e possono registrare da un lato le fluttuazioni della produttività primaria e quindi le crisi biologiche [escursione negativa del $\delta^{13}\text{C}$ al limite Permiano-Triassico (BAUD *et alii*, 1989) e al limite Cretacico-Paleogene (e.g. RENARD, 1986)] e dall'altro l'evoluzione della materia organica (fossilizzazione o al contrario riciclaggio) e quindi gli eventi anossici [escursione positiva del $\delta^{13}\text{C}$ al limite Cenomaniano-Turoniano (PRATT *et alii*, 1991)]. Molto interessante a questo proposito risulta la marcata escursione negativa del $\delta^{13}\text{C}$ che precede gli eventi anossici (BRALOWER *et alii*, 2002) (fig. 3).

RENARD *et alii* (1997) sottolineano che uno dei più grandi vantaggi della stratigrafia a isotopi del carbonio è la presenza di numerosi accidenti geochimici nella curva di evoluzione del $\delta^{13}\text{C}$, sia della frazione biogenica che del carbonato totale, che permettono correlazioni a grande distanza tra le successioni pelagiche. RENARD (1985, 1986) ha infatti proposto una zonazione geochimica per gli ultimi 140 Ma, basata sulle fluttuazioni a breve termine del $\delta^{13}\text{C}$, dove i limiti delle zone isotopiche coincidono con le fluttuazioni negative di maggior ampiezza (fig. 4).

Inoltre, poiché le grandi modificazioni della CO_2 nel sistema oceanico interessano, per interscambio, anche l'atmosfera e quindi i carbonati continentali (concrezioni, paleosuoli, uova di dinosauro, denti di roditori) (IATZOURA *et alii*, 1991; CERLING, 1992; COJAN *et alii*, 1994; KOCH *et alii*, 1995), si aprono interessanti prospettive per l'utilizzo del metodo degli isotopi del carbonio nelle correlazioni tra le successioni marine e continentali.

12.3.3. - Gli isotopi dello stronzio

La stratigrafia a isotopi dello stronzio ha avuto un importante sviluppo solo negli ultimi dieci anni, rivelando grandi potenzialità per la correlazione e la datazione numerica delle rocce sedimentarie.

A differenza degli altri metodi della stratigrafia isotopica, l'evoluzione del rapporto tra gli isotopi stabili dello stronzio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dipende prevalentemente dal decadimento radioattivo del ^{87}Rb in ^{87}Sr , dando luogo ad una curva (fig. 5) che è stata definita con notevole accuratezza per gli ultimi 206 Ma e che mostra che il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è variato durante il Fanerozoico oscillando tra 0.7068 e 0.7092 (e.g. PETERMAN *et alii*, 1970; BURKE *et alii*, 1982; FAURE, 1982; DE PAOLO & INGRAM, 1985; MCARTHUR, 1994, 1998).

L'evoluzione a lungo termine del rapporto isotopico dello stronzio mostra un decremento generale dal Precambriano al Permiano ed un improvviso aumento nel Triassico, per decrescere poi nuovamente fino al Giurassico superiore; successivamente, i valori del rapporto aumentano nel Cretacico superiore e, a partire dall'Eocene superiore, si assiste ad un rapido e regolare incremento fino a raggiungere i valori attuali (0.7092).

Lo stronzio è un elemento affine al calcio, al quale è associato in molti minerali marini, come la calcite, biogenica e non, l'apatite e la barite. Il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ contenuto in questi minerali riflette la composizione isotopica delle acque marine in equilibrio con essi. Poiché la curva di variazione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è nota, teoricamente dovrebbe essere sufficiente misurare tale rapporto in un campione (foraminiferi, brachiopodi, belemniti, calcare puro, denti di pesci, ecc.) per datarlo.

In realtà, se da un lato si può ovviare al fatto che specifici valori del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ possono ripetersi nel tempo utilizzando, per la loro discriminazione, criteri biostratigrafici e magnetostratigrafici, dall'altro vi sono intervalli di tempo nei quali il rapporto è cambiato così leggermente (ad esempio nell'Aaleniano) da non permettere una risoluzione cronologica adeguata. Inoltre, premessa fondamentale per un'analisi corretta è che il campione non sia alterato (MCARTHUR, 1994).

Il rapporto isotopico dello stronzio misurato in un campione viene spesso espresso come valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ o come differenza aritmetica rispetto ad uno standard:

$$\delta^{87}\text{Sr} = \left[\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{standard}} - \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{campione}} \right] \times 10^5 \text{ (oppure } 10^6 \text{)}$$

MCARTHUR (1998) riporta come standard più utilizzati il MSS (Modern Seawater Strontium), che è il rapporto isotopico dello stronzio negli oceani attuali (0.709175) ed il NIST 987 (prima SRM 987) che corrisponde a 0.710248.

McARTHUR (1998) mette in evidenza che lo stronzio contenuto negli oceani deriva da tre sorgenti, ciascuna caratterizzata da un determinato valore del rapporto isotopico: la circolazione idrotermale in corrispondenza delle dorsali, la ricristallizzazione dei carbonati durante la diagenesi e l'apporto dei fiumi. La prima sorgente tende a fare diminuire il rapporto isotopico dello stronzio, poiché è arricchita nello stronzio lisciviato dai basalti della crosta oceanica che hanno un rapporto pari a 0.703. La ricristallizzazione dei carbonati apporta solo una piccola quantità di stronzio che attualmente ha un rapporto isotopico corrispondente a 0.708. I fiumi contengono lo stronzio dilavato dalle rocce della crosta continentale, che ha un rapporto isotopico che varia in base all'età ed al tipo di roccia che viene alterata. Il valore medio globale del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nei fiumi attuali è di 0.712 ± 0.001 (McARTHUR, 1998).

Le fluttuazioni della curva del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dipendono pertanto dalle variazioni della quantità di stronzio fornito da queste tre sorgenti e dalla variazione nel tempo nei valori del rapporto isotopico nei fiumi e nelle acque interstiziali; il rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ della crosta oceanica non è infatti cambiato significativamente durante il Fanerozoico (variazione < 0.001). Le variazioni del flusso di stronzio proveniente da queste tre sorgenti e del rapporto isotopico delle ultime due dipendono a loro volta da cambiamenti nell'attività delle dorsali e da cambiamenti climatici globali.

Si è quindi cercato di mettere in relazione le fluttuazioni di maggior ampiezza con gli eventi tettonici globali; ad esempio il rapido aumento nel rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a partire da 42 Ma fino ad oggi è stato spesso messo in relazione con il sollevamento e denudamento della catena himalayana (EDMOND, 1992; RICHTER *et alii*, 1992; GODDERIS & FRANCOIS, 1995) o con lo sviluppo delle calotte antartiche. In realtà, McARTHUR (1998) sostiene che il rapido aumento del rapporto isotopico dello stronzio ha avuto inizio prima di un consistente sollevamento dell'Himalaya.

Le potenzialità di applicazione globale della stratigrafia ad isotopi dello stronzio derivano principalmente dall'assunzione che le acque oceaniche sono isotopicamente omogenee rispetto al rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, poiché il tempo di residenza dello stronzio nelle acque oceaniche ($> 10^6$ anni) è decisamente superiore al tempo di rimescolamento delle stesse ($> 10^3$ anni). La conseguenza principale dell'uniformità isotopica in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ delle acque oceaniche è che lo stronzio contenuto nei minerali dei sedimenti marini depositi nello stesso momento ha un identico valore del rapporto isotopico. Pertanto, un determinato valore del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ è caratteristico, ovunque nel mondo, di un momento preciso nel tempo: in questo senso le correlazioni con gli isotopi dello stronzio potrebbero essere considerate cronocorrelazioni (McARTHUR, 1998).

RENARD *et alii* (1997) mettono comunque in evidenza che, se da un lato le curve di evoluzione del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permettono datazioni relative con una precisione inferiore al milione d'anni per il Cenozoico, dall'altro alcuni tentativi di correlazione tra successioni cretacee di piattaforma e bacinali non concordano con i dati biostratigrafici. WILSON *et alii* (1995) hanno utilizzato con successo il metodo degli isotopi dello stronzio per ricostruire l'evoluzione stratigrafica delle successioni carbonatiche di acque basse, campionate durante il Leg 144 ODP (guyot del Pacifico), dove i metodi più convenzionali della bio- e magnetostratigrafia risultavano difficilmente applicabili.

12.3.4. - Gli isotopi dello zolfo

Di un certo interesse, nonostante la grande variabilità delle misure ottenute per uno stesso periodo, si è rivelato lo studio delle variazioni degli isotopi dello zolfo ^{32}S e ^{34}S .

In particolare, CLAYPOOL *et alii* (1980) e ODIN *et alii* (1982) hanno messo in evidenza l'esistenza di una significativa variazione a lungo termine del rapporto $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, con valori elevati nel Cambriano ($+30\text{‰}$), seguiti da una diminuzione progressiva fino al Permiano superiore ($+10\text{‰}$) e da un nuovo aumento fino ai valori attuali ($+21\text{‰}$). L'evoluzione generale del rapporto isotopico dello zolfo è interrotta da tre brusche variazioni positive (accidenti geochimici) nel Precambriano superiore (evento Yudomski), alla fine del Devoniano (evento Souris) e nel Triassico (evento Rot) e da due escursioni negative, rispettivamente nel Permiano e alla fine del Paleogene (fig. 6).

L'evoluzione del rapporto isotopico dello zolfo è messa in relazione alle fluttuazioni negli scambi tra le evaporiti ($\delta^{34}\text{S}$ positivo) ed i solfuri ($\delta^{34}\text{S}$ negativo).

VEIZER *et alii* (1980) hanno messo in evidenza l'esistenza di una correlazione tra l'evoluzione del $\delta^{34}\text{S}$ e quella del $\delta^{13}\text{C}$, che sembra essere dovuta alla variazione nel tempo dei rapporti zolfo ossidato/zolfo ridotto e carbonio ossidato/carbonio ridotto.

Secondo RENARD *et alii* (1997), la limitazione più significativa del metodo degli isotopi dello zolfo risiede nella grande variabilità del valore del segnale isotopico, che può raggiungere anche l'ordine del 15‰ .

PIERRE *et alii* (1984) hanno comunque ottenuto risultati attendibili utilizzando tale metodo per la datazione relativa di alcune formazioni del Devoniano-Carbonifero della Francia settentrionale e del Belgio.

12.4. - LE OSCILLAZIONI DEL CONTENUTO IN CaCO_3

La misurazione delle fluttuazioni del tenore in CaCO_3 nei carbonati pelagici è sicuramente uno dei metodi di stratigrafia chimica più semplici dal punto di vista analitico ed il primo che è stato storicamente applicato.

L'apparente sincronia delle oscillazioni del contenuto in CaCO_3 nei sedimenti oceanici è stata notata per la prima volta da ARRHENIUS (1952), analizzando due carote prelevate in corrispondenza della dorsale del Pacifico orientale.

Successivamente tali oscillazioni furono correlate a quelle misurate nei sedimenti campionati nell'Oceano Indiano (OLAUSSON, 1960; BERGER & VINCENT, 1981) e la buona corrispondenza ottenuta ha portato alla numerazione delle singole oscillazioni nell'intervallo di tempo Pliocene-Quaternario (HAYS *et alii*, 1969; DUNN & MOORE, 1981). In particolare, ogni accidente negativo è indicato dall'iniziale della cronozona di polarità a cui appartiene (ad esempio M per Matuyama, Gu per Gauss, Gi per Gilbert, ecc.) e da una cifra indicante la sua posizione all'interno della stessa (fig. 7).

Le fluttuazioni del CaCO_3 sono state messe in relazione a diversi fattori quali variazioni nell'apporto di carbonato di calcio, oscillazioni della dissoluzione (che aumenta con la profondità) e variazioni nel sistema oceanico (venti, circolazione, temperature, produttività) causate da cambiamenti climatici (RUDDIMAN & McINTYRE, 1976; WEAVER, 1993).

Secondo RENARD *et alii* (1997) le fluttuazioni del CaCO_3 rappresentano uno degli strumenti più utili per le correlazioni stratigrafiche del Quaternario marino, soprattutto all'interno di uno stesso bacino oceanico. Sebbene sia di una certa utilità per le correlazioni dei sedimenti più recenti dell'Oligocene (KENNETT, 1982), l'utilizzo del metodo delle oscillazioni del contenuto in CaCO_3 nei carbonati pelagici più antichi presenta invece notevoli problemi a causa degli effetti della compattazione e della diagenesi.

12.5. - GLI ELEMENTI IN TRACCIA DEI CARBONATI

Lo studio del tenore degli elementi in traccia contenuti nei carbonati, ed in particolar modo in quelli pelagici che non risentono della contaminazione delle acque meteoriche durante la diagenesi e sono costituiti prevalentemente da organismi che sintetizzano una sola specie minerale (la calcite), permette di ricostruire le variazioni temporali della composizione chimica delle acque oceaniche e rappresenta pertanto uno dei metodi della stratigrafia chimica.

La maggior parte degli elementi chimici disciolti nelle acque marine presenta una concentrazione che si discosta molto dal punto di saturazione. Questi elementi non possono quindi precipitare direttamente, ma vengono incorporati in altri composti, come ad esempio il CaCO_3 . Tale processo di co-precipitazione può avvenire per diversi meccanismi (inglobamento nel reticolo cristallino, adsorbimento, occlusione, ecc.) e dipende essenzialmente dal rapporto molare tra l'elemento in traccia ed il calcio nelle acque marine e dal coefficiente apparente di incorporamento.

Lo stronzio che, avendo raggio ionico simile al calcio, viene facilmente incorporato nel CaCO_3 , è uno degli elementi in traccia più frequentemente utilizzati nella stratigrafia chimica dei carbonati bacinali. Esso viene inoltre impiegato per le ricostruzioni paleoambientali (con particolare riferimento alle variazioni di salinità) nelle facies di piattaforma. La curva delle variazioni temporali del tenore in stronzio (GRAHAM *et alii*, 1982; RENARD, 1985), che esprime le variazioni del rapporto Sr/Ca nelle acque marine nel corso dei tempi, presenta un'evoluzione a lungo termine con valori bassi nel Giurassico, un aumento nel Cretacico inferiore, un picco minimo nell'Aptiano-Albiano ed un tenore massimo nel Miocene; tale evoluzione risulta complicata da oscillazioni di secondo ordine che hanno permesso di definire una zonazione geochemica che completa quella del $\delta^{13}\text{C}$ (RENARD 1985, 1986).

Secondo RENARD (1985), le variazioni a lungo termine dello stronzio sono legate alle fluttuazioni nell'attività idrotermale sottomarina in corrispondenza delle dorsali, mentre quelle a breve termine dipendono dai grandi cicli trasgressivo-regressivi che provocano variazioni nella produttività dei carbonati. Inoltre, le variazioni del tenore in stronzio dei carbonati pelagici rappresentano un ottimo segnale delle crisi delle piattaforme carbonatiche.

Il magnesio ha sinora mostrato potenzialità stratigrafiche analoghe a quelle dello stronzio, sin dai primi studi di SAVIN & DOUGLAS (1973). RENARD (1979) ha dimostrato che il contenuto in Sr e Mg nei carbonati di ambiente marino neritico mostra una correlazione diretta che permette di utilizzarli come indicatori di paleosalinità. Analisi paleoecologiche hanno permesso di testare la validità di tale approccio in successioni del Paleozoico inferiore del Canada e del Giurassico dei Carpazi. Nei calcari pelagici, il contenuto in Sr e Mg mostra invece una correlazione inversa (RENARD, 1986): l'inversione di correlazione tra i due elementi passando dall'ambiente neritico a quello pelagico può essere quindi un utile strumento nell'analisi paleoecologica. Per quanto riguarda la curva di variazione temporale del Mg contenuto nei carbonati pelagici, essa risulta di più difficile interpretazione rispetto a quella dello Sr, essendo il Mg più sensibile alla diagenesi. La curva del Mg, oltre ad essere meno spettacolare rispetto a quella dello Sr, se ne discosta significativamente, mostrando valori molto bassi nel Miocene ed i valori più alti nel Giurassico superiore-Cretacico inferiore.

L'interpretazione delle variazioni temporali del tenore in manganese è più complessa rispetto agli elementi in traccia sopra discussi. Le variazioni di manganese nei sedimenti pelagici generalmente registrano infatti le fluttuazioni temporali dello stato di ossigenazione delle acque marine (e.g. FRAKES & BOLTON, 1984; ARTHUR *et alii*, 1987). Poiché la solubilità del manganese in condizioni riducenti è di alcuni ordini di grandezza maggiore di quella in acque marine ossigenate, negli ambienti ossidanti il manganese può precipitare direttamente sotto forma di MnO_2 o co-precipitare nelle fasi carbonatiche, mentre negli ambienti anossici il Mn^{2+} viene incorporato solo nel reticolo cristallino del carbonato di calcio, se vi è sufficiente bicarbonato (HCO_3^-) in soluzione. L'arricchimento in Mn dei sedimenti marini avviene quindi prevalentemente ai margini ossigenati di bacini anossici. A questo proposito, PRATT *et alii* (1991) in sezioni della Normandia e del Colorado hanno dimostrato che l'escursione positiva del $\delta^{13}\text{C}$ al limite Cenomaniano-

Turoniano coincide con un escursione positiva del tenore in manganese in calcari depositi in un contesto da persistentemente a intermittenemente ben ossigenato durante un evento anossico, anche se in quest'ultimo caso risulta più rapida e di più breve durata. La coincidenza tra l'escursione positiva del tenore in manganese dei carbonati e quella del rapporto isotopico del carbonio nella materia organica e nei carbonati viene interpretata da PRATT *et alii* (1991) come dovuta ad un'espansione della zona di minimo dell'ossigeno, che ha causato la dissoluzione degli ossidi di manganese formati in precedenza e l'inglobamento del Mn²⁺ in soluzione nel reticolo cristallino dei carbonati che si sono depositati nella zona di mescolamento tra le acque ossigenate e quelle anossiche.

ACCARIE *et alii* (1989, 1992) hanno proposto una correlazione tra gli elevati tenori del contenuto in Mn dei carbonati e gli innalzamenti del livello del mare, mentre altri Autori (EMMANUEL & RENARD, 1993; CORBIN, 1994) hanno messo in evidenza la possibilità di caratterizzare i vari sistemi di una sequenza deposizionale in base al contenuto in Mn dei carbonati. In particolare, i sistemi di stazionamento basso sono caratterizzati da tenori in Mn bassi e costanti; tra la superficie di trasgressione e quella di massima ingressione si ha un aumento del contenuto in Mn fino ad un picco massimo, oltre il quale si ha una decrescita continua fino a valori minimi in corrispondenza del limite di sequenza. È opportuno infine ricordare che lo studio degli elementi in traccia nei sapropel pliocenici del Mediterraneo ha messo in evidenza la loro importanza nella ricostruzione dei paleoambienti euxinici. Una vivace discussione scientifica è tuttora in atto sull'uso delle variazioni delle concentrazioni di bario nei sedimenti come tracciante di eventi di paleoproduttività.

12.6. - LE ANOMALIE IN IRIDIO

Le anomalie nella concentrazione di particolari elementi chimici, come l'iridio, pur essendo eventi puntuali che non permettono di stabilire una zonazione geochimica, possono risultare di notevole interesse poiché caratterizzano punti specifici nella scala stratigrafica.

L'importanza dell'iridio come marker stratigrafico risiede nel fatto che tale elemento ha una concentrazione crostale molto inferiore rispetto alla sua abbondanza nel mantello e, soprattutto, nel cosmo. Quando ALVAREZ *et alii* (1980) hanno messo in evidenza la presenza di un'anomalia nella concentrazione di iridio (pari a 9 ppb) in un livello di argilla al limite Cretacico-Paleogene nella sezione di Gubbio, si è scatenato un vivace dibattito tra coloro che sostenevano un'origine cosmica e quelli che suggerivano una provenienza mantellica (vulcanica). Tale anomalia è stata successivamente segnalata in tutte le successioni pelagiche complete del limite e la scoperta di zirconi nicheliferi di provenienza extraterrestre ad essa associati, oltre ad altre evidenze di impatto meteoritico ha fatto propendere per un'origine cosmica.

Il fatto che tale anomalia di iridio sia stata segnalata anche in successioni continentali sottolinea la sua importanza come strumento di correlazione tra le successioni marine e continentali.

Poiché un aumento nel tenore di iridio nelle rocce sedimentarie generalmente indica la provenienza di materiale extraterrestre, supponendo un tasso d'apporto costante è possibile stimare la durata degli intervalli a sedimentazione condensata (ROCCHIA *et alii*, 1986) misurando il tenore di iridio.

Altre anomalie nella concentrazione di iridio sono state riscontrate con certezza anche al di sotto del limite Eocene-Oligocene (ALVAREZ *et alii*, 1982; MONTANARI *et alii*, 1993) e nel Pleistocene superiore (KYTE & BROWLEE, 1985).

12.7. - IL TENORE IN TERRE RARE

Sebbene ancora di limitato utilizzo in stratigrafia, le terre rare (14 elementi chimici compresi tra il La ed il Lu) rappresentano dei potenziali marker per le crisi biologiche e gli eventi anossici (RENARD *et alii*, 1997) e per le correlazioni stratigrafiche.

Le terre rare, ad eccezione del Ce, raggiungono raramente la concentrazione di saturazione nelle acque marine, pertanto non precipitano direttamente, ma vengono estratte dall'oceano per mezzo di processi di scambio ionico e co-precipitazione nei carbonati e nei noduli di manganese.

Lo spettro delle terre rare (normalizzate al NASC) nelle acque marine attuali ha un andamento caratteristico, che mostra bassi tenori in Ce ed un arricchimento in terre rare pesanti (Er, Yb) rispetto a quelle leggere (La, Nd, Sm). ALBAREDE (1990) ha confrontato tale spettro con quello ottenuto da fosfati del Cretacico (denti di pescecane) e da conodonti devoniani, mettendo in evidenza che se il primo ha una forma identica all'attuale, il secondo è molto differente, suggerendo che i mari devoniani fossero più riducenti e caratterizzati da una produttività primaria diversa.

12.8. - ESEMPI ITALIANI

La stratigrafia degli isotopi dell'ossigeno rappresenta sicuramente uno dei principali strumenti di correlazione dei sedimenti marini quaternari in Italia. Si vedano, a questo proposito, gli esempi riportati negli ultimi paragrafi dei capitoli 7 (Unità magnetostratigrafiche) e 11 (Stratigrafia sequenziale).

Stratigrafia chimica nella successione cretatico-paleogenica dell'area di Gubbio

La stratigrafia a isotopi dell'ossigeno e del carbonio è stata inoltre applicata alle famose sezioni cretatico-paleogeniche dell'area di Gubbio (CORFIELD *et alii*, 1991), fornendo dati di indubbio valore stratigrafico. In particolare lo studio dettagliato delle oscillazioni del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ lungo le sezioni del Bottaccione e della Contessa, calibrato da una biostratigrafia ad alta risoluzione e dall'analisi magnetostratigrafica, ha messo in evidenza la presenza di un aumento del $\delta^{18}\text{O}$ al limite Cretatico-Paleogene ed una concomitante diminuzione del $\delta^{13}\text{C}$ attraverso il limite stesso seguito da un picco positivo nel Paleocene (fig. 8). Se il picco positivo del $\delta^{18}\text{O}$ è messo in relazione ad un raffreddamento climatico registrato a livello globale, la diminuzione del $\delta^{13}\text{C}$ è connessa ad un rapido declino nel tasso di utilizzo del ^{12}C da parte delle alghe fotosintetiche (CORFIELD *et alii*, 1991). In realtà, gli Autori mettono in evidenza che il minimo del $\delta^{13}\text{C}$ è posizionato sopra il limite Cretatico-Paleogene a causa dell'effetto della diagenesi e presenta quindi un ritardo rispetto ai dati isotopici ottenuti dal DSDP (SHACKLETON *et alii*, 1985) (fig. 9).

Inoltre lungo la sezione cretatica del Bottaccione (Gubbio), JENKYN *et alii* (1994) hanno analizzato le variazioni del $\delta^{13}\text{C}$, mettendo in evidenza la possibilità di correlare la Scaglia con il Chalk inglese (Inghilterra sud-orientale) in base alla stratigrafia isotopica. La curva del $\delta^{13}\text{C}$ nella sezione del Bottaccione è molto simile a quella ottenuta nelle sezioni inglesi; entrambe le curve mostrano escursioni positive minori nel Cenomaniano medio, nel Turoniano medio e superiore, nel Coniaciano basale e al passaggio Santoniano-Campaniano e l'accidente positivo al limite Cenomaniano-Turoniano. La correlazione isotopica mette inoltre in evidenza che esistono notevoli discrepanze nella posizione dei limiti dei piani Turoniano-Coniaciano-Santoniano ottenuti in base alla biostratigrafia a macrofossili (Chalk inglese) rispetto a quelli basati sulla zonazione a foraminiferi e nannofossili (sezione di Gubbio).

Uno degli esempi italiani più famosi di applicazione delle metodologie della stratigrafia chimica concerne la scoperta dell'anomalia di iridio al limite Cretatico-Paleogene nelle sezioni di Gubbio (ALVAREZ *et alii*, 1980). Come già evidenziato nel paragrafo 12.6., il tenore di iridio nel livello di argilla che materializza tale limite raggiunge una concentrazione di 9 ppb che supera da 30 a 100 volte la concentrazione di iridio negli strati sottostanti e sovrastanti. Tale anomalia, riconosciuta in tutte le sezioni complete marine e continentali che attraversano il limite Cretatico-Paleogene, costituisce insieme al picco negativo del $\delta^{13}\text{C}$ uno dei marker più precisi di tale limite ed è stata ricondotta all'impatto di materiale extraterrestre.

Stratigrafia chimica nelle successioni plio-pleistoceniche dell'Italia meridionale

Per quanto riguarda analisi di stratigrafia chimica effettuate su sedimenti più recenti, vanno menzionati i lavori di NIJENHUIS (1999) concernenti la sezione pliocenica di Capo Rossello (Sicilia) e la sezione pleistocenica di Vrica (Calabria). NIJENHUIS (1999) mette in evidenza che le sezioni plioceniche affioranti in Sicilia sono caratterizzate da cicli carbonatici dati dall'alternanza di livelli grigi (paragonabili ai sapropel, ma contenenti meno carbonio organico)-bianchi-beige-bianchi, la cui origine è probabilmente legata all'interazione tra i processi di produttività carbonatica, dissoluzione e apporto di argilla. Nella sezione di Capo Rossello sono presenti, intercalati a questi cicli, intervalli laminati a volte contenenti diatomee. Un paragone tra le analisi geochimiche effettuate lungo questa sezione e quella di Punta di Maiata, dove gli intervalli laminati sono assenti, mette in evidenza la presenza di una maggior quantità di Ba e di C_{org} nella prima e maggiori valori del rapporto di Ti, Ni, V rispetto all'Al. Le differenze riscontrate nei parametri geochimici relativi alle due sezioni sono dovute alla presenza degli intervalli laminati a Capo Rossello, la cui origine è imputabile ad aumento di produttività in concomitanza con la presenza di condizioni anossiche locali.

Studi geochimici effettuati sulla laminite pleistocenica della sezione di Vrica ed un paragone tra questi e le analisi condotte su sapropel coevi provenienti dai siti ODP 967 e 969 hanno messo in evidenza significative differenze. In particolare, la sezione di Vrica risulta caratterizzata dalla diminuzione dei valori di N_{tot} , $\text{C}_{\text{org}}/\text{N}_{\text{tot}}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ e da valori comparativamente più bassi dei rapporti Ba/Al, Ti/Al e Zr/Al rispetto ai sapropel dell'ODP (fig. 10). NIJENHUIS (1999) ha messo in evidenza che tali differenze sono legate principalmente a deposizione in paleoambienti differenti e solo in parte al fatto che la sezione di Vrica è una sezione a terra ed è stata pertanto soggetta a sollevamento, alterazione ed erosione. La laminite della sezione di Vrica, più spessa, più argillosa e più povera in carbonio organico rispetto ai sapropel coevi dei siti ODP 967 e 969, si è infatti deposta in un contesto di acque più basse (bassi valori del rapporto Ba/Al), con tassi di sedimentazione più elevati, più vicino a terra (valori più bassi di Ti/Al e Zr/Al) ed in una zona più occidentale del Mediterraneo (valori più negativi del $\delta^{13}\text{C}$) rispetto ai sapropel.

BIBLIOGRAFIA

- ACCARIE H., RENARD M., DE KONINCK J.F., BEAUDOIN B. & FLEURY J.J. (1989) - *Géochimie des carbonates (Mn, Sr) et minéralogie des argiles des calcaires pélagique sénoniens. Relations avec les variations eustatiques (Massif de la Maiella, Abruzzes, Italie)*. C.R. Acad. Sci Paris, II, **309**: 1679-1685.
- ACCARIE H., RENARD M. & JORGENSEN N.O. (1992) - *Le manganèse dans le carbonates pélagique: outil d'intérêt stratigraphique et paléogéographique (le Sénonien d'Italie centrale, de Tunisie et du Danemark)*. C.R. Acad. Sci Paris, II, **317**: 65-72.
- ALBAREDE F. (1990) - *Les anciens océans*. Court. CNRS, **76**: 50-51.
- ALVAREZ L.W., ALVAREZ W., ASARO F. & MICHEL H.V. (1980) - *Extraterrestrial cause for Cretaceous/Tertiary boundary extinctions*. Science, **208**: 1095-1108.
- ALVAREZ W., ASARO F., MICHEL H.V. & ALVAREZ L.W. (1982) - *Iridium anomalies approximately synchronous with terminal Eocene extinctions*. Science, **216**: pp. 886.
- ANDERSON T.F. & STEINMETZ J.C. (1981) - *Isotopic and biostratigraphical records of calcareous nannofossils of a Pleistocene core*. Nature, **294**: 741-744.
- ARRHENIUS G. (1952) - *Sediment cores from East Pacific*. Rep. Swed. Deep Sea Exp. 1947-1948, **5**: 1-228.
- ARTHUR M. A., SCHLANGER S.O. & JENKYN H.C. (1987) - *The Cenomanian-Turonian anoxic event II. Paleocyanographic controls and organic matter production and preservation*. In BROOKS J. & FLEET A. (Eds.): *Marine Petroleum Source Rocks*. Geol. Soc. London Spec. Publ., **26**: 401-420.
- BAUD A., MAGARITZ M. & HOLSER W.T. (1989) - *Permian-Triassic of the Tethys: Carbon isotope studies*. Geol. Rund., **78**, 2: 649-677.
- BENDER M. (2002) - *Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition*. Earth Planet. Sci Lett., **204**, 275-289.
- BLUNIER T., BROOK E.J. (2001) - *Timing of millennia-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period*. Science, 109-112.
- BERGER W.H. & VINCENT E. (1981) - *Chemostratigraphy and biostratigraphic correlation exercises in systemic stratigraphy*. Oceanol. Acta, **26**: 115-127.
- BRALOWER T.J., KELLY D.C. & LECKIE R.M. (2002) - *Biotic effects of abrupt Paleocene and Cretaceous climatic effects*. JOIDES Journal, **28**, 1: 29-34.
- BURKE W.H., DENISON R.E., HETERINGTON E.A., KOEPNICK R.B., NELSON H.F. & ODO J. (1982) - *Variation of $^{67}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time*. Geology, **10**: 516-519.
- CERLING T.E. (1992) - *Use of carbon isotopes in paleosols as an indicator of the $P(\text{CO}_2)$ of the paleoatmosphere*. Global Biogeochem. Cycles, **6**, 3: 307-314.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H. & ZAK I. (1980) - *The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation*. Chem. Geol., **28**: 199-260.
- COJAN I., RENARD M., COLSON J. & EMMANUEL L. (1994) - *Essai de stratigraphie haute résolution en milieu continental. Apport et limites des variations climatiques (Provence - Cretace sup.-Paléocène)*. I Congrès français Stratigraphie, Toulouse. Strata, **1**, 6: pp. 150.
- CORBIN J.C. (1994) - *Evolution géochimique du Jurassique du SE France: Influence des variations du niveau marine et de la tectonique*. Mem. Sci. Terre Univ. P. M. Curie Paris, **94**, 12: pp. 173.
- CORFIELD R.M., CARLIDGE J.E., PREMOLI SILVA I. & HOUSLEY R.A. (1991) - *Oxygen and carbon isotope stratigraphy of the Paleogene and Cretaceous limestones in the Bottaccione Gorge and the Contessa Highway sections, Umbria, Italy*. Terra Nova, **3**: 414-422.
- DE PAOLO D.J. & INGRAM B.L. (1965) - *High-resolution stratigraphy with strontium isotopes*. Science, **227**: 938-941.
- DUNN A. & MOORE T.C. JR. (1981) - *Late Miocene-Pliocene magnetic Epoch 9 – Gilbert Epoch calcium carbonate stratigraphy of the Equatorial Pacific Ocean*. Geol. Soc. Amer. Bull., **92**: 408-451.
- DUPLESSY J.C. (1972) - *La géochimie des isotopes stables du carbone dans la mer*. Thesis, Paris Univ. VI, pp. 196.
- EDMOND J.M. (1992) - *Himalaya tectonics, weathering processes and the strontium isotope record in marine limestones*. Science, **258**: 1594-1597.
- EMILIANI C. (1955) - *Pleistocene temperatures*. J. Geol., **63**, 6: 538-578.
- EMMANUEL L. & RENARD M. (1993) - *Carbonate geochemistry (Mn, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of the Late Tithonian- Berriasian pelagic limestones of the vocontian trough (SE France)*. Bull. Centres Rec. Explor.- Prod. Elf Aquitaine, **17**, 1: 205-221.
- FAURE G. (1982) - *The marine strontium geochronometer*. In ODIN G.S. (Ed.): *Numerical dating in stratigraphy*. John Wiley & Sons, 73-80.
- FRAKES L.A. & BOLTON B.R. (1984) - *Origin of manganese giants: sea level change and anoxic-oxic history*. Geology, **12**: 83-86.
- GALE A.S., JENKYN H.C., KENNED W.J. & CORFIELD R.M. (1993) - *Chemostratigraphy versus biostratigraphy: data from around the Cenomanian-Turonian boundary*. J. Geol. Soc. London, **150**: 29-32.

- GARLICK G.D. (1969) - *The stable isotopes of Oxygen*. In WEDEPOHL K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*, 8B. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- GODDERIS Y. & FRANCOIS L.M. (1995) - *The Cenozoic evolution of the strontium and carbon cycles: relative importance of continental erosion and mantle exchanges*. *Chem. Geol.* **126**: 169-190.
- GRAHAM D.W., BENDER M.L., WILLIAMS D.S. & KEIGWIN L.D. (1982) - *Strontium calcium ratio in Cenozoic planktonic foraminifera*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**: 1281-1292.
- HAYS J.D., SAITO T., OPDYKE N.D. & BURCKLE L.H. (1969) - *Pliocene-Pleistocene sediments of equatorial Pacific, their paleomagnetic, biostratigraphic and climatic record*. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **80**: 1481-1514.
- IATZOURA A., KOJAN I & RENARD M. (1991) - *Géochimie des coquilles d'oeufs des Dinosaures, Maastrichtien, Aix en Provence (France)*. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **312**: 1343-1349.
- IMBRIE J., HAYS J.D., MARTINSON D.G., MCINTYRE A., MIX A.C., MORLEY J.J., PISIAS N.G., PRELL W.L. & SHACKLETON N.J. (1984) - *The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}O$ record*. In BERGER A., IMBRIE J., HAYS J., KUKLA J. & SALTZMAN B. (Eds.): *Milankovitch and climate*. NATO ASI series C; Mat. and Phys. Sciences, **126**: 269-305.
- JENKYN H.C., GALE A.S. & CORFIELD R.M. (1994) - *Carbon- and oxygen- isotope stratigraphy for the English Chalk and Italian Scaglia and its paleoclimatic significance*. *Geol. Mag.*, **131**, 1: 1-34.
- KEIGWIN D. & KELLER G. (1984) - *Middle Oligocene cooling from Equatorial Pacific DSDP site 77B*. *Geology*, **12**: 16-19.
- KENNETT J.P. (1982) - *Marine Geology*. Univ. Rhode Island, Kingston. Prentice Hall (Ed.): pp. 813.
- KENNETT J.P. & PETERSON L.C. (2002) - *Rapid climate change: ocean response to Earth System instability in the Late Quaternary*. *JOIDES Journal*, **28**, 1: 5-10.
- KOCH P.L., ZACHOS J.C. & DETTMAN D.L. (1995) - *Stable isotope stratigraphy and paleoclimatology of the Paleocene Bighorn Basin (Wyoming, USA)*. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **115**: 61-89.
- KROON D., NORRIS R.D. & WILSON P. (2002) - *Exceptional global warmth and climatic transients recorded in oceanic sediments*. *JOIDES Journal*, **28**, 1: 11-18.
- KROOPNICK P., MARGOLIS S.V., & WONG C.S. (1977) - *$\delta^{13}C$ variations in marine carbonate sediments as indicator of the CO_2 balance between the atmosphere and the oceans. The fate fossil fuel CO_2 in the Ocean*. Plenum Press: 295-321.
- KYTE F.T. & BROWLEE D.E. (1985) - *Unmelted meteoric debris in the Late Pleistocene iridium anomaly. Evidence for the ocean impact for a non-chondritic asteroid*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 5: 1095-1108.
- LETOLLE R. & RENARD M. (1980) - *Evolution des teneurs en ^{13}C des carbonates pélagiques aux limites Cretace-Tertiaire et Paléocène-Eocène*. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **290**: 827-830.
- MAGARITZ M. (1991) - *Carbon isotopes, time boundaries and evolution*. *Terra Nova*, **3**: 251-256.
- MALAIZE B., PAILLARD D., JOUZEL J., RAYNAUD D. (1999) - *The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles*. *J. Geophys. Res.*, **104**, D12: 14199-14208.
- MARGOLIS S.V., KROOPNICK P.M., GOODNEY D.E., DUPLEY W.C. & MAHONEY M. (1975) - *Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoclimatic indicators*. *Science*, **189**: 555-557.
- MATTHEWS R.K. & POORE M.Z. (1980) - *Tertiary $\delta^{18}O$ record and glacio-eustatic sea-level fluctuations*. *Geology*, **8**: 501-504.
- MCCARTHUR J.M. (1994) - *Recent trends in Sr isotope stratigraphy*. *Terra Nova*, **6**: 331-358.
- MCCARTHUR J.M. (1998) - *Strontium Isotope Stratigraphy*. In DOYLE P. & BENNET M.R. (Eds.): *Unlocking the Stratigraphical Record*. John Wiley & Sons, 221-241.
- MILLER K.G. & FAIRBANKS R.G. (1983) - *Oligocene-Miocene global carbon and abyssal circulation changes in the western North Atlantic*. *Nature*, **306**: 250-253.
- MILLER K.G., FAIRBANKS R.G. & MOUNTAIN G.S. (1987) - *Tertiary Oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion*. *Paleoceanography*, **2**: 1-19.
- MONTANARI A., ASARO F., MICHEL H.V. & KENNETT J.P. (1993) - *Iridium anomalies of late Eocene age at Massignano (Italy) and ODP Site 698B (Maud Rise, Antartic)*. *Palaios*, **8**: 420-437.
- NIJENHUIS I.A. (1999) - *Geochemistry of eastern Mediterranean sedimentary cycles: on the origin of Miocene to Pleistocene sapropels, laminites and diatomites*. *Geologica Ultraiectina, Thesis Univ. Utrecht*, **167**: pp. 168.
- ODIN G.S., RENARD M. & VERGNAUD-GRAZZINI C. (1982) - *Geochemical events as a mean of correlation*. In ODIN G.S. (Ed.): *Numerical dating in stratigraphy*. John Wiley & Sons, **2**: 37-71.
- OULASSON E. (1960) - *Sediments cores from the Indian Ocean*. *Rep. Swed. Deep Sea Res.*, 1947-1948, **9**: 53-58.
- PETTIT J.-R., JOUZEL J., RAYNAUD D., BARKOV N.-I., BARNOLA J.-M., BASILE I., BENDER M., CHAPPELLAZ J., DAVIS M., DELAYGUE G., DELMOTTE M., KOTLYAKOV V.-M., LEGRAND M., LIPENKOV V.-Y., LORUS C., PEPIN L., RITZ C., SALTZMANN E. & STIEVENARD M. (1999) - *Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica*. *Nature*, **399**: 429-436.
- PETERMAN Z.E., HEDGE C.E. & TOURTELOT H.A. (1970) - *Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**: 105-120.

- PIERRE C. (1999) - *The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses*. In Rohling E.J. (Ed.): *Fifth decade of Mediterranean paleoclimate and sapropel studies*. Marine Geology, **153**: 41-55.
- PIERRE C., ROUCHY J.M., LAUMONDAIS A. & GROESSENS E. (1984) - *Sédimentologie et géochimie isotopiques des sulfates évaporitiques givetiens et dinantiens du Nord de la France et du Belgique, importance pour la stratigraphie et la reconstitution des paléomilieux de dépôts*. C.R. Acad. Sci. Paris, **299**, 1: 21-26.
- PRATT L.M., FORCE E.R. & POMEROL B. (1991) - *Coupled manganese and carbon-isotopic events in marine carbonates at the Cenomanian-Turonian boundary*. J. Sediment. Petrol., **61**, 3: 370-383.
- RENARD M. (1979) - *Aspect géochimique de la diagenèse des carbonates. Teneurs en strontium et en magnésium des carbonates: essai d'interprétation de l'inversion de la corrélation Sr-Mg observée dans les carbonates du domaine pélagique par rapport à ceux du domaine néritique*. Bull. B.R.G.M., sect. IV, **2**: 133-152.
- RENARD M. (1985) - *La chimiostratigraphie*. Géochronique, **13**: 16-20.
- RENARD M. (1986) - *Pelagic carbonate chemiostratigraphy (Sr, Mg, ¹⁸O, ¹³C)*. Marine Micropaleont., **10**: 117-164.
- RENARD M. (COORD.), DAUX V., CORBIN J.-C., EMMANUEL L. & BAUDIN F. (1997) - *La chimiostratigraphie*. In: REY J. (COORD.), BAUDIN F., BELKALLOU N.K., CAMPY M., CAPDEVILA R., CLAUER N., CORBIN J.-C., COTILLON P., COUREL L., DAUX V., DUMAY J., EMMANUEL, GALBRUN B., DE GOER DE HERVÉ A., ISAMBERT M., LAUTRIDOU J.-P., LEBRET P., MACAIRE J.-J., MARIOUD P., MENILLET F., MEYER M., RABILLER P., RAYNOUD J.-F., RENARD M., THIERRY J.: *Stratigraphie Terminologie Française*. Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf Aquitaine, **19**: 37-50.
- RICHTER F.M., ROWLEY D.B. & DE PAOLO D.J. (1992) - *Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics*. Earth Planet. Sci. Lett., **109**: 11-23.
- ROCCHIA R., BOCLET D., BONTE P., CASTELLARIN A. & JEHANNO C. (1986) - *An iridium anomaly in the Middle-Lower Jurassic of the Venetian Region (N Italy)*. J. Geophys. Res., **91**, 13: 259-262.
- RUDDIMAN W.F. & MCINTYRE A. (1976) - *Northeast Atlantic paleoclimatic changes over the past 600,000 years*. In CLINE R.M. & HAYS J.D. (Eds.): *Investigations of Late Quaternary Paleoceanography and Paleoclimatology*. Geol. Soc. Amer. Mem., **145**: 111-146.
- RUDDIMAN W.F., MCINTYRE A. & RAYMO M.E. (1987) - *Paleoenvironmental results from North Atlantic sites 607 and 609*. In RUDDIMAN W.F. et alii (Eds.): *Initial Reports DSDP*, **94**: 855-878.
- RUDDIMAN W.F., RAYMO M.E. & MCINTYRE A. (1986) - *Matuyama 41,000 year cycles: North Atlantic Ocean and northern hemisphere ice sheets*. Earth Planet. Sci. Lett., **80**: 117-129.
- SAVIN H. & DOUGLAS R.G. (1973) - *Stable isotope and magnesium geochemistry of Recent planktonic foraminifera from the South Pacific*. Geol. Soc. Amer. Bull., **84**: 2327-2342.
- SAVIN H., DOUGLAS R.G. & STEHLI F.G. (1975) - *Tertiary marine paleotemperatures*. Geol. Soc. Amer. Bull., **86**: 1499-1510.
- SCHOLLE P.A. & ARTHUR M.A. (1980) - *Carbon isotope fluctuation in Cretaceous pelagic limestones: potential stratigraphic and petroleum exploration tool*. AAPG Bull., **64**: 67-87.
- SHACKLETON N.J. & HALL A. (1984) - *Carbon isotope data from Leg 74 sediments*. In MOORE T.C. Jr. et alii (Eds.): *Initial Reports DSDP*, **74**: 613-644.
- SHACKLETON N.J. & HALL A. (1989) - *Stable isotope history of the Pleistocene at ODP Site 677*. In BECKER H., SAKAI H. et alii Proj. ODP, Sci. Results, **111**: 295-316, College Station, TX.
- SHACKLETON N.J., HALL M.A. & BLEIL U. (1985) - *Carbon isotope stratigraphy site 577*. Initial Reports DSDP, **86**: 503-512.
- SHACKLETON N.J. & KENNETT J.P. (1975) - *Paleotemperature history and the initiation of antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analysis*. In KENNETT J.P. et alii (Eds.): *Initial Reports DSDP*, **29**: 743-755.
- SHACKLETON N.J. & OPDYKE N.D. (1973) - *Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of Equatorial Pacific core V28-238: oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10⁴ and 10⁶ years scale*. Quat. Res., **3**: 39-55.
- UREY H.C. (1947) - *The thermodynamic properties of isotopic substances*. Journ. Chem. Soc., **1947**: 562-581.
- VEIZER J., HOLSER T. & WILGUS C.K. (1980) - *Correlation of ¹³C/¹²C and ³⁴S/³²S secular variations*. Geochim. Cosmochim. Acta, **44**, 4: 579-588.
- VERGNAUD-GRAZZINI C. & OBERHAENSLI H. (1986) - *Isotopic events at the Eocene-Oligocene boundary transition*. In POMEROL C. & PREMOLI SILVA I. (Eds.): *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*. Elsevier Sci., **9**: 311-329.
- WEAVER P.P.E. (1993) - *High resolution stratigraphy of marine Quaternary sequences*. In HAILWOOD E.A. & KIDD R.B. (Eds.): *High Resolution Stratigraphy*. Geol. Soc. Spec. Publ., **70**: 137-153.
- WEISSERT H. & CHANNEL J.E.T. (1989) - *Tethyan carbonate carbon isotope stratigraphy across the Jurassic-Cretaceous boundary: an indicator of decelerated global carbon cycling?* Paleoceanography, **4**, 4: 483-494.
- WILLIAMS D.F., LERCHE I. & FULL W.E. (1988) - *Isotope Chronostratigraphy. Theory and Methods*. San Diego Academic Press, Geology Series, pp. 345.
- WILSON P.A., OPDYKE B.N. & ELDERFIELD H. (1995) - *Strontium-isotope geochemistry of carbonates from Pacific Guyots*. In HAGGERTY J.A., PREMOLI SILVA I., RACK F. & MCNUTT M.K.: *Proceedings of the ODP, SR*, **144**: 447-457.

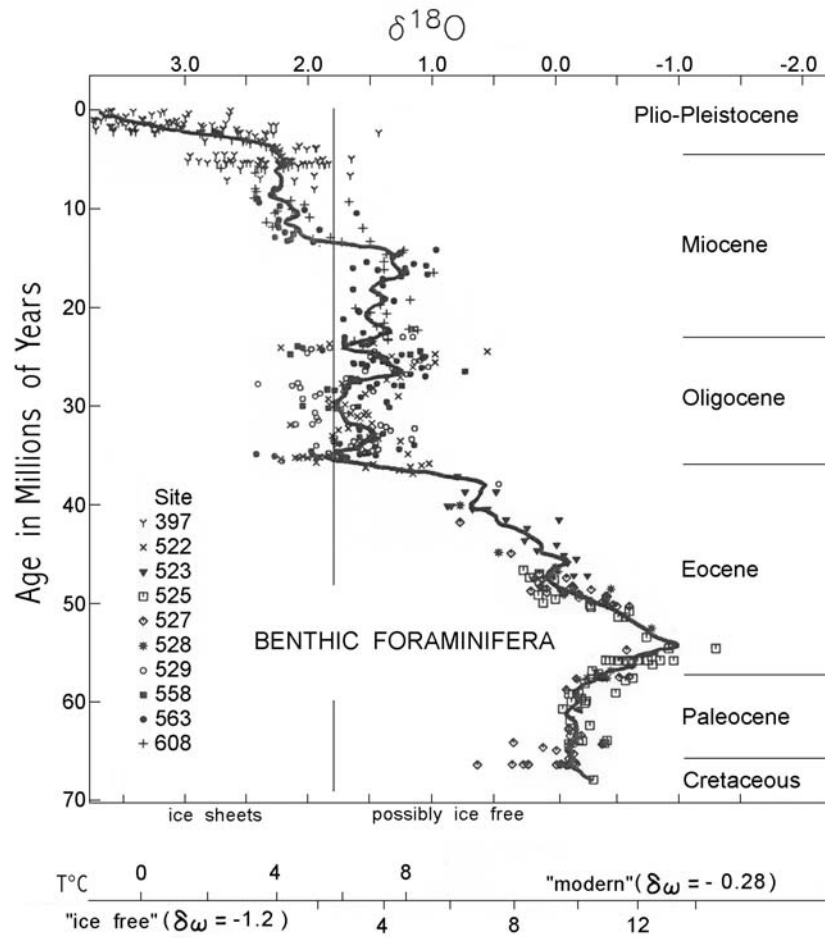


Fig. 1a - Curva delle variazioni degli isotopi dell'ossigeno, misurate sui foraminiferi bentonici dell'Oceano Atlantico (da MILLER *et alii*, 1987).

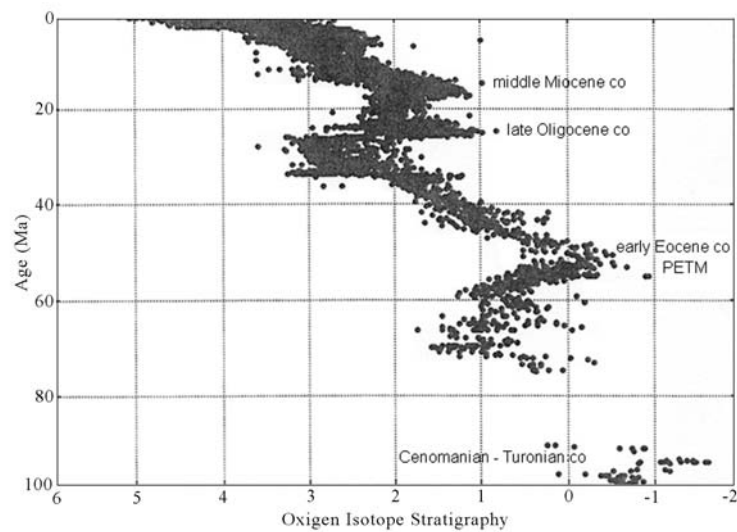


Fig. 1b - Curva delle variazioni degli isotopi dell'ossigeno negli ultimi 100 milioni di anni, registrate in numerosi siti ODP (da KROON *et alii*, 2002).

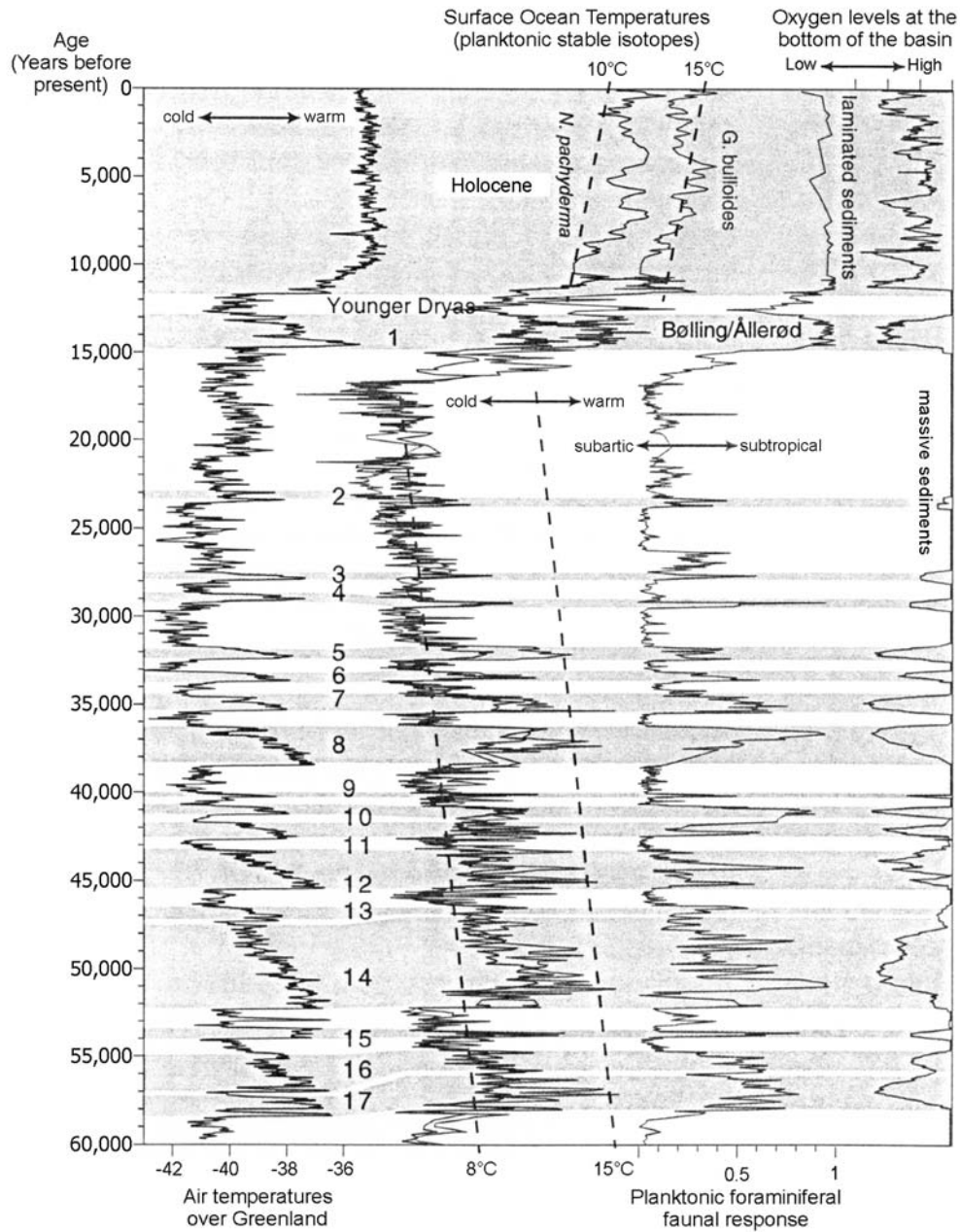


Fig. 2 - Variazioni estremamente rapide del $\delta^{18}\text{O}$ negli ultimi 60.000 anni (da KENNET & PETERSON, 2002).

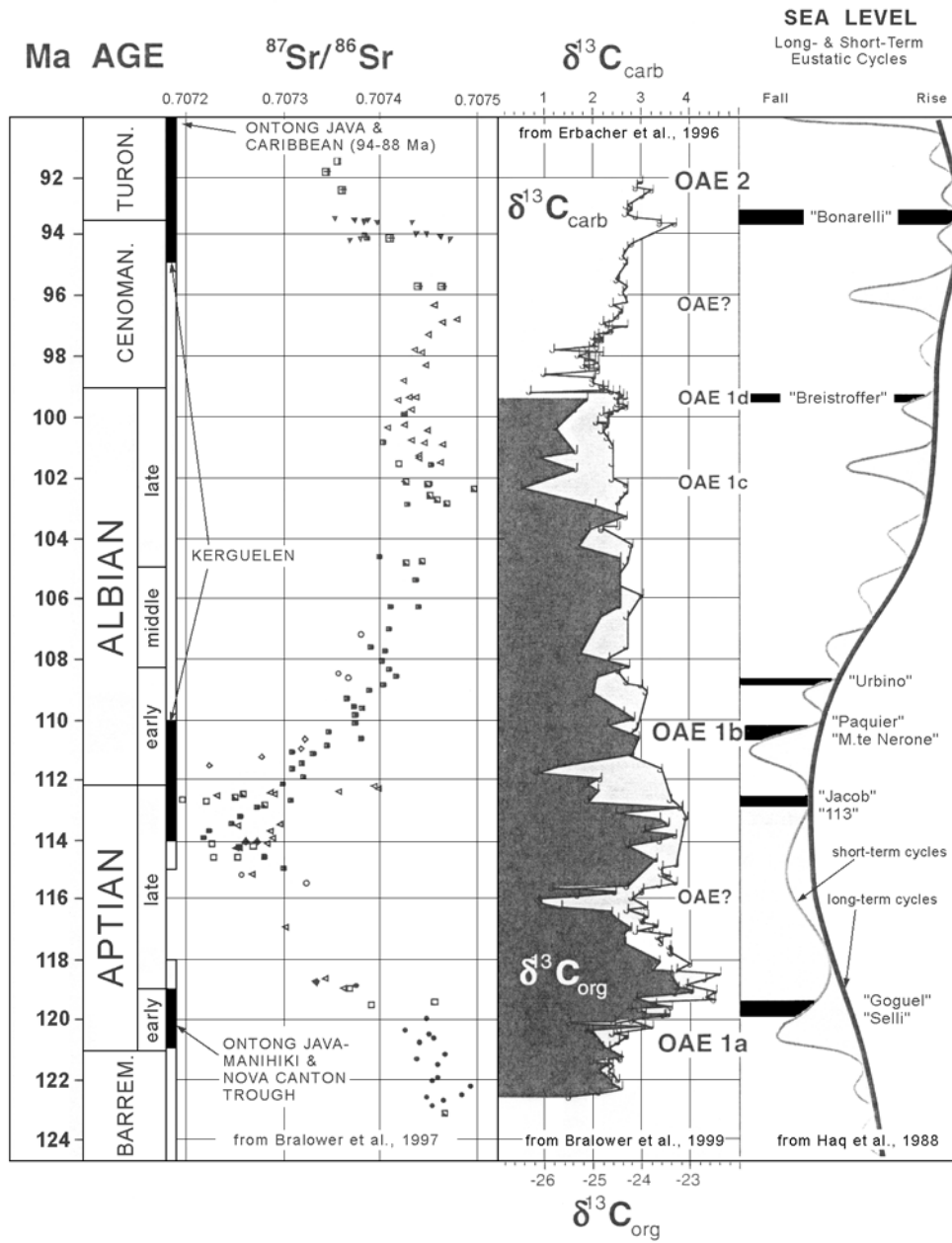


Fig. 3 - Correlazione tra le variazioni isotopiche dello Stronzio e del Carbonio e gli eventi anossici oceanici (OAEs) (da BRALOWER *et alii*, 2002).

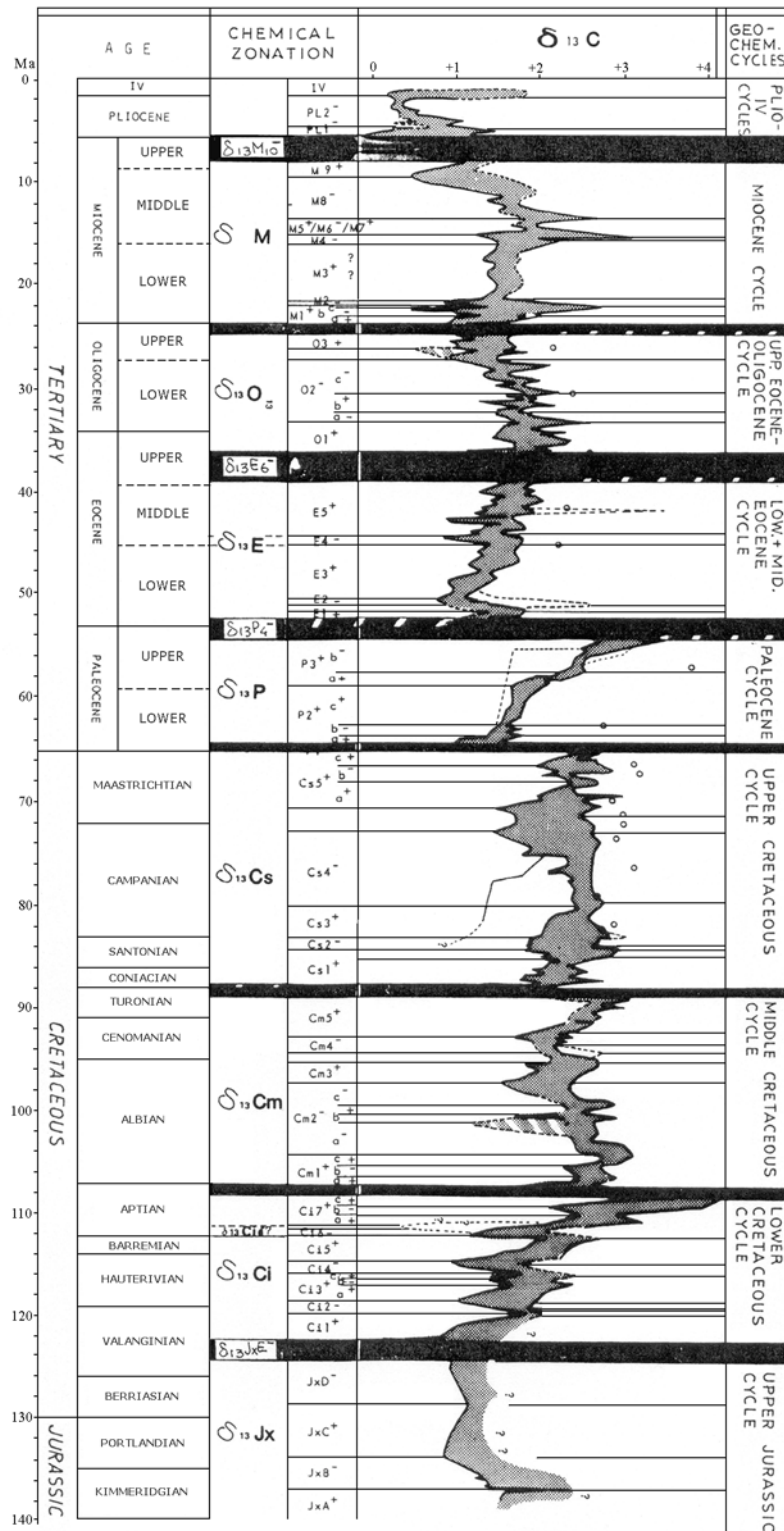


Fig. 4 - Variazioni isotopiche del Carbonio durante gli ultimi 140 Ma, e le corrispondenti zonazioni chimiche (da RENARD, 1986).

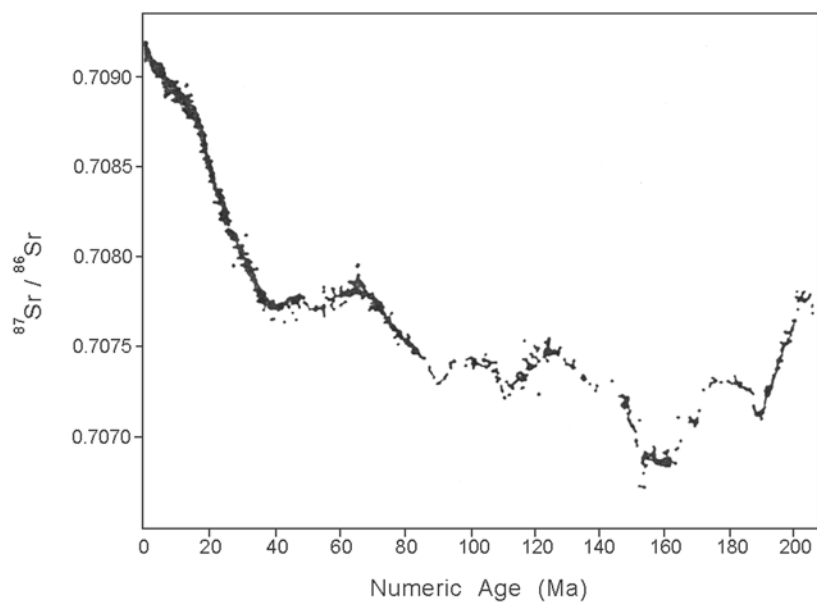


Fig. 5 - Variazioni del rapporto $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ durante gli ultimi 206 Ma (da Mc ARTHUR, 1998).

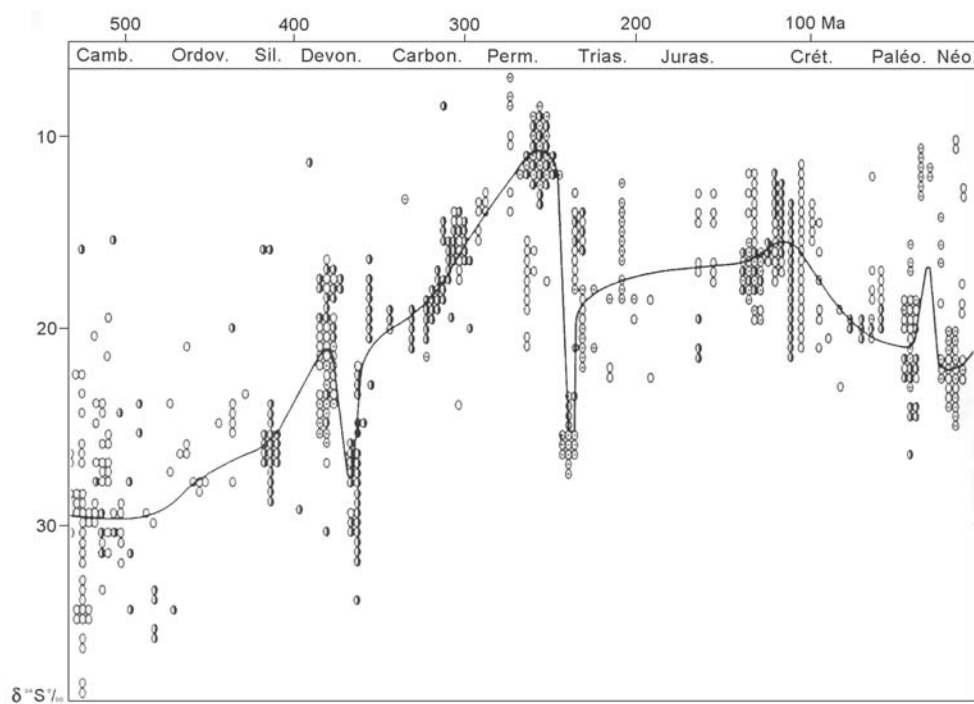


Fig. 6 - Evoluzione del rapporto isotopico dello zolfo (da ODIN *et alii*, 1982).

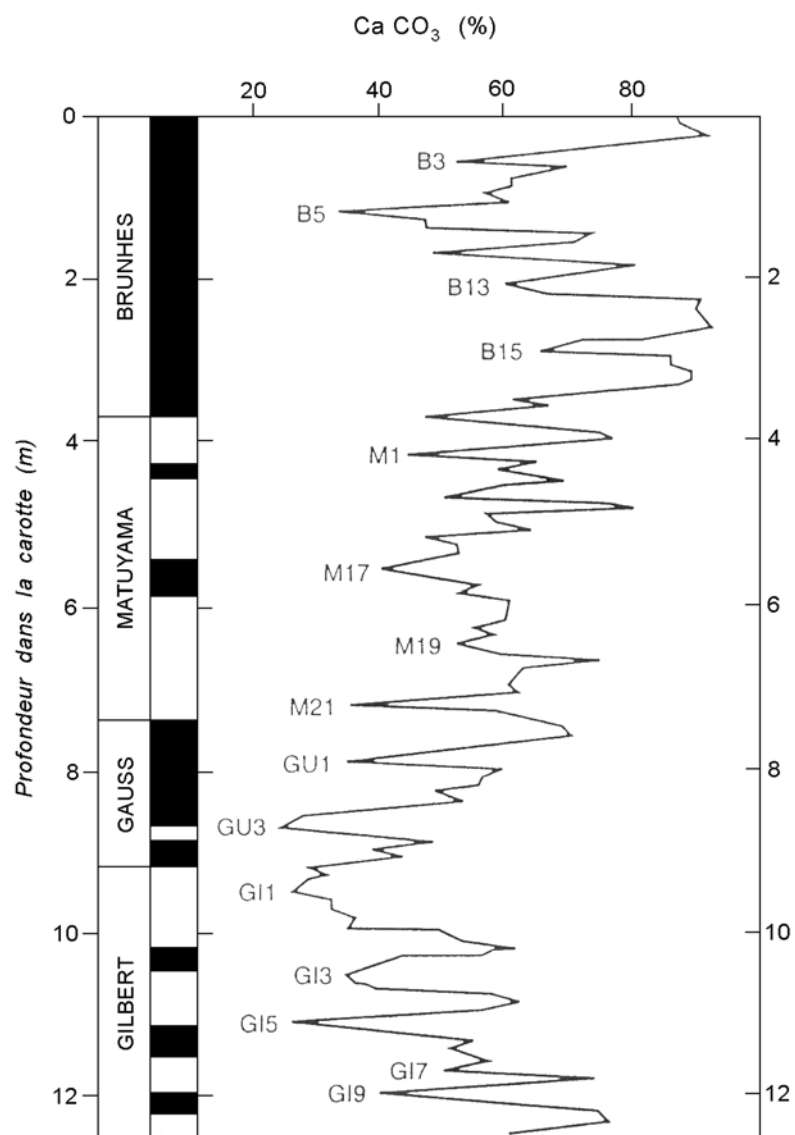


Fig. 7 - Magnetostratigrafia e chemostratigrafia basata sulle fluttuazioni del tenore in CaCO₃ di una carota del Pacifico equatoriale (da RENARD *et alii*, 1997).

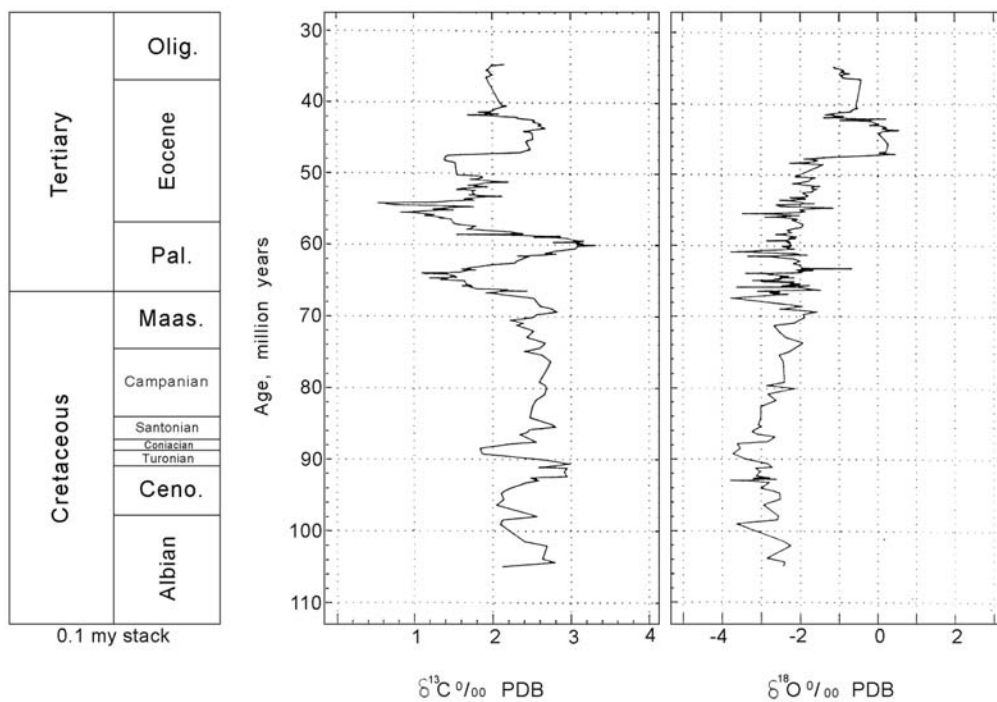


Fig. 8 - Cronostratigrafia dell'area di Gubbio basata sugli isotopi dell'Ossigeno e del Carbonio, ottenuta analizzando i dati delle sezioni Bottaccione e Contessa Highway (da CORFIELD *et alii*, 1991).

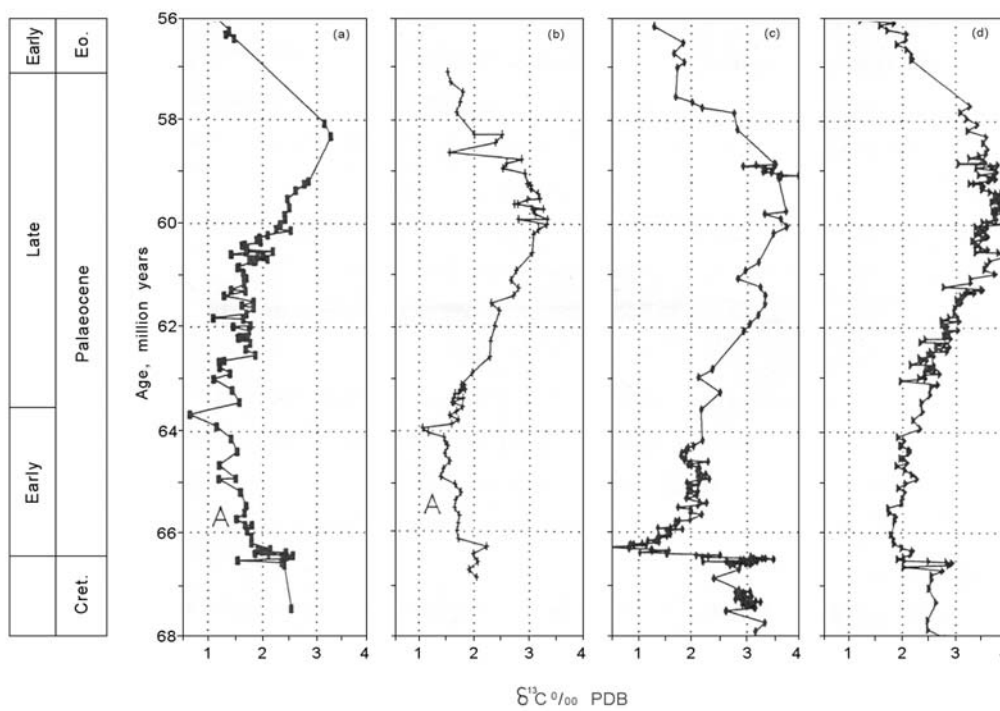


Fig. 9 - Stratigrafia isotopica basata sul Carbonio nel Paleocene dell'area di Gubbio delle sezioni Bottaccione (a) e Contessa Highway (b). I dati sono confrontati con quelli di alcune carote del DSDP Leg 74 (c) e DSDP Leg 86 (d) (da CORFIELD *et alii*, 1991).

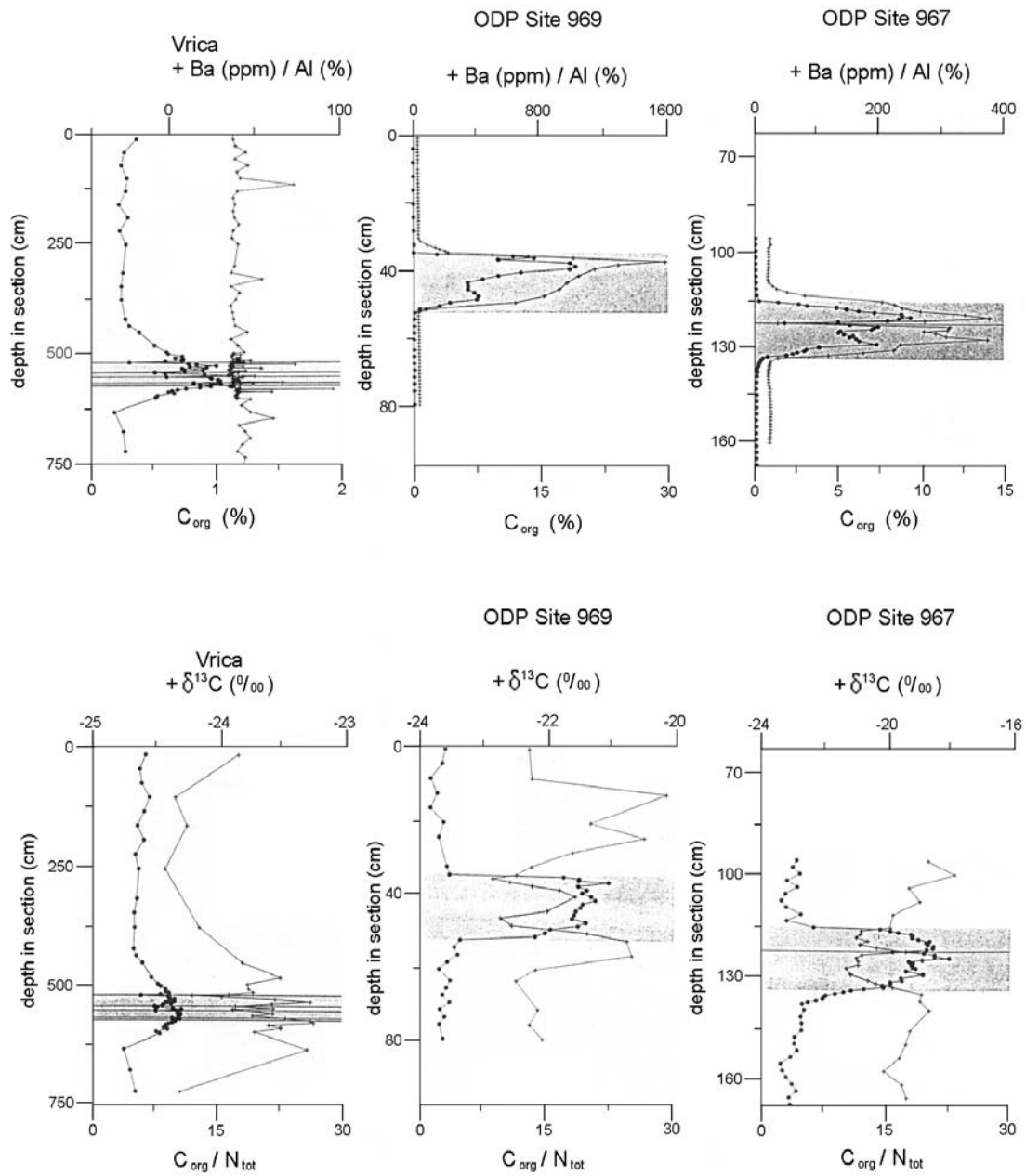


Fig. 10 - Andamenti del C_{org} e Ba/Al con la profondità in Vrica, ODP Sites 969 e 967 (in alto) e di C_{org}/N_{tot} e $\delta^{13}C_{org}$ con la profondità (in basso) (da NIJENHUS, 1999).