

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA



Dipartimento di SCIENZE DELLA TERRA

Università degli Studi della Calabria

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra XIX ciclo

*Settore Scientifico Disciplinare
GEO/01 Paleontologia e Paleoecologia*

**IL CALCARE DI BASE E LA MATERIA ORGANICA
ASSOCIATA: UN APPROCCIO MULTIDISCIPLINARE
PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI
PRECURSORI DELLA CRISI DI SALINITÀ MESSINIANA**

Dott. Adriano Guido

TRIENNIO 2003-2006

Università degli Studi della Calabria

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

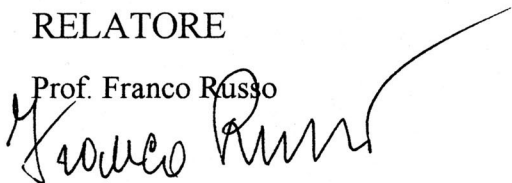
Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra XIX ciclo

Settore Scientifico Disciplinare
GEO/01 Paleontologia e Paleoecologia

IL CALCARE DI BASE E LA MATERIA ORGANICA ASSOCIATA: UN APPROCCIO MULTIDISCIPLINARE PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI PRECURSORI DELLA CRISI DI SALINITÀ MESSINIANA

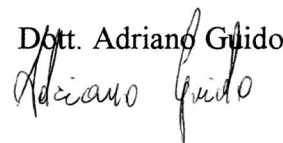
RELATORE

Prof. Franco Russo



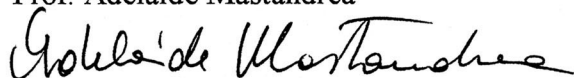
DOTTORANDO

Dott. Adriano Guido



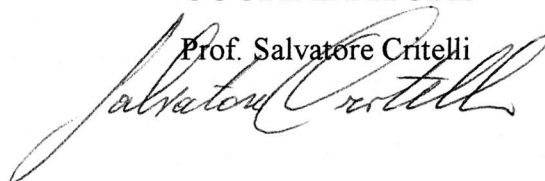
CORRELATORI

Prof. Adelaide Mastandrea

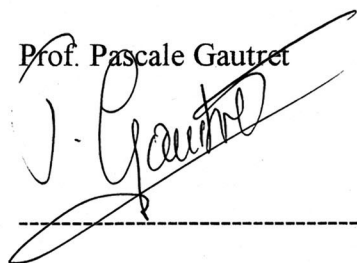


COORDINATORE

Prof. Salvatore Critelli



Prof. Pascale Gautret



TRIENNIO 2003-2006

INDICE

Introduzione	1
Capitolo 1	
1.1. Il Miocene nel bacino del Mediterraneo.....	4
1.2. Il Miocene Superiore: notizie stratigrafiche e storiche.....	4
1.2.1. Il Tortoniano.....	4
1.2.2 Il Messiniano.....	5
Capitolo 2	
2.1. Un evento eccezionale: la Crisi di Salinità Messiniana.....	7
2.2. I depositi evaporitici nell'area mediterranea.....	11
2.3. Lo sviluppo della crisi.....	14
2.4. Le interpretazioni.....	19
2.5. L'evento Lago-Mare.....	25
Capitolo 3	
3.1. I principali affioramenti messiniani in Italia.....	27
3.1.1. Il Messiniano in Sicilia.....	29
3.1.2. Il Messiniano nell'Appennino centro-meridionale.....	30
3.2. Depositi del Messiniano pre-evaporitico.....	32
3.2.1. La formazione del Tripoli.....	32
3.2.2. Il Calcare di Base.....	33
Capitolo 4	
4.1. Caratteristiche litostratigrafiche delle successioni studiate.....	36
4.2. Il bacino di Caltanissetta.....	36
4.2.1. Sezione Serra Pirciata (SP).....	39
4.2.2. Sezione di Marianopoli (M).....	41
4.3. Bacino di Rossano.....	42
4.3.1. Sezione di Cropalati (CB, TR).....	45
4.4. Catena Costiera.....	48
4.4.1. Sezione di San Donato di Ninea (AM).....	49

4.5. Valle del Crati.....	52
4.5.1. Sezione di Lattarico (TF).....	52
4.5.2. Sezione di Mendicino (CM).....	54

Capitolo 5

5.1. Relazioni tra carbonati ed evaporiti.....	57
5.2. Transizione sedimentaria tra carbonati ed evaporiti.....	57
5.3. Carbonati come transizione da condizioni marine ad evaporitiche.....	60
5.4. Transizione diagenetica da carbonati ad evaporiti.....	61
5.5. Mediazione microbica nella genesi carbonatica	61
5.6. Genesi dei carbonati dal punto di vista microbiogeologico	62
5.6.1. Le vie metaboliche dei batteri nella precipitazione del carbonato di calcio.....	62
5.6.2. Implicazioni geologiche della carbonatogenesi batterica.....	66

Capitolo 6

6.1. La materia organica sedimentaria.....	69
6.2. Applicazioni e aspetti diagenetici.....	71
6.2.1. Lo studio della diagenesi organica.....	71
6.2.2. La geochimica organica.....	72
6.3. Metodi che permettono la caratterizzazione della roccia	
6.3.1. Determinazione del contenuto in carbonio organico.....	75
6.3.2. Determinazione del contenuto in bitume.....	75
6.3.3 La pirolisi Rock-Eval.....	75
6.4. Metodi di caratterizzazione della materia organica insolubile (kerogene).....	79
6.5. Metodi di caratterizzazione della materia organica solubile.....	84
6.5.1. Cromatografia.....	84
6.5.2. Gas Cromatografia (GC).....	85
6.5.3. Spettrometria di massa.....	89
6.5.4. Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa.....	93

6.6. La petrografia organica.....	97
6.6.1. Gli scopi della petrografia organica.....	99
6.6.2. Metodi di osservazione.....	99
6.6.3. Descrizione del miscuglio organico.....	100
6.7. Metodi per stabilire l'origine e la storia digenetica della materia organica.....	102
6.7.1. I grandi tipi di kerogene allo stadio precoce.....	102
6.7.2. I meccanismi della diagenesi organica.....	104

Capitolo 7

7.1. Composto organico.....	107
7.2. Chimica organica.....	108
7.3. Le macromolecole.....	108
7.3.1. Le macromolecole biologiche.....	109
7.4. La nomenclatura dei composti organici.....	113
7.5. I fossili molecolari (biomarkers).....	114
7.6. Biomarkers analizzati nel presente lavoro.....	117
7.6.1. Acidi grassi.....	117
7.6.2. Idrocarburi alifatici e ciclici.....	119

Capitolo 8

Metodi

8.1. Caratterizzazione dei carbonati.....	131
8.2. Caratterizzazione della materia organica.....	131
8.2.1. Palinofacies.....	131
8.2.2. Pirolisi Rock-Eval.....	132
8.2.3. Analisi elementari.....	133
8.2.4. Biomarker lipidici.....	133

Capitolo 9

Risultati

9.1. Microfacies: osservazioni al microscopio ottico ed al SEM e microanalisi in EDS.....	135
--	-----

9.2. Materia organica sedimentaria.....	144
9.2.1. Pirolisi Rock-Eval ed analisi Leco.....	144
9.2.2. Palinofacies.....	155
9.2.3. Gas Cromatografia – Spettrometria di Massa.....	161
Interpretazione dei dati e conclusioni.....	185
Tavole palinofacies.....	191
Bibliografia.....	204

Introduzione

La transizione da condizioni marine normali a condizioni ipersaline, durante il Messiniano, è registrata nell'area mediterranea come una successione di differenti depositi sedimentari, marne e diatomiti (formazione del Tripoli), carbonati transizionali ("Calcare di Base") ed evaporiti (formazione Gessoso Solfifera). Le condizioni ambientali e le cause che hanno innescato la deposizione dei depositi carbonatici sono ancora incerte. Non è chiaro se tali depositi si siano formati in condizioni ipersaline o in condizioni saline normali e se rappresentano il risultato di una pura deposizione evaporitica o una mineralizzazione indotta biologicamente. L'interpretazione è resa difficile a causa dell'assenza di metazoi scheletrici.

Ogniben verso la fine degli anni 50 sviluppò una serie di lavori (Ogniben, 1957; 1963) sugli aspetti sedimentologico-stratigrafici del Calcare di Base nei quali sono trattati anche i possibili ambienti deposizionali. Tamajo (1961) fu il primo a riconoscere tracce organiche in questi depositi e mise in dubbio la natura evaporitica del Calcare di Base.

Decima et al. nel 1988, in un importante lavoro di sintesi, hanno discusso alcuni modelli per l'interpretazione della deposizione di questi carbonati:

- 1) Precipitazione chimica diretta di CaCO_3 , dovuta all'aumento nella concentrazione salina dell'acqua del mare, soprattutto in quelle aree dove l'evaporazione era rapida, come lagune costiere, tidal flat e associate zone sopratidali (Kinsman, 1969; Patterson e Kinsman, 1981; Butler et al., 1969; Botz e Von der Borsch, 1984; Kendall, 1984; Warren e Kendall, 1985).
- 2) Precipitazione bioindotta, frequente in ambienti eurialini. Essa, in questo modello, è dovuta a batteri e vegetali che vivono in grande numero in ambienti ipersalini chiusi (Krumbein, 1974; Krumbein e Cohen, 1977; Cornee, 1982; Thomas e Geisler, 1982);
- 3) Alterazione diagenetica di solfato di calcio, che si trasforma in carbonato di calcio, attraverso l'azione di solfobatteri (Dessau et al., 1959; Dessau et al., 1962). In questo modello sono comuni anche altri processi mediati da batteri, come ossidazione e metanogenesi, che producono cementi calcitici diagenetici.
- 4) Riduzione diagenetica di solfato di calcio, che trova che avviene nella colonna d'acqua ed è controllata ancora dalla riduzione solfatica dei batteri (Friedman, 1972).

Le modalità di precipitazione del carbonato di calcio in ambienti evaporitici sono estremamente complesse da interpretare a causa dei numerosi fenomeni che l'accompagnano, come l'azione batterica iniziale e la successiva diagenesi. Questi carbonati contengono i resti

di pochissime specie fossili determinabili poiché la fauna e la flora che vive in questi ambienti raramente produce scheletri o altre parti dure (Decima et al. 1988)

Attualmente le popolazioni più significative nei laghi salati sono composte da cianofite (Thomas & Geisler 1982) e batteri (Cornee 1982). Queste popolazioni sono associate a fanghi calcarei grumosi e/o filamentosi (aragonite e subordinatamente calcite).

Gli studi precedenti sul Calcare di Base che sono basati su analisi sedimentologiche, stratigrafiche, petrografiche e geochimiche (McKenzie, 1985; Bellanca & Neri, 1986; Decima et al., 1988; Rouchy & Saint Martin, 1992; Pedley & Grasso, 1993), non forniscono una chiara interpretazione sulla genesi di questi problematici sedimenti pre-evaporitici.

Lo scopo della presente ricerca è quello di riconoscere la possibile influenza biotica nella deposizione del Calcare di Base e di fornire dati sulle condizioni ambientali dei bacini che saranno successivamente coinvolti nella grande crisi messiniana.

La ricerca è stata condotta oltre che con i classici metodi di caratterizzazione dei carbonati, includenti l'analisi delle microfacies in microscopia ottica ed elettronica (SEM), lo studio mineralogico (diffrazione) e microanalitico (EDS), con osservazioni in epifluorescenza e con l'analisi della materia organica sedimentaria. La fase di ricerca sulla materia organica è stata condotta presso l'ISTO (Institut des Science de la Terre d'Orléans - Francia) in collaborazione con l'equipe di studio sulla geochimica e petrografia organica.

La materia organica è stata caratterizzata con metodi di petrografia (osservazione e descrizione dei detriti organici insolubili), e geochimica organica (pirolisi Rock-Eval e analisi elementari Leco). Inoltre i principali organismi sorgente sono stati identificati con lo studio dei fossili molecolari (biomarkers) in Gas Cromatografia – Spettrometria di Massa.

Si tratta del primo tentativo di caratterizzare la materia organica nei carbonati messiniani, infatti, i pochi studi analoghi sono stati condotti solo sui livelli francamente evaporitici (Schaeffer et al., 1995a, 1995b; Sinninghe Damsté et al., 1995; Kenig et al., 1995; Gelin et al., 1995; Keely et al., 1995; Schaeffer-Reiss et al., 1998).

La ricostruzione delle condizioni ambientali durante la deposizione della materia organica, basata sui dati provenienti dai fossili molecolari (biomarkers), attualmente rappresenta uno degli aspetti più studiati dai geochimici organici (Marynowsky et al., 2000).

La composizione molecolare e la relative concentrazione di particolari componenti organici presenti nei bitumi, nel petrolio e più in generale nelle rocce sedimentarie, è infatti utile nella: (1) ricostruzione delle condizioni di ossigenazione di un bacino (Didyk et al., 1978; Peters & Moldowan, 1991; Hughes et al., 1995); (2) caratterizzazione dei livelli di

salinità durante la deposizione della materia organica (ten Haven et al. 1985, 1988; Volkmann, 1988); (3) determinazione dei precursori biologici della materia organica sedimentaria (Moldowan et al., 1985; Mello et al., 1988a); (4) determinazione della composizione mineralogica delle rocce sorgenti (Riolo et al., 1986).

Una grande varietà di microorganismi, sia autotrofi che non, sono implicati nella carbonatogenesi. La loro diretta caratterizzazione in antichi sistemi sedimentari è limitata dal loro basso potenziale di fossilizzazione, soprattutto per ciò che riguarda i batteri. La composizione delle biocenosi originaria (produttori primari, zooplankton, batteri aerobici e anaerobici, microorganismi bentonici, ecc...) è difficile da determinare tramite i metodi tradizionali, anche per quanto riguarda campioni relativamente recenti. Molti studi hanno confermato la validità delle tecniche della geochimica organica per individuare i microorganismi tramite i fossili molecolari, “i biomarkers” (Michaelis & Albrecht, 1979; Tissot & Welte, 1984; Mycke et al., 1987; Hefter et al., 1993). Quest’ultimi infatti preservano le strutture molecolari originarie sintetizzate dagli organismi dai quali derivano e permettono quindi di caratterizzare organismi non preservati.

Sono state analizzate due sezioni in Sicilia (Serra Pirciata e Marianopoli, affioranti nel bacino di Caltanissetta), e quattro nella Calabria settentrionale (Cropalati, nel bacino di Rossano; Cozzo Arcomanno, nei pressi di San Donato di Ninea, Catena Costiera; Timpa di Forge, nei pressi di Lattarico, e Torrente Caronte, nei pressi di Mendicino, Valle del Crati).

I carbonati della sezione di Cropalati preservano sia le microfacies e le microstrutture primarie, sia la fase mineralogica originaria (aragonite). Tale eccezionale stato di conservazione ha permesso di effettuare studi biochimici e petrografici di dettaglio anche sui resti organici associati alla fase mineralogica. Le altre sezioni, fortemente ricristallizzate, non hanno permesso l’analisi microstrutturale e dei biomarker.

Capitolo 1

1.1. Il Miocene nel bacino del Mediterraneo

Il Miocene è l'Epoca più lunga dell'Era cenozoica (circa 20 MA). L'interesse, dal punto di vista stratigrafico, per le successioni mioceniche della regione mediterranea, è grande; infatti, durante il Miocene in tale area si verificano importanti mutamenti geografici, climatici e faunistici, in parte connessi con l'intensa attività orogenica. La Tetide fu al centro di questi cambiamenti: dopo lungo tempo (tutto il Mesozoico e gran parte del Cenozoico) cessò di essere la via di comunicazione tra gli oceani per divenire un bacino chiuso (Messiniano).

La sedimentazione terrigena è molto diffusa nei terreni miocenici, ma non mancano esempi di sedimentazione carbonatica o evaporitica. Il Miocene è caratterizzato dal susseguirsi di trasgressioni e regressioni generalmente più modeste di quelle dei periodi precedenti (Haq et al. 1988).

Le flore mioceniche sono dominate da piante a foglie caduche, indicative di un clima con forti escursioni termiche stagionali, mentre nelle epoche precedenti prevalevano le piante di tipo tropicale (Zuffardi, 1970).

I foraminiferi planctonici ed il nannofossili calcarei sono tra i fossili stratigraficamente più significativi del Miocene. Tra i vertebrati in questa Epoca ebbero un grande sviluppo i mammiferi proboscidiati (*Mastodon* e *Dinotherium*), i Ruminanti ed i Rinoceronti, gli Equinidi ed i Cetacei (Azzaroli et al., 1980).

1.2. Il Miocene Superiore: notizie stratigrafiche e storiche

Nella Scala Cronostratigrafica Standard Globale il Miocene superiore viene suddiviso in due Piani: il Tortoniano, che corrisponde ad una serie marina di tipo neritico, ed il Messiniano, che corrisponde a una serie ipersalina (Haq et al. 1988; Cowie & Basset 1989; Harland et al. 1990). Questi Piani furono introdotti nell'uso stratigrafico da Mayer Eymar (1858).

1.2.1. Il Tortoniano

Il Tortoniano è stato proposto da Karl Mayer nel 1858 per le sequenze sedimentarie denominate "marne a cerizi", affioranti in Piemonte vicino alla località di Tortona (Alessandria). Gianotti (1953) propone, come sezione tipo del Tortoniano, una successione affiorante lungo le valli di Rio Mazzapiedi-Rio di Castellania ad est di Tortona, vicino a

Sant'Agata Fossili. Si tratta di una sequenza, dello spessore di circa 280 metri, costituita da marne argillose grigio azzurre riccamente fossilifere alternate a livelli sabbiosi; essa è compresa stratigraficamente fra le arenarie e sabbie "elveziane" e la serie evaporitica del Messiniano.

Questa sezione, pur essendo stata utilizzata dagli studiosi come sezione tipo per il Tortoniano, non è mai stata riconosciuta dalla Commissione Internazionale di Stratigrafia come standard per la definizione del Tortoniano.

1.2.2 Il Messiniano

Il Messiniano è stato introdotto da Mayer-Eymar nel 1867, meglio definito nel 1868 nella 4^a ed. del "Tableau synchronistique" (Mayer-Eymar 1868). Il nome deriva dalla città di Messina e le formazioni ad esso attribuite per l'Italia meridionale comprendevano la "Gessoso-solfifera", i "Trubi" e il "Tripoli". I Trubi sono adesso considerati rappresentare il Pliocene inf. (Zancleano) (Cita, 1975).

La definizione di Mayer-Eymar del Messiniano e le successive osservazioni pubblicate si rilevarono quindi parzialmente incoerenti e imprecise.

Nel 1960 Selli riesaminò e ridefinì il Messiniano come "l'intervallo di tempo compreso fra il Tortoniano (Strati di Tortona) e il Pliocene (Strati di Tabiano) caratterizzato in tutto il Mediterraneo da una crisi di salinità e in Italia da un ambiente ipersalino e da sedimenti evaporitici". L'autore designò come nuovo stratotipo la sezione composta di Capodarso-Pasquasia affiorante tra le province di Enna e Caltanissetta. Lo stratotipo proposto da Mayer-Eymar nell'area di Messina, infatti, non era adatto per le sfavorevoli condizioni tettoniche, sedimentologiche e stratigrafiche. La serie proposta da Selli presentava numerosi vantaggi rispetto allo stratotipo originale:

- più completa;
- migliore esposizione;
- assenza di disturbi tettonici e priva di quelle intercalazioni con faune continentali che rendevano problematica l'adozione del Messiniano come piano marino;
- costituzione litologica tipica del Messiniano siciliano con tutte le unità stratigrafiche caratteristiche;
- continuità stratigrafica con i terreni adiacenti;
- spessore non eccessivo per non perdere la visione d'insieme della serie.

Egli indicò il limite Tortoniano/Messiniano 25 metri al di sotto della base delle diatomiti silicee della Formazione del Tripoli, in un livello che coincide con il primo marcato cambiamento ambientale, interpretato come l'inizio della crisi di salinità. Un tale criterio paleoambientale rendeva, tuttavia, difficoltoso l'utilizzo di tale limite al di fuori del Mediterraneo.

Il Messiniano è stato accettato come piano valido, sulla base del neostatotipo, dal CSMN (Comitato per la Stratigrafia del Neogene Mediterraneo), ma è stato rifiutato dal Congresso Geologico Internazionale (Nuova Dehli, 1964) a causa della oligotipicità e povertà della sua fauna.

Capitolo 2

2.1. Un evento eccezionale: la Crisi di Salinità Messiniana

La crisi di salinità Messiniana del Mediterraneo è uno dei più grandi eventi evaporitici nella storia della Terra, probabilmente il più importante se si considera la breve durata, 640 m.a. (Krijgsman et al., 1999a,b). Altri eventi evaporitici di grande importanza, così come l'evento infra-Cambriano o quello Permiano dell'Europa orientale (Zarkhov, 1981), che produssero un volume simile di evaporiti (circa 10^6 km^3) durarono, infatti, diversi milioni di anni.

Strati di sale, il cui spessore supera spesso il migliaio di metri, o addirittura parecchie migliaia di metri, in certe zone del Mediterraneo Orientale, sono sepolti sotto il fondo delle pianure abissali del Mediterraneo attuale, come dimostrato da numerose registrazioni sismiche (Rouchy, 2000) (Fig. 2.1).

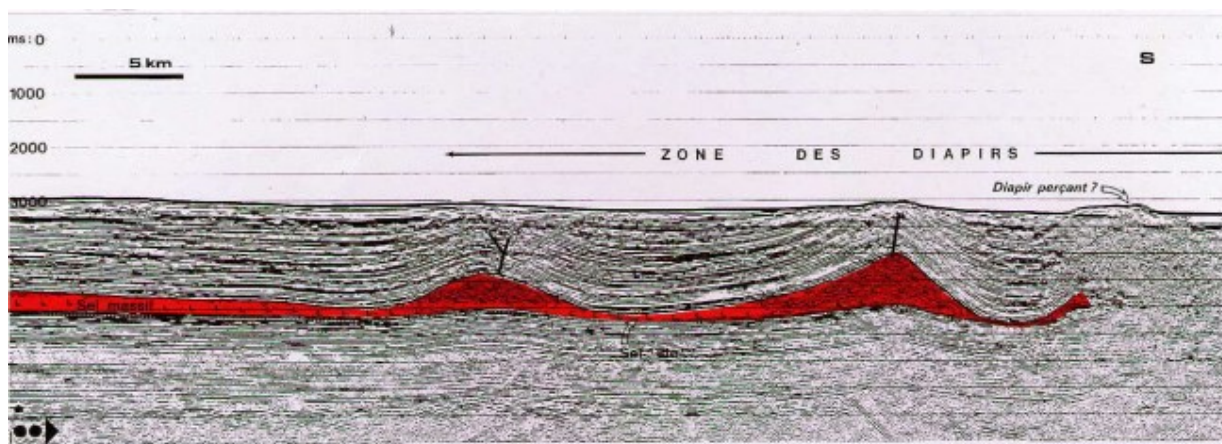


Fig. 2.1. Registrazione sismica che mostra la successione degli strati sedimentari sotto il fondo del Mediterraneo occidentale. Da notare lo strato di sale massiccio (in rosso) sotto i depositi più recenti. Il sale è deformato localmente sotto il carico degli strati soprastanti e forma i classici diapiri (da Rouchy, 2000).

Strati di gesso sono presenti anche sui margini continentali nelle serie mioceniche, alla periferia del bacino mediterraneo. Questi depositi testimoniano una grande crisi ambientale che ha interessato il Mediterraneo alla fine del Miocene, la “Crisi di Salinità” Messiniana, il cui parossismo si è verificato tra 6 e 5.3 milioni di anni.

Trevisan si occupò in modo approfondito del Neogene ed in particolare del Piano Messiniano. I suoi schizzi illustrano in modo efficacissimo i rapporti stratigrafici tra strati

gessosi e argille marine in prossimità del limite Miocene/Pliocene in Val Cecina (Toscana) (Trevisan & Tongiorgi, 1976).

Già nel 1967 un altro eminente studioso, Ruggieri, osservando le faune a Molluschi e ad Ostracodi del Messiniano superiore, si rese conto che erano tutte salmastre, con molte forme endemiche provenienti dalla Paratetide. Egli arrivò alla conclusione che non vi poteva essere una continuità marina tra il Miocene e il Pliocene, e che le faune tipicamente marine del Pliocene dovevano essere re-immigrate nel Mediterraneo dall'Atlantico.

In questo contesto culturale nasceva il concetto di "Crisi di Salinità". I geologi che avevano lavorato nel Mediterraneo centrale si resero conto che i sedimenti depositatisi immediatamente prima della trasgressione pliocenica documentavano salinità anomale, o troppo basse (facies salmastre) o troppo elevate (facies evaporitiche) (Cita & Corselli, 1993).

A partire dal 1968, per documentare la "Crisi di Salinità" ed evidenziare le implicazioni di ordine paleogeografico e paleoceanografico, iniziarono crociere oceanografiche in tutta l'area mediterranea condotte nell'ambito del progetto, prima DSDP e poi ODP (Leg 107, 160 e 161). I risultati furono straordinariamente interessanti. In tutti i bacini interessati dalle perforazioni (Balearico, Tirrenico, Ionico, e Levantino), al di sotto dei sedimenti Quaternari e Pliocenici in facies pelagica e/o torbiditica, furono incontrate delle evaporiti del tutto simili per costituzione litologica e per posizione stratigrafica a quelle siciliane della Formazione Gessosa-Solfifera.

Nel 1986 una campagna di perforazione nel Tirreno (ODP Leg 107) ha fornito ulteriori dati sul Messiniano. Nel pozzo 654, prossimo al margine sardo, il Messiniano, sottile e lacunoso, venne attraversato per intero fino a raggiungere i sedimenti marini del Tortoniano superiore. Invece nel pozzo 652, ubicato sul lato ribassato della "faglia centrale" tirrenica, il Messiniano è presente con una successione potente oltre 500 metri, con facies lacustre caratterizzata da silt bruni senza evaporiti.

Il Mediterraneo, che aveva già acquisito una configurazione generale molto prossima a quella che conosciamo attualmente, è stato trasformato, almeno episodicamente, in un vasto bacino ipersalino, somigliante, sebbene con le dimensioni incomparabilmente più vaste, al mare Morto o al lago Asal attuali. Questa crisi ha dato origine a depositi di oltre 1 milione di km³ di evaporiti ripartiti su più di 2 milioni di km². Circa il 5% del contenuto totale di sali sciolti negli oceani sono stati intrappolati allo stato solido nel dominio mediterraneo, in un intervallo di tempo che, alla scala dei tempi geologici, rappresenta quasi un'istantanea.

Le cause della crisi

Quali sono le cause che possono provocare l'evoluzione di un ambiente marino o oceanico verso condizioni ipersaline o evaporitiche, in un bacino di concentrazione? Questa trasformazione può prodursi solo se le perdite d'acqua dovute all'evaporazione sono superiori agli apporti d'acqua che arrivano nel bacino, di origine marina e/o continentale (fiumi, precipitazioni, ruscellamento). Ciò implica l'isolamento del bacino, cioè la riduzione degli scambi con la riserva oceanica.

Il Mediterraneo attuale è un bacino di concentrazione poiché il deficit del bilancio idrico è dell'ordine di 1 metro per anno. Il bilancio è, tuttavia, equilibrato dagli scambi con l'Atlantico tramite lo stretto di Gibilterra, con entrate di acqua oceanica in superficie ed uscite in profondità, verso l'atlantico, di acque mediterranee più salate. Un dispositivo simile doveva operare prima della crisi messiniana. Attualmente, una riduzione della zona di interscambio d'acqua a Gibilterra interromperebbe le uscite delle acque più salate e, riducendo il volume delle entrate di acque a salinità normale, condurrebbe inesorabilmente verso un episodio di concentrazione, come nel Messiniano.

Le cause dell'evento messiniano risalgono alla formazione del Mediterraneo che è nato dalla chiusura della Tetide, intrappolata tra il movimento della placca Africana e quella Eurasiatica. Tra i vari bacini nei quali si articola il Mediterraneo, quello orientale è ritenuto il residuo della Tetide mesozoica, mentre il Bacino Balearico, quello Tirrenico e il mare Egeo si sono formati durante il Neogene, dopo l'orogenesi alpina. L'identità idrologica del Mediterraneo è stata acquisita nel Miocene medio, più precisamente nel Serravalliano, in seguito alla collisione della placca Asiatica con quella Arabica che ha interrotto definitivamente le comunicazioni con l'oceano Indo-Pacifico. Questa interruzione, documentata dalla migrazione delle faune a Proboscidi dall'Africa verso l'Asia e l'Europa, avvenne nel Burdigaliano. In questo Periodo sono registrati importanti episodi evaporitici che si svilupparono in bacini periferici, come nel Mare Rosso. Il Mediterraneo diventò, pertanto, un enorme golfo tributario dell'Atlantico, lungo oltre 3000 km, articolato e profondo ma privo di una efficace circolazione termoalina, a causa degli scambi piuttosto limitati con masse d'acqua atlantiche. Questi scambi si sarebbero effettuati non tramite l'attuale stretto di Gibilterra, che non era ancora aperto, ma attraverso soglie poco profonde situate a N della catena betica nel sud della Spagna, e a S della catena del Rif in Marocco (Fig. 2.2).

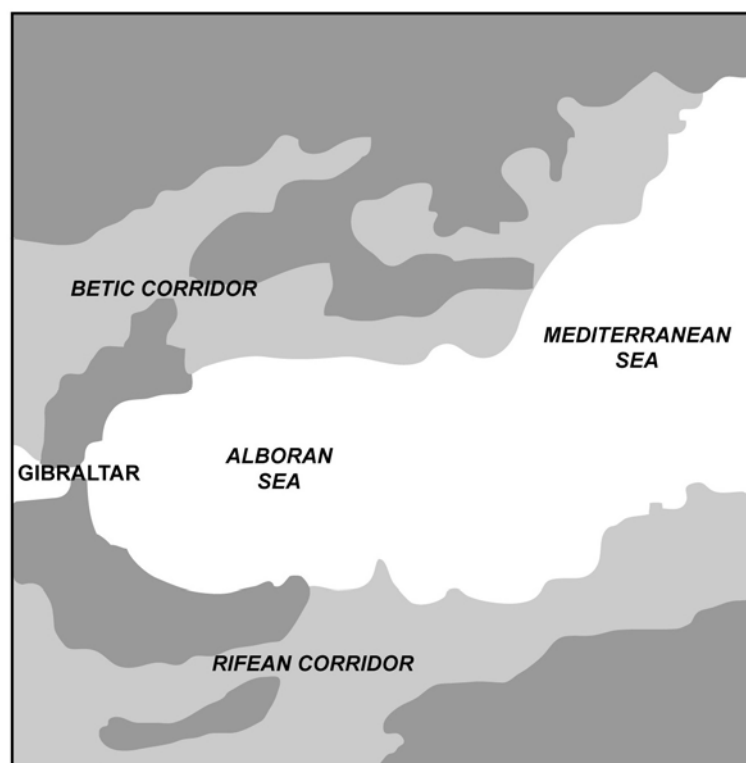


Fig. 2.2. Schema paleogeografico dei collegamenti Mediterraneo-Atlantico nel Miocene superiore.

Altri eventi geodinamici hanno contribuito a formare il Mediterraneo così come lo conosciamo attualmente. Tra questi il più importante è la formazione, tra 21 e 18 Ma, del bacino oceanico del Mediterraneo occidentale (bacino algero-provenzale). Altro evento importante è stato l'apertura del bacino tirrenico, circa 9 Ma. A quel tempo la parte centrale della Sicilia era ancora un bacino marino con una profondità che superava in alcune aree il migliaio di metri (Fig. 2.3); la sua emersione, avvenuta circa 2 Ma, portò i depositi di età messiniana in affioramento.

Il dominio mediterraneo è dunque rimasto tettonicamente molto attivo e manifesta ancora oggi un'attività vulcanica ed una sismicità importante. All'inizio del Messiniano, circa 7 Ma, il Mediterraneo aveva una configurazione generale che prefigurava quella attuale, con grandi bacini centrali la cui profondità superava il migliaio di metri, localizzati nell'area delle regioni abissali attuali, e bacini più piccoli con profondità minori, molti dei quali oggi affiorano in Spagna, Africa settentrionale, Italia, Grecia, Cipro, Israele ecc... (Fig. 2.3).



Fig. 2.3. Il Mare Mediterraneo come doveva presentarsi durante il Messiniano (5÷6 milioni di anni fa) (da Cita, 1998).

L'isolamento tettonico del Mediterraneo ed il deficit idrico del clima provocarono la concentrazione delle acque fino alla saturazione nei differenti sali. Queste condizioni non possono tuttavia spiegare il grande volume di evaporiti depositate durante questo periodo. Infatti, l'evaporazione di una colonna di acqua di mare di 1000 m di altezza depositerebbe, evaporando, nient'altro che una colonna di sali dell'ordine di 16 metri costituita da 0,5 m di gesso, 12 m di alite e circa 3,5 m di sali di potassio e di magnesio. Il deposito di un migliaio di metri di alite e di parecchie centinaia di metri di gesso implica dunque degli apporti, permanenti o quasi permanenti, di acque oceaniche, sebbene in quantità insufficienti per compensare le perdite dovute all'evaporazione. Le fasi di isolamento dovevano essere seguite da fasi di alimentazione. Il solo fattore capace di spiegare delle fasi alternanti di riempimenti marini e di isolamenti sarebbe l'eustatismo, cioè le fluttuazioni verticali del livello delle acque oceaniche. Durante il Messiniano, infatti, si ha un deterioramento climatico, registrato nell'Antartico con un incremento polifasico dei ghiacci, che avrebbe provocato le oscillazioni del livello oceanico.

2.2. I depositi evaporitici nell'area mediterranea

Le evaporiti messiniane sono presenti in quasi tutto il bacino mediterraneo sia nelle zone profonde (pianure abissali), che coprono parecchie centinaia di migliaia di km², sia in piccoli bacini periferici di dimensioni più modeste (da alcune decine di km² ad alcune migliaia di km²) (Fig. 2.4). Le prime comprendono le serie di maggiore spessore, superando il migliaio di metri, e sono dominate dall'alite (NaCl). Esse sono state individuate con registrazioni

sismiche, eccetto che per la Sicilia centrale, che costituisce la porzione di un bacino profondo oggi in affioramento. Nei bacini periferici le serie sono generalmente poco spesse e costituite principalmente da gesso.

Sono stati riconosciuti due corpi evaporitici, prodotti da due cicli deposizionali, le evaporiti inferiori e quelle superiori (Montadert et al., 1978). Il primo ciclo risulta ovunque evaporitico (Formazione Gessoso-Solfifera in Sicilia, Vena del Gesso in Emilia) ed è generalmente preceduto da depositi pre-evaporitici prevalentemente marnoso-diatomitici, il Tripoli (Messiniano inferiore). Il secondo ciclo è costituito da alternanze di marne e gessi in Sicilia (Gessi Superiori) (Decima & Wezel 1973), mentre risulta prevalentemente terrigeno nella fascia appenninica e padana (Formazione a Colombacci). Entrambi sono riferibili alla facies di “Lago Mare” (Ruggieri, 1967). La porzione apicale dei depositi messiniani in Sicilia si chiude con un episodio caratterizzato da depositi clastici grossolani (Arenazzolo).

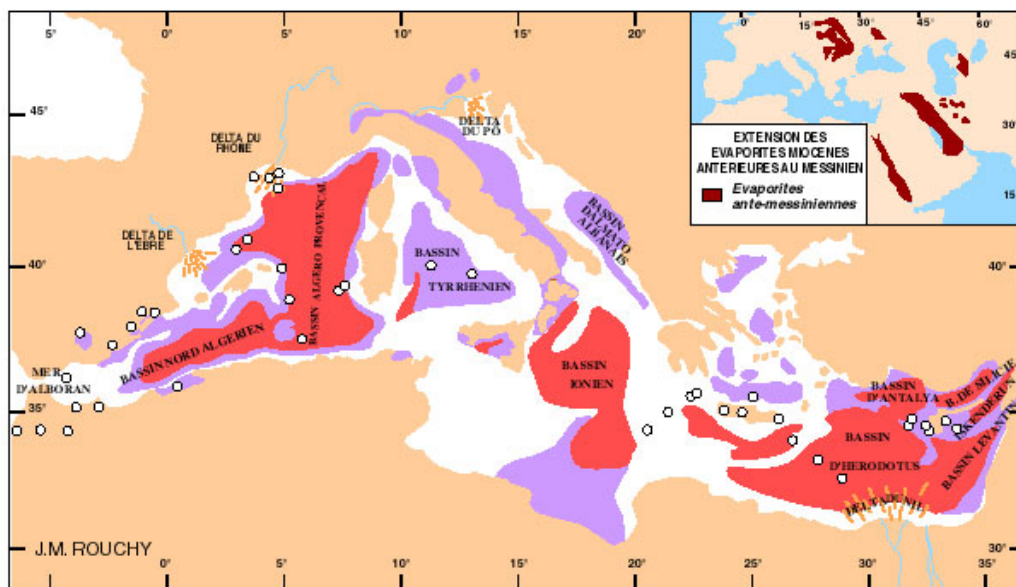


Fig. 2.4. Distribuzione delle evaporiti messiniane nel Mediterraneo. Lo strato di sale massivo (in rosso) è localizzato principalmente a livello delle pianure abissali; gli altri strati evaporitici, principalmente gesso, (in viola) si estendono maggiormente alla periferia, nelle aree oggi emerse. In alto a destra è illustrata la distribuzione delle evaporiti pre-messiniane che si sono depositate nei bacini periferici (Mare Rosso, bacini mesopotamici Paratetici) del Mediterraneo (da Rouchy, 2000).

Implicazioni paleogeografiche e paleoecologiche

Alla scala locale la deposizione delle evaporiti è stata controllata dalle interrelazioni tettonica ed oscillazioni eustatiche. Ad esempio nell'area appenninica centro-meridionale, lungo il settore tirrenico, le evaporiti messiniane si sono depositate in un contesto di sin-rift (Patacca et al., 1990). Nel settore orientale i bacini evaporitici sono prevalentemente ubicati

nelle aree di avanfossa s.l., in una fase di forte attività tettonica traslativa (fase tettonica intramessiniana).

Variazioni del livello marino e tettonica attiva devono aver contribuito anche al cannibalismo dei bacini messiniani periferici, posti al margine tra catena e avanfossa. La tettonica attiva avrebbe influenzato la sedimentazione generando scenari somiglianti a “lagune cannibalistiche” (laguna che si autoalimenta), caratterizzate da margini periodicamente essiccati (dove si depositavano le evaporiti primarie), erosione e accumulo intrabacinali di gessoclastiti (Butler et al., 1995).

Nel Messiniano inferiore, la circolazione ristretta produsse l’instaurarsi di un ambiente eutrofico, con condizioni di anossia nei fondali marini, e la precipitazione di minerali evaporitici, essenzialmente formati da gesso e sali potassici. Durante il Messiniano superiore, la crisi è caratterizzata da irregolari condizioni di isolamento dall’oceano Atlantico e saltuarie connessioni con i bacini continentali della Paratetide (Cita, 1998).

Tra le ipotesi formulate per spiegare l’instaurarsi di queste condizioni alla scala del Mediterraneo, la più accreditata pone questo evento in relazione alla riduzione dello scambio di acque tra il Paleo-Mediterraneo e l’Oceano Atlantico (Cita & Corselli, 1993). Il conseguente abbassamento del livello del mare (documentato dalle curve di variazione del livello marino) avrebbe portato all’emersione di vaste aree del paleo-Mediterraneo e, simultaneamente, nelle zone più profonde del bacino, alla deposizione di notevoli spessori di depositi evaporitici (Haq et al., 1987). Questo imponente sistema di disseccamenti avrebbe portato alla completa sterilizzazione dei biota marini messiniani nell’area mediterranea (Ruggieri, 1967; Selli, 1973; Cita, 1982). Già da tempo, infatti, i paleontologi avevano notato che la ricca fauna tortoniana-messiniana scomparve improvvisamente. Essa fu sostituita, in alcuni orizzonti della parte alta della sequenza evaporitica (Gessi Superiori), da associazioni dulcicole eurialine prevalentemente oligotipiche, caratteristiche di ambiente salmastro. Il quadro paleogeografico permette quindi di ipotizzare la deposizione delle evaporiti inferiori in condizioni di livello marino basso, con ridotti scambi d’acqua e aumento delle concentrazioni dei sali. Durante la deposizione del secondo ciclo evaporitico, episodi ripetuti di tracimazione di acque ipoaline dalla Paratetide avrebbero dato origine a una serie di laghi salmastri o di acqua dolce con faune ad *Ammonia beccarii* e *Cypreides* sp. (facies di Lago Mare). La deposizione delle evaporiti superiori (7-8 cicli, Decima & Wezel, 1973) avvenne in acque basse di laghi salati costieri, come è documentato dalla presenza di stromatoliti e filamenti algali, associati a cristalli di gesso (Hsü et al., 1973; Cita, 1982).

2.3. Lo sviluppo della crisi

La transizione da condizioni marine normali a condizioni ipersaline è registrata nell'area mediterranea come una successione di diversi depositi sedimentari: marne e diatomiti (formazione del Tripoli), carbonati transizionali ("Calcare di Base") ed evaporiti (formazione Gessoso Solfifera) (Fig. 2.5).

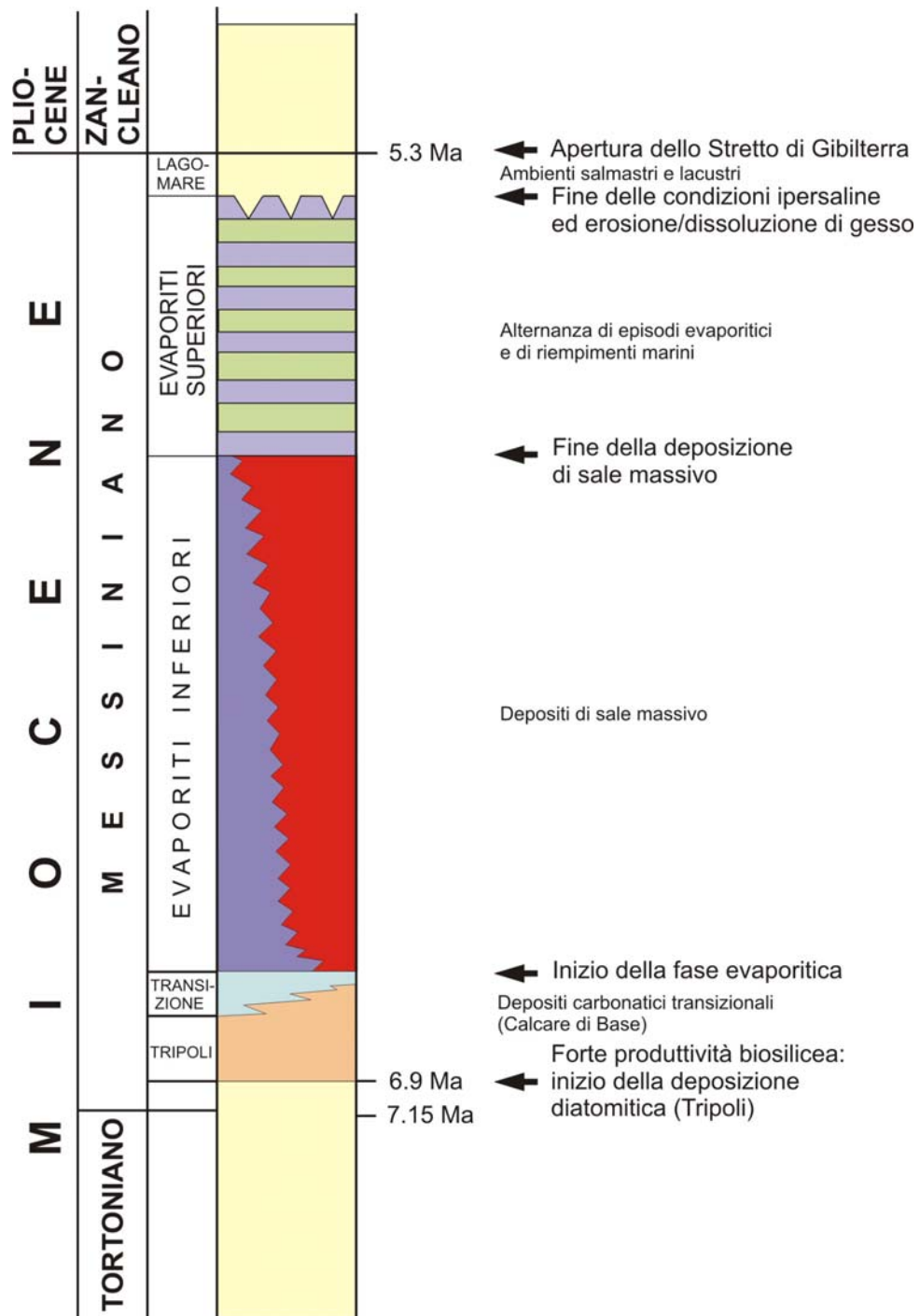


Fig. 2.5. Schema stratigrafico e principali tappe nell'evoluzione della crisi di salinità Messiniana (modificata da Rouchy, 2000).

Segnali premonitori

Alla fine del Tortoniano nel Mediterraneo, che si estendeva al di là dei suoi limiti attuali e la cui profondità nelle parti più centrali superava il migliaio di metri, regnavano condizioni marine. Nel Messiniano inferiore biocostruzioni coralline proliferavano ancora nelle zone litorali. Un forte aumento della produttività organica si sviluppò circa 7 Ma; ciò è spiegato con risalite di acque profonde ricche in nutrienti come nei sistemi di upwelling che fertilizzano attualmente i margini oceanici della Namibia o del Perù. Tali sistemi crearono le condizioni adatte per un'enorme produzione di diatomee, registrata come strati diatomitici (Fig. 2.6), frequenti attualmente in molti bacini peri-mediterranei. Tale formazione è conosciuta con il nome di Tripoli in riferimento alla città di Tripoli in Libano, dove per la prima volta sono stati descritti tali sedimenti.



Fig. 2.6. Diatomiti messiniane in una cava della regione di Mostaganem in Algeria. Gli strati bianchi corrispondono alle parti diatomitiche più pure (da Rouchy., 2000).

L'evoluzione

Episodi evaporitici precursori sono apparsi qua e là nei piccoli bacini marginali, ma la fase parossistica della crisi è iniziata circa 6 Ma, probabilmente dopo l'interruzione delle correnti di ritorno delle acque mediterranee profonde verso l'atlantico. Fin dai primi stadi dell'aumento di salinità, le costruzioni coralline hanno smesso di svilupparsi, le sclerattinie ermatipiche che costituivano l'impalcatura principale non tollerarono, infatti, le forti variazioni di salinità. Le stromatoliti, depositi biosedimentari di origine microbica (cianofite e batteri), molto resistenti a condizioni sfavorevoli, occuparono velocemente le nicchie ecologiche lasciate libere dalla scomparsa di numerosi altri organismi. Ciò segnò l'inizio di una crisi ecologica che vide la scomparsa, temporanea o definitiva, in Mediterraneo, di moltissimi gruppi di organismi.

La crisi di salinità si è manifestata in una successione di fasi evaporitiche intervallate da periodi di condizioni marine. A partire da dati ecologici e geochimici, in particolare da dati isotopici è possibile distinguere due fasi principali.

Nella prima fase si accumularono, nelle parti più profonde, strati massicci di alite dello spessore di circa 700 a 800 metri nel Mediterraneo occidentale ed in Sicilia, e parecchie migliaia di metri nel Mediterraneo orientale. La presenza di sali molto solubili di K e Mg implicano concentrazioni molto elevate in condizioni prossime all'essiccamento.

Numerosi indizi di emersione fanno pensare che il livello marino del Mediterraneo si sia abbassato molto rispetto a quello oceanico fino a raggiungere, in certi momenti, un dislivello di parecchie centinaia di metri, o addirittura un migliaio di metri. Ciò avrebbe dato origine ad un paesaggio caratterizzato da un mosaico di lagune sovrassature cinte da vaste aree emerse. L'ambiente doveva essere abbastanza simile, sebbene ad una scala molto più vasta, a quello del mare Morto o del lago Asal attuali, in cui i livelli d'acqua si trovano rispettivamente a -403 e -155 metri sotto il livello oceanico.

Durante la seconda fase, si depositò un'alternanza ciclica di marne e di gesso con potenze che talvolta superano i 300 metri. Questa alternanza ha registrato una successione di fasi di riempimento marino seguite da isolamenti che conducevano al deposito di strati di gesso. Seguirono essiccazioni temporanee prima di nuovi episodi di riempimento. Questi riempimenti sono interpretati come risalite episodiche del livello oceanico, probabilmente di origine glacio-eustatico, con ampiezze sufficienti a permettere alle acque atlantiche di superare le soglie che isolavano il Mediterraneo.

Bellanca et al. (2001), per caratterizzare l'evoluzione delle condizioni ambientali del Bacino Siciliano durante il Messiniano, hanno adottato un approccio analitico integrato, combinando correlazioni ciclostratigrafiche, variazioni nella composizione faunistica, mineralogia dei carbonati e geochimica degli isotopi stabili. Queste analisi hanno dimostrato come le successive fasi della restrizione siano avvenute rapidamente e diacronalmente attraverso le aree del bacino, interessando le aree marginali prima di quelle centrali (Fig. 2.7).

Il diacronismo della restrizione e l'inizio delle condizioni evaporitiche nel Bacino Siciliano è stato interpretato da Pedley & Grasso (1993) e Butler et al. (1995; 1999) come effetto della tettonica compressiva sinsedimentaria che ha controllato la formazione e l'evoluzione di bacini marini sviluppati di fronte ai trust attivi. Bellanca et al. (2001) hanno formulato un'interpretazione alternativa sostenendo che il progressivo isolamento di questi sub-bacini era causato dall'abbassamento del livello marino del Mediterraneo che ha

interessato prima le aree marginali, e che è continuato progressivamente con l'isolamento delle aree centrali dove le condizioni ipersaline si sono sviluppate più tardi (Fig. 2.7).

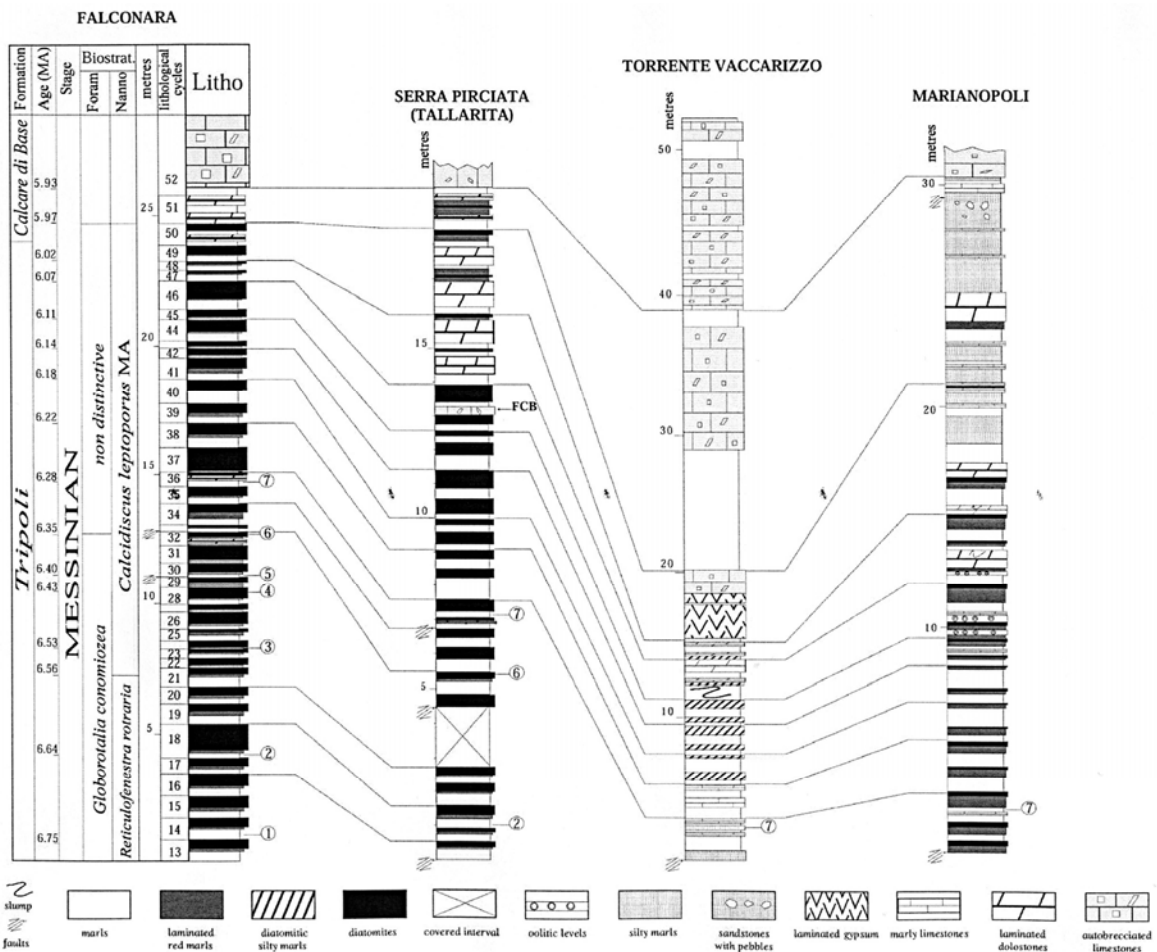


Fig. 2.7. Correlazione ciclostratigrafiche fra la sezione di Falconara e sezioni di aree marginali nel bacino di Caltanissetta (da Bellanca et al., 2001)

La fine

Alla fine del Messiniano (5,4 Ma) il Mediterraneo ha conosciuto un nuovo drastico cambiamento idrologico con la nascita di ambienti debolmente salati o di acqua dolce. Questa inversione del bilancio idrico, conosciuta come "Lago-Mare", dovrebbe essere la conseguenza di una chiusura ancora più drastica delle comunicazioni con l'Atlantico. I fiumi che sfociavano nel Mediterraneo, in particolare i precursori del Rodano, dell'Ebro, del Po e del Nilo fornivano, insieme alle acque provenienti dalla Paratetide, la maggior parte degli apporti nel bacino mediterraneo che conseguentemente evolveva verso ambienti lacustri. Questo periodo registra anche un'importante fase di erosione dei depositi precedenti e la dissoluzione del gesso.

Un evento tettonico, che provocò il cedimento dello stretto di Gibilterra, pose fine a questa evoluzione. L'invasione delle acque atlantiche (5.3 Ma) provocò infatti il rapido ripristino di condizioni marine normali nel Mediterraneo.

Durata della crisi

Esistono numerose opinioni sulla durata della crisi di salinità. Il problema è rimasto legato alla mancanza di dati paleomagnetici e radiometrici. Solo recentemente alcuni autori (Hilgen et al., 1995; Butler et al., 1999) hanno eseguito studi per ottenere una stima accurata del tempo deposizionale applicando i metodi ciclostratigrafici ai depositi messiniani (Fig. 2.8). I sedimenti messiniani mostrano una chiara ciclicità sedimentaria che permette una buona datazione astronomica. Hilgen et al. (1995), Sprovieri et al. (1996) e Sierro (1999) hanno effettuato dettagliati studi ciclostratigrafici e paleoclimatici dimostrando che i cicli pre-evaporitici sono controllati dalla precessione degli equinozi e che l'inizio della crisi di salinità messiniana è un evento sincrono su tutto il bacino Mediterraneo datato 5,96 Ma. L'isolamento dall'Oceano Atlantico, avvenuto tra 5,59-5,33 Ma, ha causato nel Mediterraneo un ampio abbassamento del livello del mare, un processo di erosione (5,59-5,50 Ma), una deposizione evaporitica (5,50-5,33 Ma) e una deposizione di sedimenti non marini in un ampio bacino chiamato "Lago-Mare".

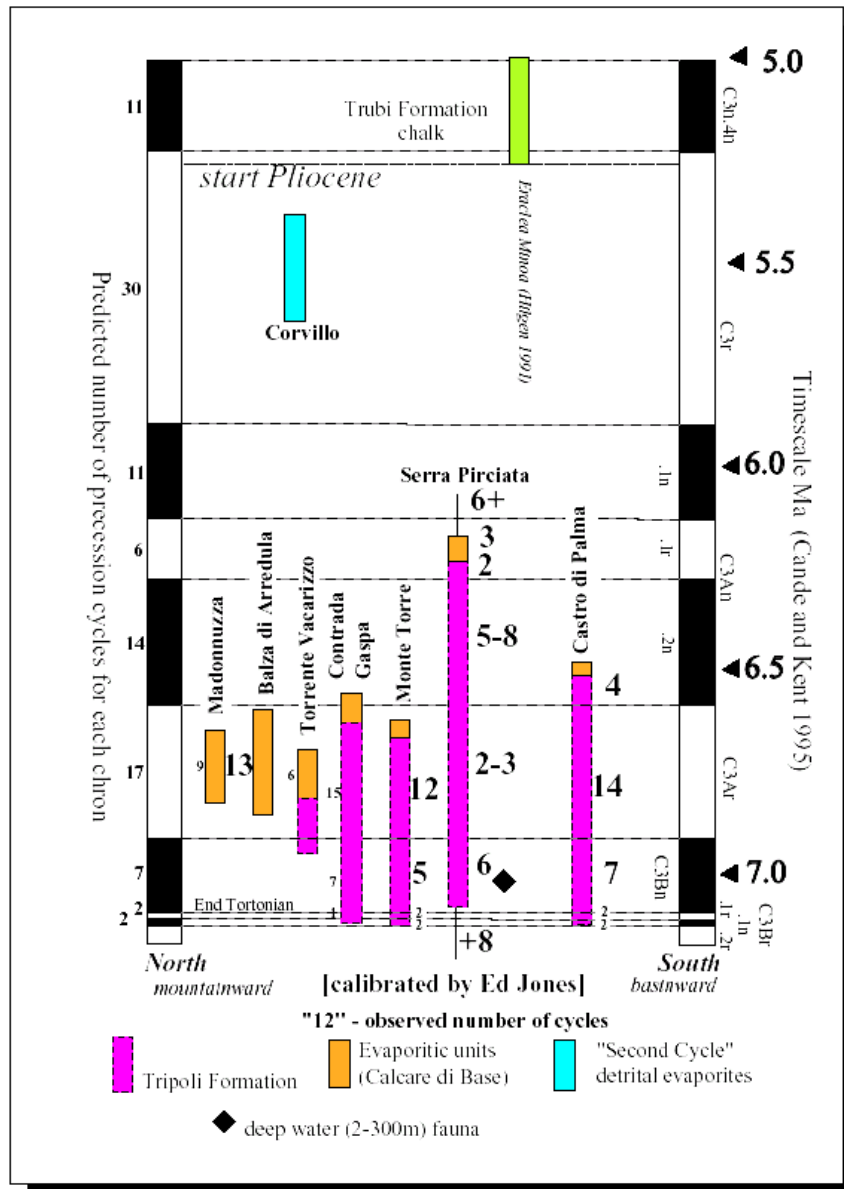


Fig. 2.8. Correlazioni astro-magnetostratigrafiche nella Sicilia centro-meridionale (da Butler et al., 1999).

2.4. Le interpretazioni

Le conoscenze sulla Crisi di Salinità Messiniana (MSC) sono aumentate notevolmente negli ultimi dieci anni grazie ad una raffinata magneto- e bio-stratigrafia e, di conseguenza, di un'accurata scala dei tempi geologici. Il preciso quadro cronostratigrafico fornisce un potente mezzo per correlazioni, ad alta risoluzione, dei cambiamenti ambientali nelle diverse aree del Mediterraneo e tra il Mediterraneo ed il record globale (Gautier et al., 1994; Benson et al., 1995; Hilgen et al., 1995; Krijgsman et al., 1995; Sprovieri et al., 1996; Hilgen & Krijgsman, 1999; Krijgsman et al., 1999; Hodell et al., 2001; Vidal et al., 2002).

L'interpretazione classica

La seconda campagna di perforazioni compiuta dalla Glomar Challenger in Mediterraneo nel 1975 ha fornito nuovi dati in favore del modello proposto da Hsü et al. (1973). Le facies evaporitiche, trovate nel 1970, sono state riconosciute anche in altri bacini. Le facies più solubili (salgemma, sali potassici) riconosciute precedentemente solo nel Bacino Balearico, sono state identificate anche nel Bacino Ionico e in quello Levantino.

Fino al leg 42 del DSDP l'interpretazione della crisi di salinità era caratterizzata da idee contrastanti, focalizzate soprattutto sulla profondità iniziale del bacino e sulla profondità di deposizione delle evaporiti. Dopo questa perforazione la versione aggiornata del modello inizialmente proposto da Hsü et al. nel 1973 (Cita et al., 1978; Hsü et al., 1978b) ricevette un'ampia approvazione nella comunità scientifica (Rouchy, 1982; Benson & Rakic-el Bied, 1991; Rouchy & Saint Martin, 1992).

Le nuove perforazioni hanno confermato la natura profonda dei sedimenti del Pliocene basale in tutti i sei pozzi che hanno raggiunto evaporiti del Messiniano. Ma la scoperta più importante della seconda campagna di perforazione è la natura profonda dei sedimenti pre-evaporitici. Nei due pozzi, Bacino Balearico (SITO 372) e Bacino Levantino (SITO 375), questi sedimenti si trovano in facies batiale.

La terza campagna di perforazioni profonde in Mediterraneo si è svolta nel 1986 con la nave Joides Resolution. Essa ha fornito nuovi dati riguardanti l'area tirrenica. Il Messiniano in facies evaporitica è stato trovato soltanto nel settore occidentale, dove era già noto dal 1970. Tutto il Tirreno sud-orientale è risultato essere privo di sedimenti messiniani (Pozzo 651), essendosi formato in epoca più recente.

Infine le ultime campagne di perforazioni, effettuate nel 1995 nel Mediterraneo orientale ed occidentale, hanno dimostrato che il Bacino di Alboran è privo di evaporiti e che l'ingresso di acque atlantiche nel Pliocene è isocrono (5,33 Milioni di anni) in tutto il Mediterraneo.

I nuovi modelli

Dalla metà degli anni novanta studi magnetostratigrafici, la nuova scala dei tempi astronomica e lo sviluppo di approcci multidisciplinari ad alta risoluzione, hanno di nuovo re-incentivato lo studio sulla Crisi di Salinità Messiniana. Furono messi in campo quattro nuovi scenari che ponevano in discussione la maggior parte dei punti chiave dei precedenti modelli (Butler et al., 1995; Clauzon et al., 1996; Riding et al., 1998; Krijgsman et al., 1999) (Fig. 2.9; 2.10). Il dibattito che precedentemente era centrato sulla profondità del bacino di deposizione

delle evaporiti si spostò verso la cronologia dei principali eventi, gli ambienti di deposizione delle evaporiti e i cambi ambientali al passaggio Messiniano/Pliocene.

Diacronismo

Diversamente dai modelli precedenti, il modello proposto da Butler et al. (1996; 1999), Clauzon et al. (1996) e Riding et al. (1999) considera un completo diacronismo nella deposizione delle evaporiti nei bacini profondi e marginali (Figs. 2.9; 2.10). Lo scenario di Butler et al. (1996; 1999) è basato sul bacino siciliano, assimilato ad un complesso set di sottobacini poco profondi, meno di 200 m di profondità, formati dai movimenti delle sinclinali localizzate sui trust frontali della catena Magrebide. Il tettonismo sinsedimentario è considerato in questo modello come uno dei maggiori fattori che controllarono la distribuzione e il frazionamento dei depositi evaporitici (Fig. 2.9). La distinzione nella successione sedimentaria siciliana in “cicli” evaporitici inferiori e superiori è mantenuta anche in questo modello, ma le evaporiti dei bacini profondi del Mediterraneo sono considerate come completamente differenti e diacrone e post-datano il primo ciclo evaporitico (evaporiti inferiori del modello precedente). Il bacino siciliano potrebbe essersi completamente essiccato durante la deposizione delle evaporiti nei bacini profondi. Secondo questi autori la crisi di salinità messiniana iniziò con un diacronismo di circa 800ka; tuttavia studi successivi hanno mostrato che questo valore è molto esagerato (Caruso, 1999; Krijgsman et al., 1999a,b). In questo modello gli onlap delle evaporiti superiori sono associati al progressivo ripristino delle condizioni marine che sarebbe iniziato con la deposizione delle sabbie della formazione dell’Arenazzo del Messiniano superiore, sulla base della presenza della tipica fauna “Lago-Mare”.

Clauzon et al. (1996) hanno ipotizzato che le evaporiti si sarebbero formate in due fasi: prima interessarono i bacini marginali chiusi e poi traslarono nei bacini profondi del Mediterraneo (Fig. 2.9). In accordo a tale modello le “evaporiti profonde” post-datano l’intera successione evaporitica dei bacini marginali, includenti il bacino siciliano centrale che, in tale fase, subì un’esposizione sub-aerea e fu eroso. Infatti, questa superficie erosionale coincide con un episodio molto esteso osservato nei bacini marginali (Rouchy et al., 2003).

Lo scenario di Riding et al. (1998) è basato sullo studio del bacino di Sorbas nel SE della Spagna e comprende tre fasi evaporitiche (Fig. 2.9). La prima fase corrisponde alla deposizione di gesso nei bacini marginali. La seconda fase è marcata dal disseccamento delle aree marginali, coeva con la deposizione delle evaporiti nelle parti più profonde e con l’erosione dei margini. Infine la terza fase coincide con la ricostituzione delle condizioni marine nel Messiniano superiore, durante la quale si depositava gesso (unità gessosa di

Yesares) nei piccoli bacini marginali come il bacino di Sorbas. Secondo gli autori le condizioni “Lago-Mare” del Messiniano superiore potrebbero essere limitate ad alcuni settori marginali piuttosto che essere legati ad una generale diluizione di acqua dolce. Al contrario Krijgsman et al. (1999a,b; 2001), Fortuin & Krijgsman (2003) e Lu & Meyers (2006) hanno mostrato che le sequenze dei bacini di Sorbas e Nijar sono simili a quelle di altri bacini mediterranei con le evaporiti inferiori (Yesares) e le evaporiti superiori (Zorreras).

Sincronismo

Krijgsman et al. (1999a,b), Lu & Meyers (2006) sostengono due fasi di deposizione ossia le evaporiti inferiori e superiori come definite nei modelli precedenti (Benson & Rakic-el Bied, 1991; Cita et al., 1978; Hsü et al., 1973; Rouchy & Saint Martin, 1992) (Fig. 2.10). Secondo Krijgsman et al. (1999) le evaporiti inferiori si formarono in condizioni di acque profonde e le evaporiti superiori in settori continentali in ambienti “Lago-Mare” (Fig. 2.9). Il livello del mare era ancora alto alla base ed estremamente basso al top delle evaporiti inferiori. Quest’ultimo evento coincide con un breve episodio di essiccamento/erosione coevo con la discordanza che, in Sicilia, separa le evaporiti inferiori da quelle superiori. Secondo gli autori, questo salto deposizionale durò non più di 9ka, tra 5.59 e 5.50 Ma. Tale modello suppone che l’inizio della crisi di salinità sia esattamente sincrono in tutto il Mediterraneo ed avvenne nello stesso ciclo di precessione, circa 5.96Ma.

Lu & Meyers (2006) propongono un’analogia successione di eventi e sono in accordo con il modello di deposizione in un bacino relativamente profondo. La deposizione delle evaporiti inferiori sarebbe avvenuta in condizioni marine profonde, mentre, le evaporiti superiori sarebbero precipitate da una brina marina mista con una significativa quantità di acque continentali (Lu et al., 2001; 2002). L’abbassamento del livello marino e l’erosione, che avvennero durante la crisi di salinità, avrebbero interessato le aree marginali, mentre, nel centro dei bacini sarebbero persistite condizioni subacquee.

Benson & Rakic-el Bied (1991) e Rakic-el Bied & Benson (1991) proposero un modello di deposizione in due fasi successive, coinvolgenti i bacini profondi e la precipitazione in acque profonde, per le evaporiti inferiori, e bacini profondi ed essiccazione di acque basse, per le evaporiti superiori, seguite dalla deposizione della formazione “Lago-Mare”.

Lo scenario proposto da Rouchy & Caruso (2006), riesamina alcuni elementi delle precedenti interpretazioni proposte da Rouchy (1982a) e Rouchy & Saint Martin (1992). Il modello concorda con la successione di due fasi evaporitiche a scala mediterranea proposta in numerosi scenari (Benson, 2004; Benson & Rakic-el Bied, 1991; Hsü et al., 1973; Krijgsman et al., 1999a,b; Lu & Meyers, 2006). In esso le evaporiti inferiori, dei bacini più profondi e

della Sicilia, che contengono spessi e massivi unità alitiche e sali potassici e magnesiaci, sono considerate essersi depositate durante il periodo di maggiore abbassamento evaporitico, coevo con la maggiore fase erosiva che interessò i margini (Fig. 2.9). La deposizione evaporitica iniziò con un leggero diacronismo tra i bacini marginali e quelli profondi. Tale modello è in accordo con quello di Butler et al. (1995) e Krijgsman et al. (1999a,b), nei quali la discordanza tra le evaporiti inferiori e quelle superiori in Sicilia registra un importante episodio di essiccazione-erosione. In tale modello però la discordanza non rappresenta un breve e separato evento di essiccazione, ma la fase finale del maggiore abbassamento ed erosione del bacino. La deposizione delle evaporiti superiori sarebbe marcata da un incremento dell'afflusso di acque dolci che culminò negli eventi di diluizione del messiniano superiore, il così detto "Lago-Mare", poco prima del ripristino delle condizioni marine all'inizio del Zancleano. Gli autori di tale modello concordano con l'ipotesi di condizioni di bacino profondo-acque basse, anche se considerano che corpi di brine marine di una certa profondità persistevano nel fondo dei bacini durante la maggior parte della crisi di salinità. Tale modello non è fondamentalmente opposto al modello di acque profonde proposto da Benson (2004), Hardie & Lowenstein (2004), Lu & Meyers (2006) e Rakic-el Bied & Benson (1991).

Assimilare la successione sedimentaria siciliana ad una fase evaporitica iniziale come proposto da Clauzon et al. (1996) implica una duplicazione non chiara nelle complesse sequenze di cambi ambientali. Diversamente da tale scenario, il modello di Rouchy & Caruso (2006), implica una singola sequenza di eventi che avrebbero interessato progressivamente l'intero Mediterraneo.

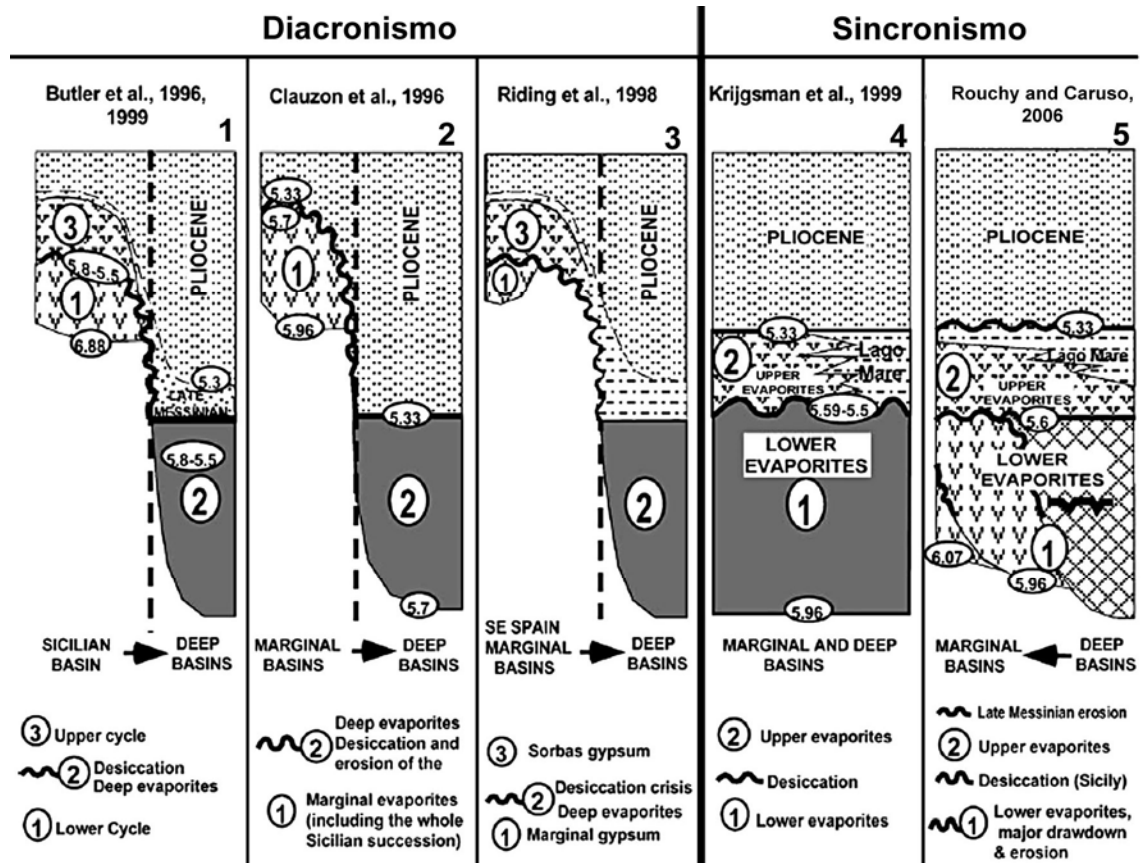


Fig. 2.9. Tentativo di correlazione dei principali eventi evaporitici secondo i più recenti modelli. Essi possono essere riuniti in due gruppi. Il primo (1, 2, 3) ipotizza un diacronismo delle fasi evaporitiche con una prima deposizione di evaporiti nei bacini marginali seguita da quella nei bacini profondi. Negli scenari 1 e 2 è ipotizzato un terzo episodio di deposizione evaporitica nei bacini marginali ed il ripristino delle condizioni marine all'inizio del Pliocene. Il secondo gruppo (4, 5) implica due successive fasi evaporitiche, le evaporiti inferiori e quelle superiori, che interessarono sia le aree marginali che quelle profonde con un inizio sincrono (4) o leggermente diacrono (5) ed un rapido ripristino delle condizioni marine all'inizio del Pliocene (modificata da Rouchy & Caruso, 2006).

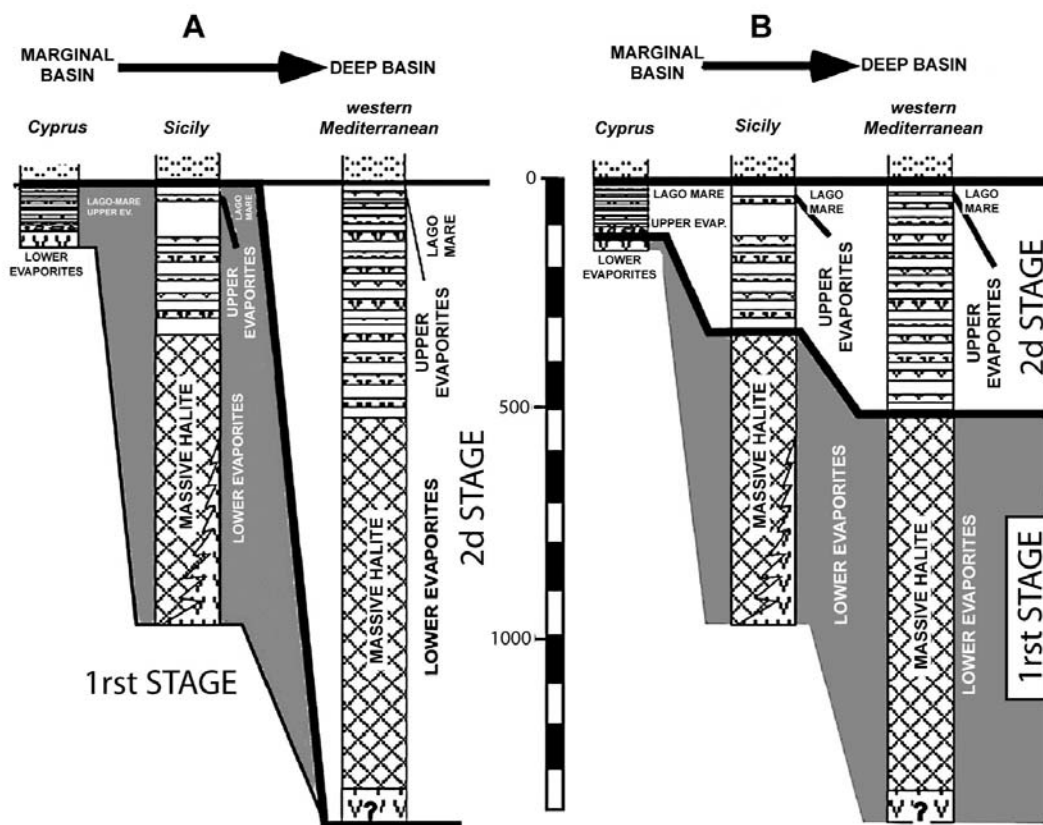


Fig. 2.10. Confronto fra la scala temporale degli eventi proposti dai due gruppi di modelli. Il modello di Clauzon et al. (1996) implica la completa duplicazione degli eventi idrologici e sedimentari (evaporiti inferiori, evaporiti superiori, “Lago-Mare”). Il secondo gruppo (Hsü et al., 1973; Krijgsman et al., 1999a,b; Rouchy, 1982a,b; Rouchy & Saint Martin, 1992; Rouchy & Caruso, 2006) ipotizza che le due fasi evaporitiche ed il “Lago Mare” abbiano interessato successivamente l’intero Mediterraneo (da Rouchy & Caruso, 2006).

2.5. L’evento Lago-Mare

Anche l’ultimo evento Messiniano, cioè l’evento “Lago-Mare”, è estremamente problematico ed ha un significato diverso a secondo degli autori. Esso è generalmente interpretato come l’intervallo sedimentario compreso tra il top delle evaporiti e le condizioni marine, comprendente una parte delle evaporiti superiori. Questo intervallo è caratterizzato dalla presenza di una tipica fauna di acqua dolce o salmastra con immigranti paratetici.

Krijgsman et al. (1999) includono tutte le evaporiti superiori all’interno della “Lago-Mare”; Clauzon et al. (2005) definirono il termine di “Lago-Mare” come la somma degli intervalli che contengono fauna (ostracodi e/o molluschi) e/o flora (dinoflagellati) di origine paratetica e indicano la presenza di tre eventi “Lago-Mare”.

Queste definizioni diverse implicano interpretazioni contrastanti sulla deposizione della formazione “Lago-Mare”. Un gruppo di ricercatori ritiene che questo evento registri una

diluizione regionale alla scala del Mediterraneo che può includere anche le evaporiti superiori (Krijgsman et al., 1999). Un altro gruppo suppone invece che la facies “Lago-Mare” rifletta un’influenza soltanto locale di contributi d’acqua dolce in settori marginali dell’area Mediterranea (Riding et al., 1998).

Quando avvenne la riapertura dei collegamenti con l’Atlantico e quale fu il meccanismo responsabile di essa? Dopo un lungo periodo, dominato dall’idea che l’inondazione marina fu la conseguenza dell’apertura tettonica dello Stretto di Gibilterra e, secondo alcuni autori, dell’aumento del livello globale del mare, il dibattito fu rinnovato dall’idea che l’apertura sarebbe stata causata dall’erosione che finì per catturare le acque atlantiche (Blanc, 2002).

Quelle trattate sono solo alcune delle problematiche più dibattute sulla crisi di salinità durante gli ultimi vent’anni. Esse sono documentate da numerose pubblicazioni, a volte molto innovative, che mostrano la vitalità della comunità scientifica coinvolta nello studio della Crisi di Salinità Messiniana.

Capitolo 3

3.1. I principali affioramenti messiniani in Italia

Il Messiniano è caratterizzato da scenari paleogeografici e paleoambientali molto articolati (Butler et al., 1999; Clauzon et al., 1996; Cunningham et al., 1997; Riding et al., 1998; Roveri et al., 2001). I bacini erano isolati e/o parzialmente interconnessi, soggetti a completo o solo parziale essiccamento con tempi e modalità diverse; la salinità delle acque era molto variabile, da iperalsina a salmastra, creando spesso condizioni stressate (Matano, 2003).

Tutto ciò si riflette in una successione sedimentaria molto articolata che però, in generale, registra una sequenza di progressivo isolamento: marne → laminiti → depositi transizionali → evaporiti → depositi lacustri.

In Italia i terreni messiniani affiorano prevalentemente in Sicilia, lungo l'Appennino centro-settentrionale e in Calabria (Fig. 3.1).

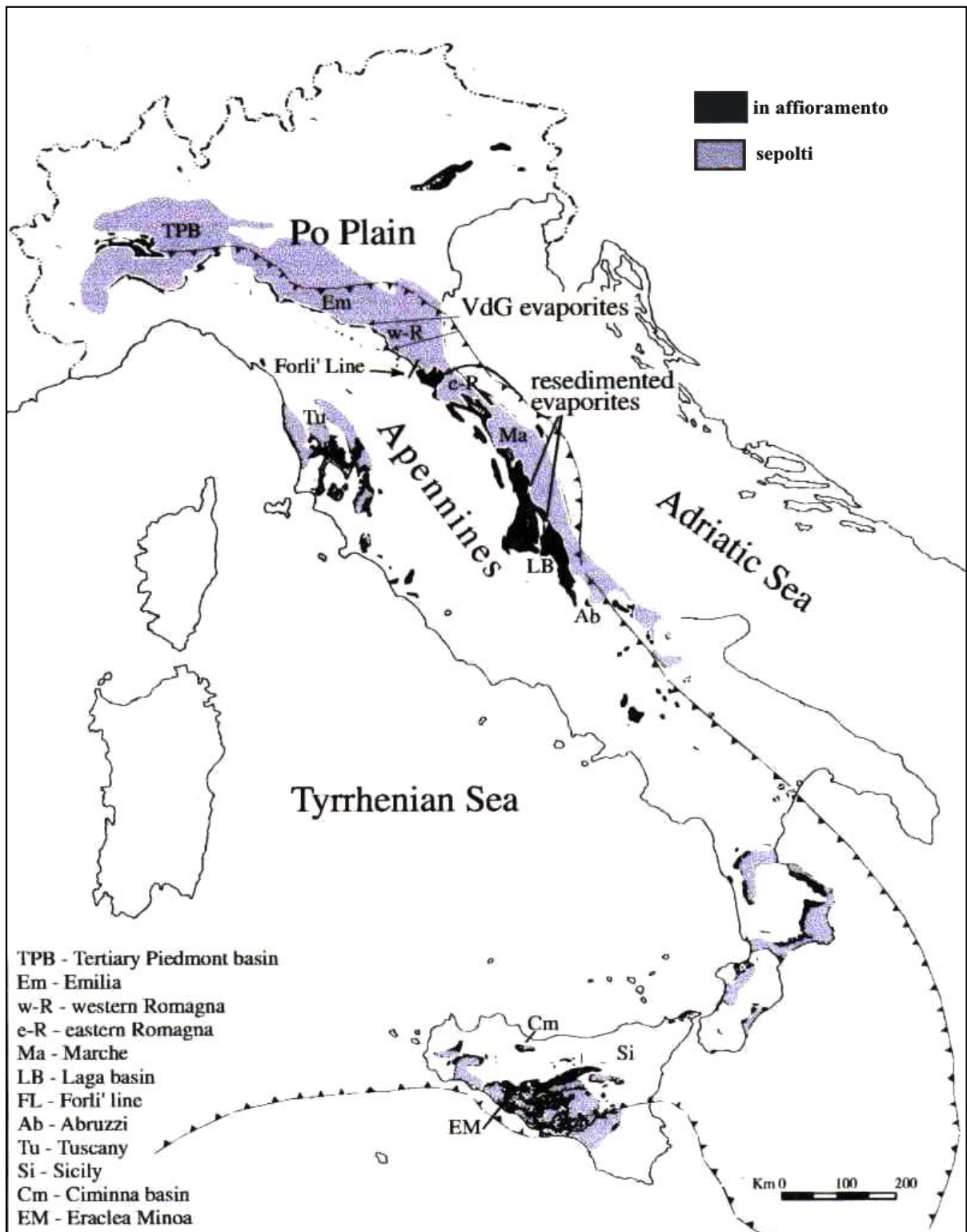


Fig. 3.1. Depositi Messiniani nell'Italia peninsulare ed in Sicilia (da Selli, 1973)

3.1.1. Il Messiniano in Sicilia

In Sicilia il Messiniano si presenta con due classici cicli sedimentari separati da una superficie erosionale (Fig. 3.2). La successione può essere sintetizzata in due unità deposizionali.

Unità evaporitica inferiore costituita da:

- diatomiti e marne diatomitiche di colore bianco candido del "Tripoli", sottilmente stratificate, molto porose, leggere e friabili;
- calcari "evaporitici" (generalmente noti come "Calcere di Base") costituiti solitamente da calcari algali, laminiti dolomitiche, ecc.;
- gessi selenitici laminati con intercalazioni di marne gessose.

Unità evaporitica superiore in cui si distinguono:

- gessi selenitici ciclicamente alternati con livelli carbonatico-gessosi e sabbioso-argillosi;
- calcari bioclastici del "complesso terminale" passanti verso l'alto e lateralmente ai precedenti gessi;
- sabbie argillose ("Arenazzolo").

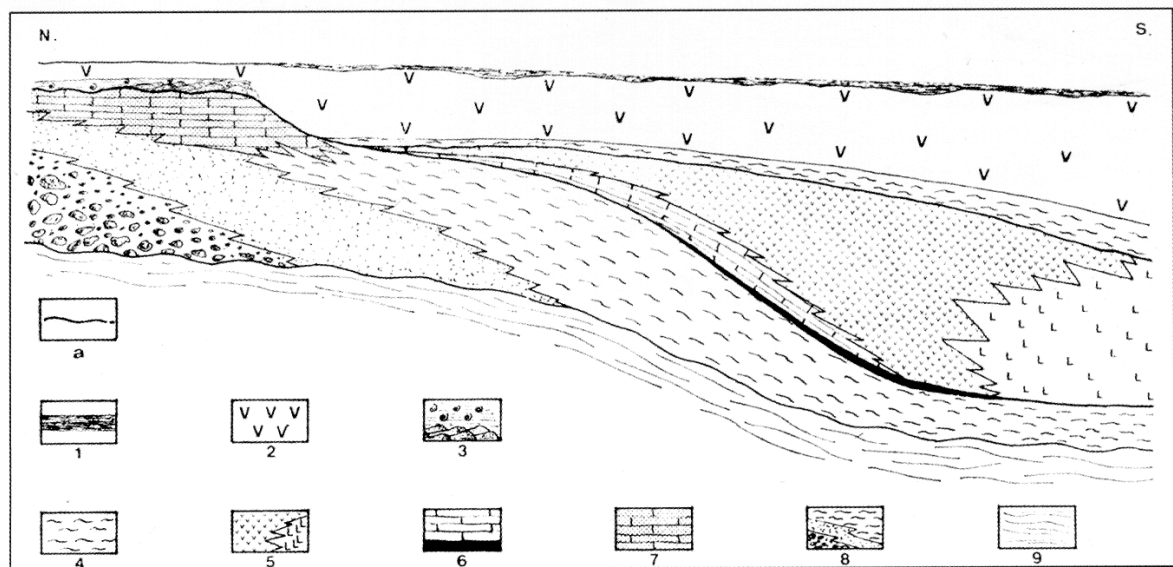


Fig. 3.2. Schema litostратigrafico dei depositi del Tortoniano sup.-Pliocene inf. in Sicilia (da Catalano, 1979). a) Superficie di discordanza regionale. 1- Trubi (Pliocene inf.); 2- Unità evaporitica superiore passante verso il basso a 3- barre oolitiche e marne ad ostreidi; 4- marne marine; 5- gessi e sali dell'Unità evaporitica inferiore; 6- calcari evaporitici e diatomiti; 7- complesso di scogliera (Messiniano inf.); 8- conglomerati, sabbie e marne della Fm. Terravecchia (Messiniano inf.-Tortoniano sup.); 9- unità stratigrafico-strutturali della catena messe in posto prima del Tortoniano superiore.

3.1.2. Il Messiniano nell'Appennino centro-meridionale

La Formazione Gessoso-Solfifera affiora estesamente nell'Appennino centro-settentrionale (Fig. 3.3). Essa risulta in generale costituita da tre corpi sedimentari (Roveri et al., 1999). Alla base si ha un "corpo composito inferiore", che può raggiungere spessori di circa 35 metri ed è costituito da un'alternanza di livelli torbiditici, gessarenitici, soggetti spesso a ricristallizzazione diagenetica, e peliti scure, spesso bituminose ad elevato contenuto in materia organica. Queste "coppie" gessarenitico-pelitiche, il cui spessore medio non supera generalmente il mezzo metro, si ripetono ciclicamente formando una fitta alternanza cromatica chiaro-scuro. Talora l'alternanza è interrotta da strati gessosi potenti 4-6 metri, gradati e torbiditici.

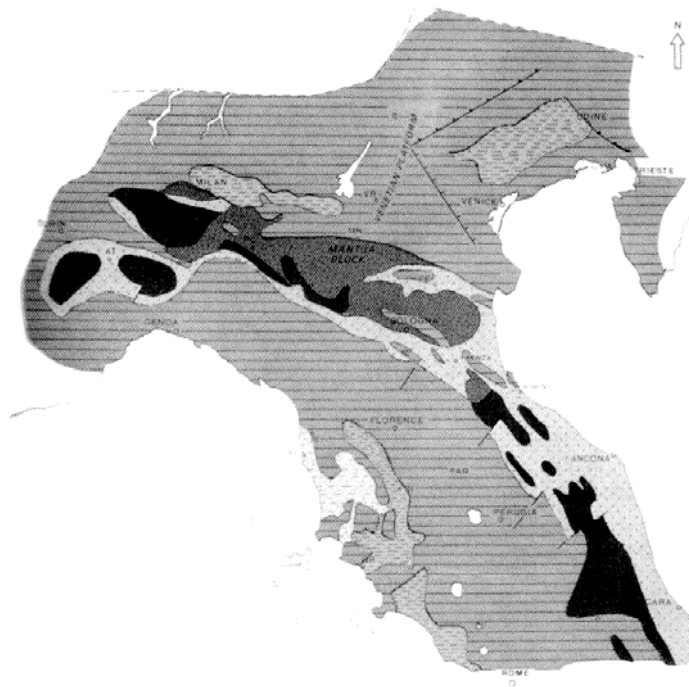


Fig. 3.3. Schizzo paleogeografico dell'Italia centro-settentrionale nel Messiniano medio. (Le righe orizzontali indicano le aree emerse, puntinato i laghi salmastri, i colori dal grigio al nero i depositi evaporitici di profondità crescente) (da Vai, 1988).

Segue un intervallo costituito da peliti grigie, raramente nerastre, al cui interno sono presenti livelli di gessareniti torbiditiche. Verso l'alto alcuni di questi livelli sono coinvolti in frane sottomarine e sono soggetti a boudinage.

Al tetto si ha il "corpo composito superiore" con spessore molto variabile (mediamente circa 100 metri) costituito da almeno due livelli, il primo costituito da strati a matrice pelitica ricca in clasti e noduli di gesso (diagenetici) ed il secondo forma un corpo caotico a matrice

pelitica inglobante clasti eterometrici di gessi appartenenti agli intervalli sottostanti. Al tetto del corpo caotico compaiono facies gessarenitiche stratificate.

Dal punto di vista litostratigrafico, la fase post-evaporitica è rappresentata nell'Appennino settentrionale da due unità informali note come Formazione di tetto e Formazione a Colombacci.

Nell'Italia settentrionale, dove la sedimentazione evaporitica è solitamente non molto potente, con frequenti variazioni di facies e con abbondanti apporti terrigeni, un'area di affioramento classica è rappresentata dal Bacino Terziario Piemontese. Essa è limitata a Nord dai rilievi della Collina di Torino e del Monferrato dove la Formazione Gessoso-Solfifera è compresa tra le Marne di S. Agata (al letto) e le Argille di Lugagnano (al tetto) con gessi che si presentano per lo più in corpi lenticolari.

In sondaggio i depositi messiniani sono presenti in tutto il sottosuolo della Pianura Padana, ad esclusione della Pianura Veneta e Friulana, con una potenza variabile tra qualche decina a 100 metri.

3.2. Depositi del Messiniano pre-evaporitico

La sovrapposizione verticale di facies, presente al passaggio fra i depositi pre-evaporitici (Diatomiti e “Calcere di Base”) ed evaporitici, è indicativa di una progressiva restrizione dei bacini, collegabile ad un abbassamento del livello del mare.

3.2.1. La formazione del Tripoli

Tra i depositi più caratteristici del Miocene superiore sicuramente sono da ricordare quelli diatomitici, ampiamente studiati in Sicilia, anche con indagini isotopiche (McKenzie et al., 1980).

La formazione del Tripoli è costituita da un’alternanza ciclica di diatomiti e marne. Queste ultime comunemente contengono dolomite. La deposizione delle diatomiti sarebbe avvenuta in corrispondenza allo stazionamento alto del livello del mare, quella delle dolomiti durante lo stazionamento basso (McKenzie et al., 1980). Durante lo stazionamento alto le correnti superficiali favorivano l’alta produttività e la formazione dei sedimenti diatomitici, mentre durante il periodo di stazionamento basso prevaleva la sedimentazione terrigena.

Uno studio recente sulla formazione del Tripoli in Sicilia ha ricostruito la storia dei cambiamenti paleoceanografici dell’area mediterranea durante la fase di transizione a condizioni marine ristrette (Valleron et al., 2002). La successione comprende 46 cicli (diatomiti-marne) che sembrano controllati dai cicli di precessione.

La formazione del Tripoli testimonia una generale tendenza verso una riduzione della profondità del bacino e, verso l’alto, anche dei suoi scambi con l’esterno quindi preludio della crisi di salinità; nel Mediterraneo, infatti, ci sarebbe stata una progressiva diminuzione degli apporti dall’Atlantico.

Recentemente, sulla base anche della ciclostratigrafia, la base della formazione del Tripoli è stata datata a 6,96 Ma (Valleron et al. 2002). Tali autori hanno suddiviso l’evento deposizionale in tre fasi distinte:

- fase 1 - (6,96-6,71 Ma); scambi tra l’Oceano Atlantico e il Mediterraneo con condizioni marine stabili.
- fase 2 - (6,71-6,29 Ma); restrizione del bacino con grandi fluttuazioni di salinità ed aumento delle condizioni di stagnazione.
- fase 3 - (6,29-6,03 Ma); drastico aumento della salinità nelle acque superficiali con conseguente scomparsa del plancton marino.

3.2.2. Il Calcarea di Base

Lo stadio transizionale tra la formazione pre-evaporitica e le evaporiti massive è costituito da depositi carbonatici massicci, il “Calcarea di Base” interpretato come calcarea “evaporitico”.

Studi precedenti e ipotesi interpretative

Esistono due modelli per spiegare le grandi quantità di carbonati evaporitici depositati in molti bacini. Un modello prevede che il bacino evaporitico riceva continui apporti marini con riflusso durante le fasi di concentrazione evaporitica. In questo modello il bacino può rimanere in condizioni di sovrassaturazioni per lungo tempo in modo da precipitare spessori notevoli di carbonati evaporitici (Sloss, 1969; Schmalz, 1969). Nel secondo modello grandi spessori di carbonati si depositano con l’apporto di acque meteoriche come attualmente avviene nel Mar Morto. Questi apporti aggiungono considerevoli quantità di ioni bicarbonato nel corpo d’acqua bacinale facilitando la deposizione di notevoli spessori di carbonati. In particolare i corsi d’acqua, che attraversavano rocce carbonatiche, arricchivano in ioni bicarbonato le acque del Mediterraneo (Garrels & MacKenzie, 1971).

Nell’ambito di questi modelli sono stati proposti quattro processi per spiegare le cause ed i volumi di questi carbonati (Decima et al., 1988):

1. Precipitazione chimica diretta di CaCO_3 dovuta all’aumento della concentrazione dell’acqua marina, soprattutto in quelle aree dove l’evaporazione è rapida, come lagune costiere, piane tidali e zone sopratidali (Kinsman, 1969; Patterson & Kinsman, 1981; Butler et al., 1969; Botz & Von der Borsch, 1984; Kendall, 1984; Warren & Kendall, 1985).
2. Precipitazione carbonatica bioindotta, frequente in ambienti eurialini. La precipitazione in questo processo è dovuta a batteri e piante che proliferano in ambienti ipersalini ristretti (Krumbein, 1974; Krumbein & Cohen, 1977; Cornee, 1982; Thomas & Geisler, 1982).
3. Alterazione diagenetica di solfato di calcio attraverso l’azione di solfobatteri con deposizione di carbonato di calcio (Dessau et al., 1959; 1962). In questo processo sono comune anche altre trasformazioni indotte da batteri, come ossidazione e metanogenesi, che producono cementi calcitici diagenetici.
4. Riduzione diagenetica di solfato di calcio a causa dalla riduzione solfatica dei batteri che può avvenire nella colonna d’acqua prima della deposizione (Friedman, 1972).

I due modelli di accumulo di carbonato di calcio in ambienti evaporitici ed i quattro processi deposizionali sopraelencati sono difficili da distinguere nel record geologico, sia a causa della diagenesi precoce, sia della scarsità di resti fossili, poiché i biota che vivono in questi ambienti raramente producono scheletri o altre parti dure (Decima et al., 1988)

Attualmente le popolazioni più significative dei laghi salati sono costituite da cianofite (Thomas & Geisler, 1982) e batteri (Cornee, 1982), entrambi spesso associate a fanghi calcarei grumosi e/o filamentosi (aragonite e subordinatamente calcite).

La grande variabilità mineralogica, isotopica e la presenza, in alcuni casi, di minerali evaporitici, ha fatto supporre che il Calcare di Base si sia depositato in condizioni ipersaline in sistemi chiusi o semi-chiusi, sottoposti ad ampie e rapide fluttuazioni del budget dell'acqua (Longinelli, 1979; 1980; McKenzie et al., 1979; 1980; Bellanca et al., 1986; Decima et al., 1988; Pierre et al., 1997).

La presenza di relitti di aragonite in numerosi campioni del Calcare di Base, suggerirebbe un'origine evaporitica per questo tipo di carbonati (McKenzie, 1985). La presenza poi di stronzianite (SrCO_3) e celestina (SrSO_4) nel calcare farebbe pensare ad un'originaria deposizione aragonitica, trasformata diageneticamente in calcite, con conseguente rilascio di ioni stronzio nelle acque interstiziali (Bathurst, 1976). Infatti, l'aragonite formata in acque marine contiene più di 10,000 ppm di stronzio (Müller, 1962; Kisman 1969; Bathurst, 1971), quando essa viene trasformata in calcite, la nuova struttura cristallina può contenere non più di 600 ppm di stronzio (Harris & Matthews, 1968). Se la conversione aragonite calcite avviene in sistemi aperti, lo stronzio si disperde. La calcitizzazione del Calcare di Base invece dovrebbe essere avvenuta in sistemi relativamente chiusi e lo stronzio residuale è rimasto come stronzianite (SrCO_3) e celestina (SrSO_4) (Decima et al., 1988).

Numerose caratteristiche sedimentologiche presenti nel Calcare di Base come fantasmi di gesso e alite, strutture stromatolitiche, breccie da dissoluzione sinsedimentarie, sarebbero indicative di deposizione in ambienti ipersalini.

Un'origine evaporitica del Calcare di Base è proposta anche da Rouchy & Caruso (2006). Secondo questi autori la fase di transizione da condizioni marine ristrette ad ambienti semi-chiusi, con ampie variazioni di salinità avvenne circa 6.03 Ma. Tale evento è registrato nella sezione di Falconara-Giblicemi in Sicilia (Blanc-Valleron et al., 2002; Caruso, 1999). Gli autori sottolineano che una delle caratteristiche più salienti di questo evento è l'intensa colonizzazione degli ambienti ipersalini da parte delle comunità microbiche, che diedero origine ad un grande sviluppo di microbialiti stromatolitiche. Colonizzazione che continuò fino all'inizio della deposizione dei gessi (Rouchy, 1982a; Rouchy & Monty, 1981; Sturani,

1978; Vai & Ricci-Lucchi, 1977). In Sicilia, quindi, la formazione del Calcarea di Base registrerebbe l'intensa attività microbica che avrebbe generato i processi di riduzione solfatica e metanogenesi (Bellanca & Neri, 1986; Bellanca et al., 2001; Decima et al., 1988; Dessau et al., 1962; Pierre, 1982; 1988; Rouchy, 1982a).

Il Calcarea di Base come precursore della Crisi di Salinità

La transizione dall'unità diatomitica pre-evaporitica alle sovrastanti evaporiti può essere netta o più spesso transizionale. Essa è generalmente complessa e può essere costituita dal Calcarea di Base (Sicilia e Calabria), da carbonati stromatolitici (Piemonte, Appennini, Cipro e Gavdos), o da breccie caotiche (Cipro e Creta) (Decima & Wezel, 1973; Orszag-Sperber et al., 1980; Rouchy, 1982a; Sturani, 1978; Vai & Ricci-Lucchi, 1977). Ma che cosa rappresenta realmente l'inizio della crisi di salinità messiniana? La base delle prime evaporiti massicce o la base dei banchi transizionali?

Nel bacino di Sorbas i gessi massicci dell'unità di Yesares giacciono direttamente sopra le diatomiti pre-evaporitiche attraverso una serie di sottili livelli di marne sabbiose e sabbie sterili (Rouchy & Caruso, 2006), mentre in diverse aree appenniniche, a Gavdos e a Cipro, al top delle diatomiti sono presenti calcari stromatolitici (Krijgsman et al., 2002; Rouchy, 1982a).

L'interpretazione dei depositi transizionali rimane quindi problematica, tuttavia la caratteristica più importante di questo periodo è la proliferazione di settori ambientali effimeri che registrarono l'inizio della deposizione evaporitica nei bacini marginali, come avvenuto negli Appennini (Vai & Ricci-Lucchi, 1977), in Piemonte (Sturani, 1978), a Creta ed a Cipro (Rouchy & Monty, 1981) e nel bacino siciliano (Schreiber, 1988).

Capitolo 4

4.1. Caratteristiche litostratigrafiche delle successioni studiate

Il Calcare di Base è una formazione carbonatica massiccia correlata all'evento evaporitico messiniano. La sua genesi e, probabilmente, anche la sua esatta posizione stratigrafica è fonte di dibattito scientifico. Le caratteristiche litologiche di questa formazione, che affiora più o meno diffusamente e con spessori variabili in tutta l'area mediterranea, risultano estremamente diversificate. Per esempio il grado di cementazione, la porosità secondaria e le intercalazioni silicoclastiche oscillano ampiamente e sono spesso correlate alla specifica località di affioramento. L'assenza di metazoi scheletrici e di microfossili, l'ampia variabilità litologica e la presenza di fasi mineralogiche di dubbia interpretazione (celestina, jarosite,...) rendono questa formazione estremamente enigmatica.

Per avere un quadro completo di questi sedimenti, almeno per ciò che riguarda l'Italia meridionale, sono state campionati alcuni dei classici affioramenti siciliani (Serra Pirciata e Marianopoli) e sono state individuate quattro sezioni in Calabria settentrionale (Cropalati, San Donato di Ninea, Lattarico e Mendicino) di cui una, particolarmente ben preservata, nel bacino di Rossano.

Sicilia

4.2. Il bacino di Caltanissetta

In Sicilia affiorano le successioni più complete di evaporiti depositatesi nel Mediterraneo durante il Miocene superiore.

Le evaporiti sono state oggetto di studio a partire dal secolo scorso. Studi ed ipotesi formulati nel passato sull'origine delle evaporiti rimangono ancora attuali almeno nella loro impostazione generale. Esempio è quello di Mottura (1871) le cui intuizioni sull'assetto paleogeografico della Sicilia verso la fine della deposizione evaporitica, sono state riprese in seguito da diversi autori.

In Sicilia le zone paleogeografiche durante il Messiniano sarebbero state due: una zona marginale, sviluppata a SE della linea Agrigento-Caltanissetta e a NO dell'allineamento Sciacca-Nicosia, e una zona di bacino o zona di Cattolica Eraclea. Successivamente Decima (1982) elabora un ulteriore modello paleogeografico di questa area durante il Messiniano.

Alla fine del Tortoniano, il bacino centrale siciliano di sedimentazione evaporitica doveva essere delimitato a nord, da una terra emersa tirrenica che alimentava di clasti cristallini i “delta” della Formazione di Terravecchia (Catalano, 1979) e, a sud-est, dalla piattaforma carbonatica iblea. In questo periodo ovunque, in Sicilia, si sviluppavano depositi di scogliera (Catalano, 1979). Quando nel Messiniano inferiore cominciarono a restringersi le comunicazioni con l’Oceano Atlantico (Ruggieri & Sprovieri, 1976), inizia la sedimentazione del “Tripoli”, rappresentata da laminiti diatomitiche con livelli carbonatici. Le analisi isotopiche, mostrano che questi livelli si sono depositati in bacini già sottoposti a forte evaporazione (McKenzie et al., 1979). Nella zona centrale del bacino meridionale il “Tripoli” è spesso associato a marne di ambiente euxinico. Nelle aree marginali si depositava il Calcere di base mentre nella zona centrale dei bacini iniziava la deposizione gessosa.

Il termine di Serie Gessoso Solfifera adottato da Baldacci (1886) è usato anche oggi nella sua accezione più generale. Con questo termine ci si riferisce ad una successione litologica comprendente diatomiti, carbonati evaporitici, gessi, gessareniti, sali ed intercalazioni clastiche (argille) e carbonatiche (lumachelle e congerie) (Schmidt, 1965).

Sulla base di diversi lavori è oggi accettata, dal punto di vista litostratigrafico, la suddivisione delle Serie gessoso-solfifera in due grandi unità evaporitiche (Ogniben, 1957; Ruggieri, 1967; Decima e Wezel, 1971; Bommarito e Catalano, 1973; Decima e Sprovieri, 1973; Richter-Benburg, 1973; Schreiber e Decima, 1978; Catalano et al., 1978; Ruggieri e Sprovieri, 1978; Catalano, 1979; Catalano, 1986a).

Un’organica definizione di questa suddivisione (anche se limitata alla Sicilia centro-meridionale) venne proposta nel lavoro di Decima & Wezel (1971) il cui modello paleogeografico non solo definisce le due unità evaporitiche, ma precisa i reciproci rapporti e la loro distribuzione. Le due unità evaporitiche poggiano in discordanza sui terreni silicoclastici della Formazione Terravecchia e sono ricoperte dai “Trubi” (calclutiti e calcesiltiti con calcareniti gradate) del Pliocene inf.

Unità evaporitica inferiore.

1. “Tripoli” (diatomiti e marne diatomitiche);
2. Calcari evaporitici (calcari algali, laminiti dolomitiche, ecc.) generalmente noti con il nome di Calcere di Base;
3. Gessi selenitici (generalmente primari) con intercalazioni di marne gessose;
4. Sali (in gran parte cloruri) ed equivalenti laterali costituiti da gessoareniti ed argille.

Unità evaporitica superiore.

1. Gessi (selenitici, balatini e clastici) ciclicamente alternati con livelli carbonatico-gessosi e sabbioso-argillosi;
2. calcari bioclastici del “Complesso terminale” passanti verso l’alto e lateralmente ai precedenti gessi;
3. Sabbie argillose (Arenazzolo).

In particolare le serie campionate nel bacino di Caltanissetta (Fig. 4.1) sono caratterizzate schematicamente da una successione di unità litostratigrafiche, dall’alto verso il basso, così costituita:

- “Trubi”;
- gessi e marne argillose intercalate, dell’unità evaporitica superiore;
- calcari evaporitici (Calcare di Base);
- Marne diatomitiche e diatomiti;
- Depositi silicoclastici passanti verso l’alto ad argille sabbiose e marne calcaree pelagiche.

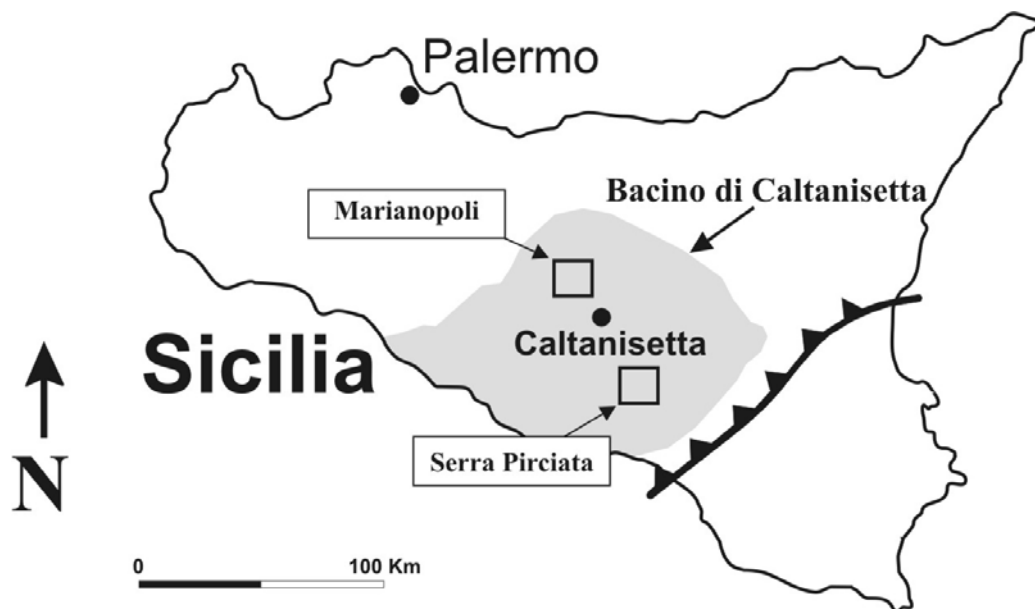


Fig. 4.1. Ubicazione delle aree di studio nel bacino di Caltanissetta (Sicilia) (modificata da Bellanca et al., 2001).

4.2.1. Sezione Serra Pirciata (SP)

La sezione di Serra Pirciata (Fig. 4.2) è ampiamente discussa dal punto di vista litologico e cronostratigrafico nel lavoro di Bellanca et al. (2001). Essa affiora vicino la vecchia miniera di Tallarita, a circa 5 km dalla città di Riesi, lungo la strada Riesi-Sommatino. Una precedente descrizione di questa sezione è stata pubblicata anche nei lavori di Pedley & Grasso (1993), Butler et al. (1995, 1999), Sprovieri et al. (1996b) e McClelland et al. (1996).

L'intervallo litologico, appartenente alla formazione del Tripoli, è spesso 19 m e consiste di 25 cicli sedimentari composti da marne grigie omogenee, marne rosse laminate e diatomiti bianche, con una parte coperta di circa 2 m di spessore. Bellanca et al. (2001) attribuiscono la parte bassa di questa sezione alla Zona a *G. conomiozea* per la presenza di *Globorotalia conomiozea* e *Globorotalia miotumida* associate ad una associazione a nannofossili calcarei caratterizzati dalla presenza di *Retuculofenestra rotaria*.

Nell'intervallo tra 13 e 19 m la successione diventa ricca in strati dolomitici laminati, intercalati con argille e marne diatomitiche che formano un passaggio graduale con la formazione del Calcarea di Base.

Un primo strato di carbonati brecciati (Fig. 4.3), definito Primo Banco Carbonatico (First Carbonate Bed - FCB) compare alla base del 46° ciclo. Questo strato è stato interpretato da Pedley & Grasso (1993) come un marker di incipienti condizioni evaporitiche. Verso l'alto (da 19 a 31 m), la sezione è composta da carbonati ricchi in celestina e fantasmi di alite, tipici del Calcarea di Base. Tali livelli contengono gesso nodulare e cristallino e costituiscono gli ultimi 9 cicli della sezione.

In corrispondenza del 34° ciclo si verificano i principali cambiamenti. Cambiamenti che hanno interessato l'associazione dei microfossili, la mineralogia dei carbonati e la loro composizione in isotopi stabili (Bellanca et al., 2001). I valori del $\delta^{18}\text{O}$ e del $\delta^{13}\text{C}$ indicano, per i livelli carbonatici, condizioni instabili dell'ambiente deposizionale, caratterizzato da salinità variabili da condizioni altamente evaporitiche a fasi di diluizione. Secondo Bellanca et al. (2001) condizioni evaporitiche dovevano persistere già durante la deposizione del Calcarea di Base, come testimoniato dai fantasmi e dai pseudomorfi di gesso, anidride e alite.



Fig. 4.2. Sezione di Serra Pirciata (parte alta) con ubicazione dei campioni analizzati.



Fig. 4.3. Banchi carbonatici brecciati affioranti nella sezione di Serra Pirciata (52° ciclo).

4.2.2. Sezione di Marianopoli (M)

Questa sezione (Fig. 4.4), di circa 35 m di spessore, affiora vicino la città di Marianopoli lungo la strada che conduce a San Cataldo. Tale sezione è ampiamente discussa in Bellanca et al., (2001). I depositi tipici della formazione del Tripoli (costituita da una ripetizione ciclica di marne grigie omogenee, marne laminate rosse e diatomiti) rappresentano solo la parte basale della sezione, con uno spessore di circa 10 m. La successione sedimentaria sovrastante mostra una grande variabilità litologica. La caratteristica più evidente è la presenza nei cicli 44-46 di strati carbonatici ricchi in ooliti intercalati a marne e diatomiti. La parte superiore della sezione, invece, è caratterizzata da alternanze di sabbie a laminazioni incrociate e silt, carbonati laminati e argille. La sezione termina con banchi carbonatici attribuibili al Calcarea di Base costituiti da strati sottili di carbonati brecciati, ricchi in fantasmi di alite e pseudomorfi di calcite. Tali banchi sono intercalati con livelli decimetrici di marne.



Fig. 4.4. Sezione di Marianopoli (parte alta) con ubicazione dei campioni analizzati.

Calabria Settentrionale

4.3. Bacino di Rossano

La zona di Rossano fa parte, con i sedimenti neogenico–quaternari della valle del Crati e con quelli del Crotonese, di un insieme di bacini postorogeni, adiacenti e complementari alla zona di sollevamento silana (Fig. 4.5).

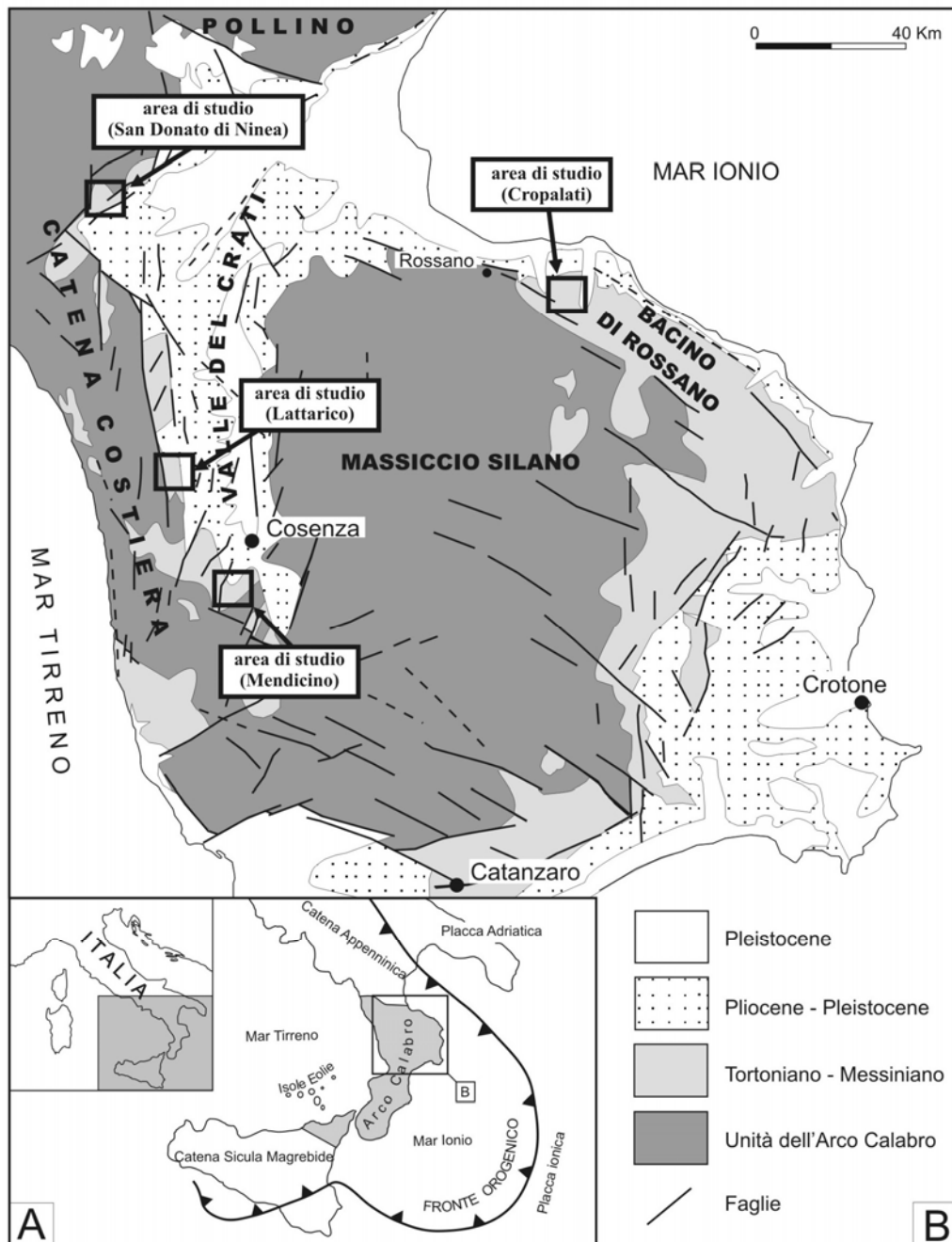


Fig. 4.5. A- Ubicazione regionale dell'Arco Calabro; B- Carta Geologica semplificata della Calabria settentrionale ed ubicazione delle aree di studio (modificata da Mastandrea et al., 2002).

I sedimenti di Rossano costituiscono un estremo lembo del bacino di sedimentazione della valle del Crati e tendono a congiungere questo bacino a quello coevo del Crotonese. Ambedue vanno considerati come post-orogeni rispetto all'edificio a falde della Calabria. Per quanto riguarda l'andamento della sedimentazione post-orogena, si osservano forti analogie fra zona di Rossano e Crotonese. La soglia silana, risultante dall'accumulo delle falde calabridi, è sede nel Miocene medio di una parziale trasgressione. L'attiva erosione nella parte emersa forniva il materiale per la «Formazione arenaceo-conglomeratica» e, con l'estendersi della trasgressione, per la «Formazione argilloso-marnosa». Come nel Crotonese, anche il bacino di Rossano, in seguito al sollevamento, avanzò verso NE, spostandosi verso il Golfo di Taranto determinando verso il retropaese, i trasporti orogenici delle unità Crotonidi, diretti da NE verso SO. Contemporaneamente si hanno i depositi del ciclo evaporitico messiniano, e, per quanto riguarda i sedimenti terrigeni, si hanno trasporti di materiale prevalentemente da ovest, per la sinistra del Torrente Coserie, e prevalentemente da est, per la destra dello stesso torrente (Ogniben, 1964).

Le successioni del Miocene superiore, che affiorano nella zona fra Rossano e Cropalati, poggiano stratigraficamente su terreni cristallini e sedimentari. È possibile distinguere due unità, delle quali quella inferiore poggia direttamente sul substrato mentre la superiore, che comprende livelli del Messiniano e del Pliocene inferiore, si trova tettonicamente sovrapposta alla precedente. Nei dintorni di Cropalati il substrato è costituito da filladi alterate. I livelli appartenenti a queste due unità sono ben esposti lungo una fascia compresa tra Rossano e Cropalati.

La prima unità (Unità A di Di Nocera et al., 1974) è costituita da una successione comprendente i seguenti termini (Di Nocera et al. 1974):

- *Conglomerati rossi ed arenarie*

I conglomerati presentano uno spessore molto variabile da pochi metri ad alcune decine di metri e sono costituiti da clasti in genere ben arrotondati di rocce cristalline e sedimentarie. Le arenarie nella parte bassa sono grossolane e mal stratificate, verso l'alto invece si presentano a granulometria più sottile e meglio stratificate. Sono presenti macrofossili, tra i più comuni lamellibranchi e radioli di echinidi.

- *Argille*

Le peliti di colore grigio scuro e a struttura massiccia sono siltose nella porzione inferiore dell'intervallo, ma rapidamente diventano più pure, molto ricche di foraminiferi e con piccoli lamellibranchi a guscio sottile. Il plancton predomina nettamente sul benthos, in cui figurano molti generi e specie di habitat neritico più o meno profondo, con pochissime forme costiere.

L'ambiente di sedimentazione doveva essere caratterizzato da acque probabilmente temperato/fredde, con buona circolazione e buone condizioni di vita al fondo;

- *Diatomiti*

Questo intervallo è costituito da materiale bianco, soffice, sottilmente laminato con una accentuata fissilità; le diatomee sono abbondantissime così come le scaglie di pesci e frustoli vegetali. Nella parte alta dell'intervallo tripolaceo si notano noduli di selce nera o grigio scuro e sottili intercalazioni di calcari evaporatici e gessi che fanno passaggio graduale all'intervallo successivo. Questo intervallo ed i successivi sono particolarmente ben esposti a Cozzo Marcello e a Serra Cantone a nord di Cropalati. Una caratteristica peculiare di questo tipo di roccia è l'accentuata fissilità, per cui è possibile dividerla in sottili lamine parallele alla stratificazione. Su queste lamine spesse volte sono visibili scaglie, denti e scheletri più o meno interi di pesci, nonché resti di vegetali;

- *Calcere di base*

Il calcare si presenta a grana fine a volte vacuolare con superfici di stratificazione non bene osservabili. In tutto l'intervallo sono presenti intercalazioni lenticolari di gesso;

- *Argilla e gesso*

Un livello argilloso ricco di foraminiferi, dello spessore di circa 1 m, separa i calcari evaporatici da un banco di gesso di 2 metri di potenza. In questo intervallo l'abbondante associazione a foraminiferi, comprendente anche forme bentoniche, fa pensare, in assenza di altri elementi, ad un deposito francamente marino con caratteristiche di salinità e ossigenazione pressoché normali. La presenza di queste argille fossilifere intercalate tra sedimenti evaporatici può essere spiegata con uno scambio di acque con un bacino adiacente a salinità ancora normale da cui proviene la fauna marina non presente durante la deposizione delle evaporati dell'intervallo precedente;

La seconda unità (Unità B di Di Nocera et al., 1974) poggia tettonicamente sull'unità precedente e rappresenta una successione argillosa ed evaporitica costituita da:

- *Alternanza di argille e gesso*

Le argille sono di colore grigio scuro e la stratificazione è messa in evidenza da rare intercalazioni di sabbia a granulometria fine e da sottili livelli di gesso laminato. È presente un discreto numero di foraminiferi nel quale predominano nettamente le forme planctoniche.

Nel benthos compaiono forme ad habitat tipicamente costiero che fanno ritenere probabile un ambiente di sedimentazione con acque non molto profonde ed a poca distanza dalla costa;

- *Gesso*

Il gesso è di colore bianco con grossi cristalli e senza evidenze di stratificazione.

4.3.1. Sezione di Cropalati (CB, TR)

La sezione di Cropalati è ubicata in località Vallone Casino (Rossano) (Fig. 4.6). In questa sezione si possono osservare i termini di passaggio dalle argille francamente marine del Tortoniano ai depositi transizionali quali la formazione del Tripoli ed il Calcere di Base (Fig. 4.7). La sezione ha uno spessore di circa 39 m, di cui 5 m coperti. La porzione inferiore della sezione, dello spessore di circa 16 m, è costituita da argilla di colore grigio scuro finemente stratificata. La porzione mediana, dello spessore di circa 15 m, è caratterizzata da un'alternanza di marne laminate e fogliettate di color marrone-verde e strati decimetrici di diatomiti finemente laminate di colore bianco con intercalazioni di livelli di gesso. Chiudono la sezione due strati metrici di carbonati a grana molto fine e massivi. Intercalato a questi due banchi carbonatici è presente un livello decimetrico di marne argillose laminate di colore marrone.

Di questa sezione sono stati prelevati tre campioni per ogni banco carbonatico, siglati dal basso verso l'alto, CB1, CB2, CB3 e CB4, CB5, CB6 rispettivamente (Fig. 4.8; 4.9). Dal campione CB1 sono stati prelevati successivamente, per analisi di dettaglio, noduli siltitici che riempiono piccole cavità dalla forma irregolare e dalle dimensioni da millimetriche a subcentimetriche (Fig. 4.9). Il campione CB4 è stato diviso, in base alle facies prevalenti, in due sub-campioni siglati: CB4M (facies microbialitica/stromatolitica) e CB4D (facies detritica). È stato campionato anche il livello marnoso intercalato ai banchi carbonatici (CBM). Inoltre sono stati prelevati sei campioni dalla formazione del Tripoli (TR).

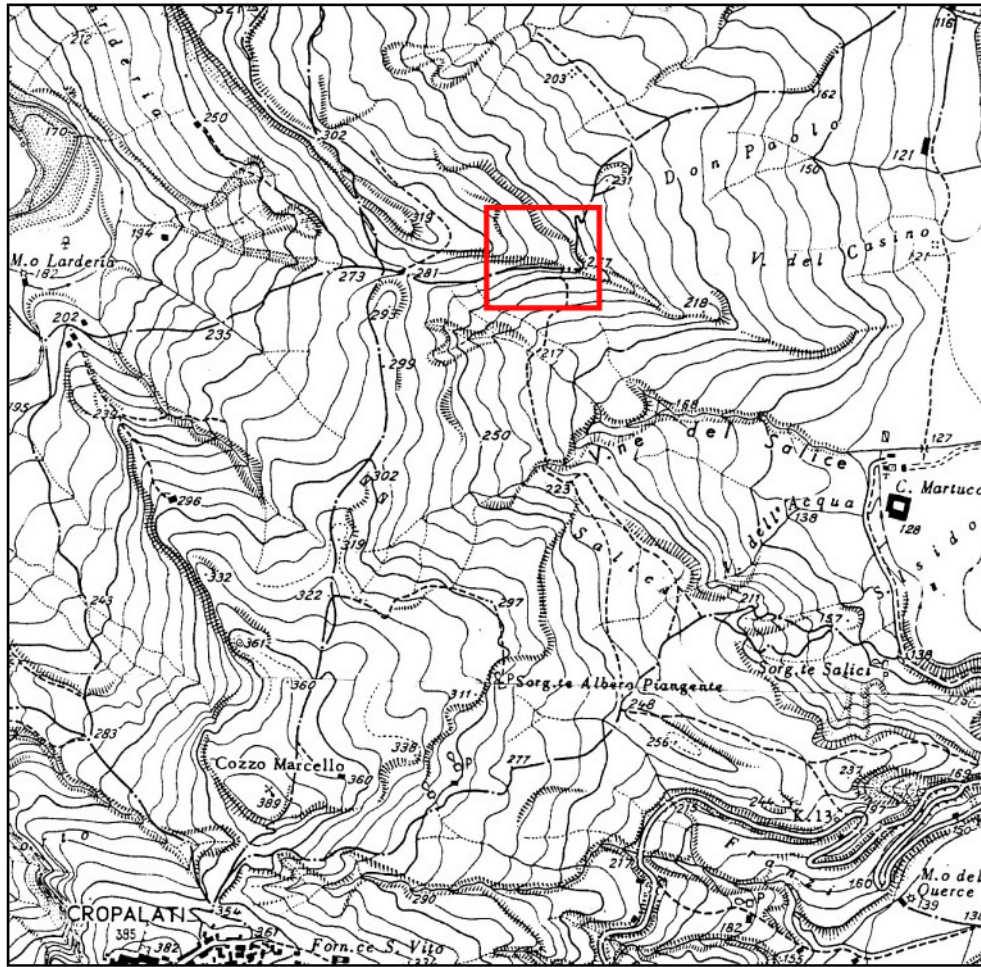


Fig. 4.6. Area di affioramento della sezione di Cropalati (da carta topografica della Calabria Foglio 230 I SO Sez.C).



Fig. 4.7. Sezione di Cropalati.



Fig. 4.8. Dettaglio della sezione di Cropalati. a) Diatomiti e b) marne della formazione del Tripoli; c) carbonati e d) marne della formazione del Calcare di Base.

poggia direttamente sul substrato cristallino mentre quella superiore trasgredisce in discordanza angolare sia sulla precedente che sul substrato cristallino. L'unità superiore presenta spessori notevoli e può essere suddivisa in due frazioni in base alle caratteristiche litologiche e microfaunistiche.

Si riporta di seguito la descrizione della prima unità (Unità A di Di Nocera et al., 1974) nella quale ricadono i livelli carbonatici oggetto del presente lavoro. Essa è costituita da una successione comprendente i seguenti termini (Di Nocera et al., 1974):

- *Conglomerati ed arenarie conglomeratiche*

I conglomerati prevalgono nella porzione inferiore dell'intervallo e sono costituiti da clasti di rocce cristalline e sedimentarie con diametro massimo di 4-5 cm; le arenarie sono molto grossolane, a volte conglomeratiche con frequenti concentrazioni di gusci di lamellibranchi (*Pecten*, *Cardium*, *Ostrea*), Brachiopodi, alghe melobesie, radioli di echinidi ecc...

- *Sabbie argillose e argille*

Alle arenarie seguono gradualmente sabbie argillose a grana fine, micacee e sterili e poi peliti con sottili intercalazioni di sabbia. Le argille formano strati dello spessore sub-metrico e contengono associazioni faunistiche scarsamente diversificate.

- *Calcari evaporitici*

A diretto contatto con le argille seguono strati della potenza di 80-120 cm di calcari a grana fine, evaporitici a luoghi vacuolari, con superfici di stratificazione irregolare. Nella parte alta dell'intervallo i calcari sono molto cavernosi, con intercalazioni lenticolari di gesso, e presentano alcuni livelli clastici contenenti ciottoli argillosi, calcarei e gessosi immersi in una matrice marnosa di colore verde giallo. Sono presenti in tutti i livelli sottili intercalazioni di argilla e marne di colore grigio scuro, verde e giallo contenenti lenti irregolari di gesso.

4.4.1. Sezione di San Donato di Ninea (AM)

La sezione campionata affiora il località Cozzo Arcomanno nei pressi di San Donato di Ninea (Fig. 4.5). In questa sezione (Fig. 4.10; 4.11) non affiorano i livelli attribuibili alla formazione del Tripoli. Il Calcare di Base, con spessore di circa 12,5 m, inizia con circa 1,5 m di alternanze fra marne calcaree, livelli decimetrici di calcari peloidali, brecce a matrice carbonatica e calcareniti marnose. In tutti i termini citati sono frequenti livelli siltosi e clasti terrigeni, prevalentemente argillosi a spigoli vivi. Seguono banchi carbonatici massicci, da metrici a submetrici, di colore bianco. La forma di tali banchi è irregolare ed è messa in

evidenza da sottili intercalazioni di marne. A circa 8,5 m dalla base è presente un intervallo marnoso/siltoso dello spessore di circa 1,5m in cui si intercalano frequenti livelli centimetrici di calcare bianco massiccio. La parte alta della sezione (2,5 m) è costituita da banchi calcarei alternati a livelli marnoso/siltosi.

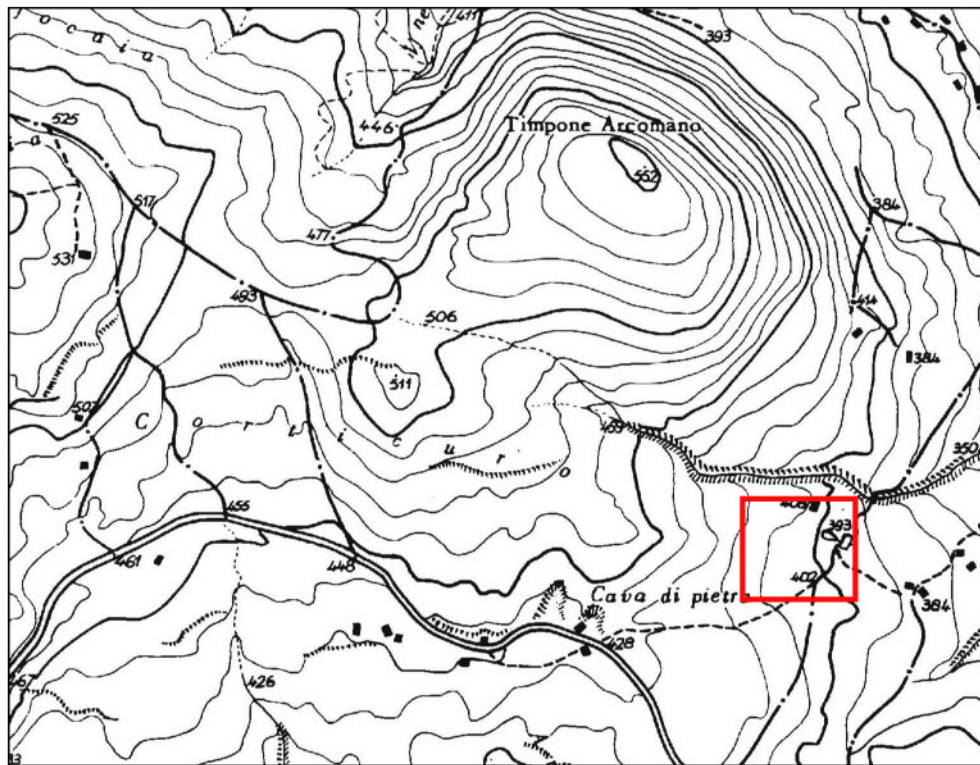


Fig. 4.10. Area di affioramento della sezione San Donato di Ninea (da carta topografica della Calabria Foglio 221 III SE Sez.B).

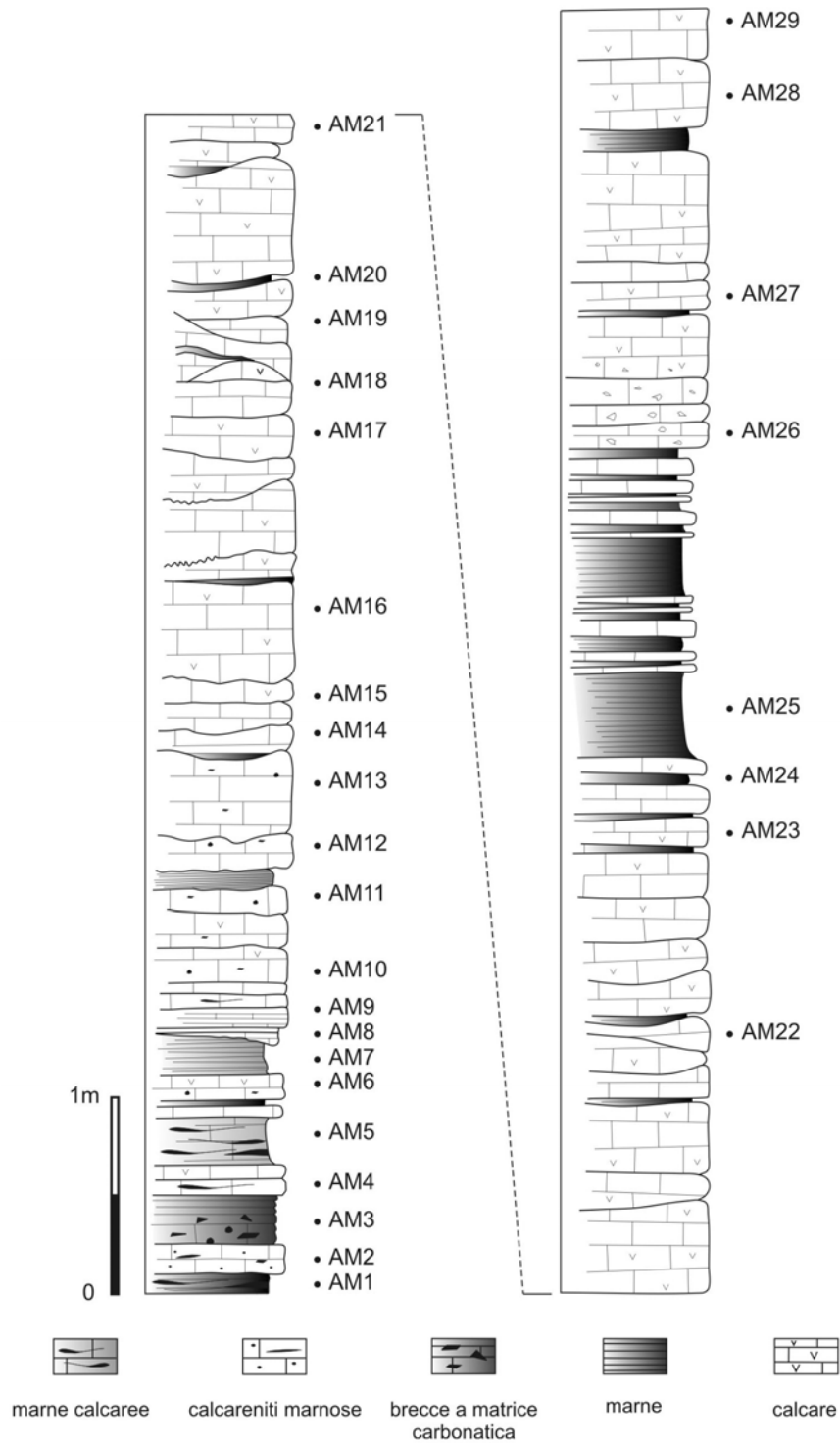


Fig. 4.11. Colonna stratigrafica della sezione di San Donato di Ninea con ubicazione dei campioni analizzati.

4.5. Valle del Crati

Durante il Messiniano, il bacino del Crati fu un golfo suddiviso in vari sotto-bacini da alti strutturali (Fig. 4.5).

Il Miocene affiorante nei pressi di Lattarico (Cosenza), è quasi esclusivamente rappresentato dal solo Messiniano (Sorriso Valvo, 1975). Quest'ultimo è costituito dal basso verso l'alto da una paraconglomerato trasgressivo sul basamento cristallino o sul Tortoniano (?); questa unità evolve da condizioni continentali a condizioni paraliche, con locali manifestazioni evaporitiche (calcare evaporitico); segue una sequenza marnosa e siltoso-marnoso-calcareo, che rappresenta la parte più chiaramente marina della successione, che tende verso condizioni evaporitiche (gessi); segue infine un deposito di colmamento di ambiente deltizio (arcosi).

Nell'area di Mendicino la successione sedimentaria può essere suddivisa in quattro unità litostratigrafiche, correlabili lateralmente su grande scala (Mastandrea et al., 2002). La prima unità è costituita da depositi silicoclastici riferibili ad ambienti alluvionali e fan delta (Perrone et al., 1973; Ortolani et al., 1979; Colella, 1995; Morrone et al., 1996). Questi sono coperti in discordanza dalla seconda unità, formata da sedimenti misti carbonatici/terrigeni, passanti verso il basso a sistemi deposizionali di piattaforma continentale (Morrone, 1991; Colella, 1995). La terza unità è costituita prevalentemente da sedimenti di acque profonde marnosi e argillosi, ricchi in foraminiferi planctonici, alternati con alcuni livelli torbidity. La quarta unità, di età Messiniana, è caratterizzata da sedimenti evaporitici intercalati con banchi di peliti.

4.5.1. Sezione di Lattarico (TF)

In questa area, a causa dell'intensa tettonica, non è stata individuata una sezione continua. Per tale motivo sono stati campionati alcuni livelli isolati affioranti nei pressi di Timpa di Forge (Fig. 4.12; 4.13). I livelli carbonatici, riferibili al Calcare di Base si presentano molto meno cementati e più vacuolari rispetto i corrispettivi affioranti nel bacino di Calatanisetta e nell'area di Cropalati e San Donato di Ninea. Questi carbonati di colore grigio brunastro presentano tessitura brecciata vacuolare. La maggior parte dei vacuoli hanno forme regolari con spigoli vivi e sono probabilmente originati dalla dissoluzione di minerali evaporitici, altri hanno forma irregolare e presentano riempimenti siltoso-argillosi di colore da giallino a verde.

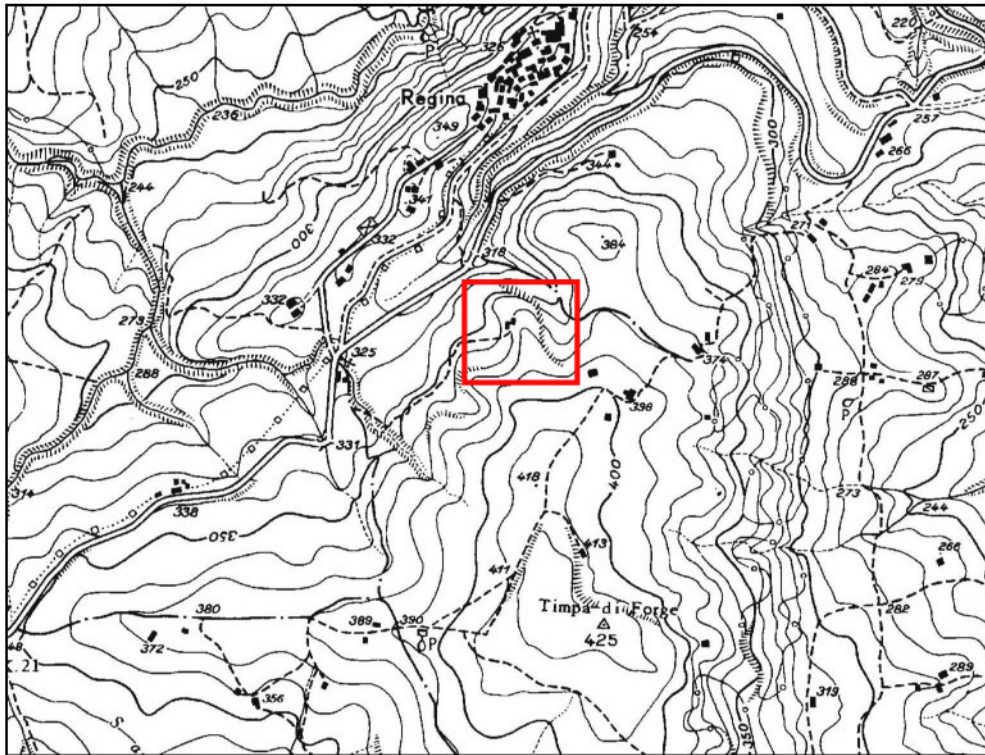


Fig. 4.12. Area di affioramento della sezione di Lattarico (da carta topografica della Calabria Foglio 229 III NE Sez.B).



Fig. 4.13. Livelli carbonatici riferibili alla formazione del Calcare di Base affioranti in località Timpa di Forge nei pressi di Lattarico.

4.5.2. Sezione di Mendicino (CM)

La sezione è stata campionata lungo il torrente Caronte nei pressi di Mendicino (Fig. 4.14) ed è costituita da livelli attribuibili alla formazione del Tripoli (10 m) e alla formazione del Calcare di Base (17 m) (Fig. 4.15; 4.16). I livelli della formazione del Tripoli, sono composti prevalentemente da argille intercalate a livelli marnosi e diatomitici e livelli scuri carboniosi. La formazione del Calcare di Base inizia con argille e marne calcaree che passano a livelli centimetrici di breccie a matrice carbonatica a cui seguono calcari decimetrici molto compatti. Seguono banchi carbonatici, da metrici a submetrici, molto meno cementati e molto porosi, con intercalazioni siltose e marnose (Fig. 4.16).

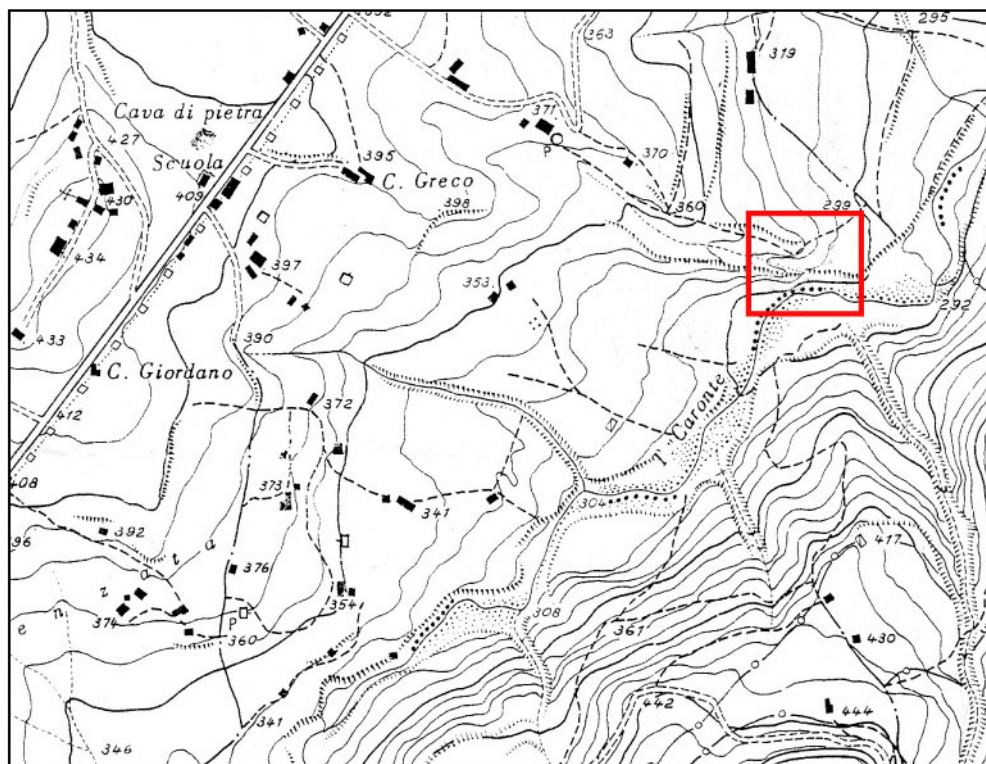


Fig. 4.14. Area di affioramento della sezione di Mendicino (da carta topografica della Calabria Foglio 236 I NO Sez.C).

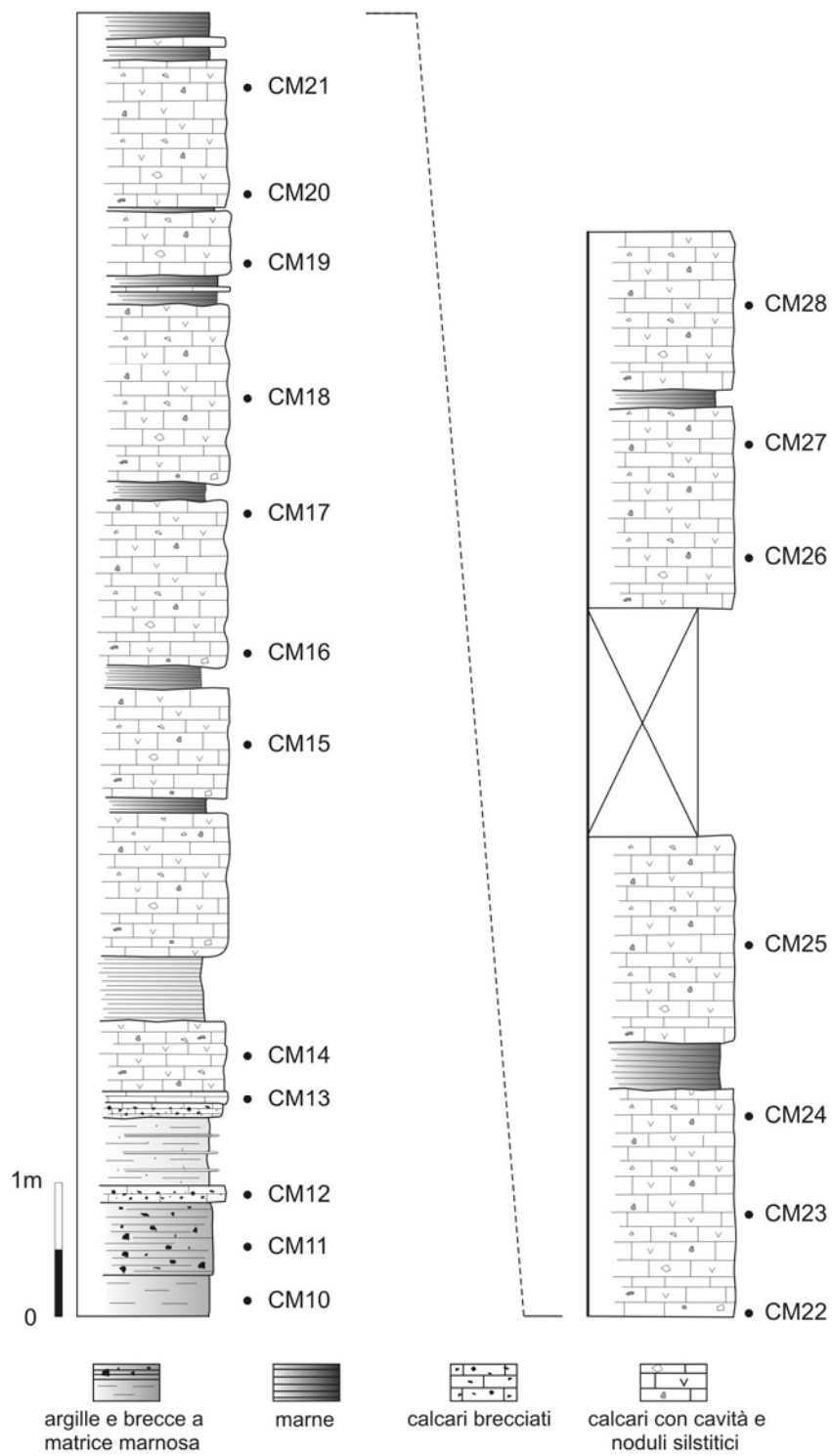


Fig. 4.15. Colonna stratigrafica della sezione di Mendicino con ubicazione dei campioni analizzati.



Fig. 4.16. Livelli carbonatici attribuibili alla formazione del Calcare di Base affioranti lungo il torrente Caronte nei pressi di Mendicino.

Capitolo 5

5.1. Relazioni tra carbonati ed evaporiti

Depositi carbonatici ed evaporitici possono essere strettamente connessi in ambienti di piattaforma. Infatti la sedimentazione dominata dai carbonati può essere sostituita da deposizione evaporitica come risultato della restrizione progressiva del bacino marino o lacustre. I carbonati possono trovarsi in stretta relazione con evaporiti anche in bacini evaporitici dove le loro reciproche relazioni possono essere sia di origine sedimentaria che diagenetica.

Numerosi studi su tale argomento hanno analizzato le relazioni tra scogliere ed evaporiti (Mesosella et al., 1974; Huh et al., 1977; Esteban, 1979; Sarg, 1982, Rouchy & Saint-Martin, 1992; Esteban et al., 1996). In questi ultimi lustri è stato curato l'approccio sedimentologico dei carbonati e delle evaporiti (Fisher, 1977; Handford et al., 1982; Sonnenfeld, 1984; Peryt, 1987; Schreiber, 1988; Warren, 1989; 1999; Melvin, 1991; James & Kendall, 1992; Kendall, 1992). Studi dettagliati su ambienti Recenti e del Quaternario hanno fornito dati sui meccanismi della sedimentazione evaporitica dimostrando una notevole varietà dei processi implicati nella formazione dei carbonati evaporitici (Friedman & Krumbein, 1985; Orti-Cabo & Busson, 1986; Logan, 1987; Warren, 1991). Studi specifici sulle relazioni tra carbonati ed evaporiti sono ancora scarsi. In realtà soltanto l'aspetto stratigrafico ad alta risoluzione è stato affrontato approfonditamente. Si è trattato di ricerche che hanno messo in evidenza soprattutto relazioni stratigrafiche tra carbonati ed evaporiti, senza affrontare i problemi genetici (Hilgen et al., 1995; Franseen et al., 1998; Krijgsman et al., 1995, 1999).

5.2. Transizione sedimentaria tra carbonati ed evaporiti

I carbonati e le evaporiti possono essere equivalenti laterali sia in ambienti stressati sia nei bacini evaporitici. La ricostruzione delle relazioni tra evaporiti e depositi di piattaforma carbonatica, includenti biocostruzioni o build-ups stromatolitici, è ancora problematica. La verifica della continuità laterale, dalle aree prossimali a quelle distali, così come il sincronismo nella deposizione tra carbonati ed evaporiti richiede l'uso combinato di diversi approcci. La continuità laterale tra unità carbonatiche ed evaporitiche, osservata in affioramento o nelle registrazioni sismiche, può essere considerata una prova della loro equivalenza. Sedimenti carbonatici ed evaporitici possono essere associati lateralmente e verticalmente come risultato di variazioni idrologiche (piovosità, apporti fluviali, ecc.) e nel

grado di connessione con il mare aperto. Si può quindi sviluppare una successione di depositi che registra l'evoluzione da condizioni marine normali ad evaporitiche. Queste successioni spesso producono l'accumulo di grandi quantità di sali; come per esempio lo Zechstein dell'Europa centrale e nord-occidentale (Tucker, 1991; Kiersnowski et al., 1995; Strohmenger et al., 1996), il Messiniano del Mediterraneo (Esteban, 1979; Rouchy, 1982; Decima et al., 1988; Rouchy & Saint-Martin, 1992; Esteban et al., 1996), il Carbonifero-Permiano dell'Arcipelago Artico del Canada (Davies, 1977) e l'Eocene dei Pirenei (Busquets et al., 1985; Rosell & Pueyo, 1997).

Le relazioni spazio-temporali di questi depositi possono essere ricavate anche dalle relazioni geometriche tra i corpi sedimentari, anche se è difficoltoso ricostruire gli ambienti deposizionali con le sole relazioni geometriche (Orszag-Sperber et al., 2001).

Bellanca et al. (2001) con uno studio integrato basato sulla biostratigrafia, ciclostratigrafia e composizione degli isotopi stabili del carbonio hanno dimostrato che lo sviluppo delle condizioni ipersaline messiniane sono avvenute diacronalmente nei diversi sub-bacini della Sicilia.

L'associazione sedimentaria di carbonati ed evaporiti è presente anche sui continenti. Qui i carbonati si depositano in aree marginali rispetto alle evaporiti, in laghi effimeri e in laghi salati perenni. Nei laghi effimeri, la sedimentazione carbonatica è connessa a fasi climatiche di allagamento. Esempi tipici sono i laghi salini quaternari dell'Altopiano Andino dove biocostruzioni algali si sviluppavano sui paleoslopi e paleoterrazzi lacustri durante i periodi di livello alto delle acque, mentre le evaporiti si depositavano nelle aree centrali del bacino durante i periodi secchi (Rouchy et al., 1996). I carbonati possono essere anche connessi ad influssi di acque profonde in bacini periferici ed essere coevi alla deposizione evaporitica nei laghi effimeri (Carmona et al., 2000).

Evaporiti e piattaforme carbonatiche

Le piattaforme carbonatiche includono diverse morfologie di depositi: vere piattaforme, rampe, barriere, banchi, ecc. Le biocostruzioni (scogliere, buildups algali e microbialitici) e i relativi grani scheletrici, ooliti, intraclastici, sono considerate depositi di piattaforma carbonatica.

Poichè le comunità recifali a coralli non tollerano salinità significativamente più alte di quelle delle acque marine normali, l'associazione di queste biocostruzioni con evaporiti implica che la loro deposizione sia separata nello spazio o nel tempo.

A differenza delle scogliere a coralli, i buildups microbialitici possono formarsi in ambienti molto differenti, da salini a ipersalini. Le microbialiti possono tollerare ampie variazioni dei parametri fisico-chimici delle acque (salinità, contenuto in ossigeno, temperatura). Comunità microbiche continuano a svilupparsi anche quando la salinità supera il livello di saturazione del gesso, anche se lo sviluppo dei grandi accumuli microbialitici generalmente avviene a bassa salinità, come ad Hamelin Pool, Shark Bay, Australia (Logan et al., 1970; Playford & Cockbain, 1976). I mounds microbialitici del Complesso Terminale Messiniano del Mediterraneo (Rouchy & Saint Martin, 1992; Esteban et al., 1996), del Miocene Medio del Mar Rosso (Monty et al., 1987) o dell'Eocene superiore dei Pirenei meridionali (Busquets et al., 1985), possono essere interpretati come degli analoghi geologici di questi buildups microbialitici, formati in condizioni ristrette o durante le prime fasi di incremento della salinità. I mounds microbialitici del passato geologico contenenti ancora una fauna marina, come gli attuali depositi di Shark Bay, rappresenterebbero le prime fasi di aumento della salinità durante la restrizione di un bacino prima della deposizione evaporitica.

Negli antichi ambienti marini, in base alla paleogeografia, possono essere distinte due tipi di relazioni tra carbonati ed evaporiti:

- (1) bacini semiristretti, orlati da piattaforme carbonatiche;
- (2) bacini evaporitici e lagune, posti dietro i margini carbonatici che li separano dal mare aperto (Tucker, 1991; Warren, 1991; James & Kendall, 1992).

Bacini semiristretti

Un classico esempio di bacino semiristretto è rappresentato dal Mediterraneo durante il Messiniano. Le connessioni con il mare aperto oscillavano in risposta alle fluttuazioni del livello oceanico globale e rappresentavano il principale meccanismo di controllo della precipitazione evaporitica. Sequenze evaporitiche molto spesse si depositano nell'area centrale come conseguenza della restrizione delle connessioni con il mare aperto. Le piattaforme carbonatiche e le biocostruzioni a coralli, in questo caso, predatano le evaporiti, che aggradano e progressivamente coprono in onlap i margini bacinali e le piattaforme carbonatiche. Queste ultime mostrano spesso evidenze di esposizione subaerea durante la deposizione evaporitica, che avveniva in acqua bassa ai piedi dei pendii dei margini delle piattaforme stesse. I rapporti stratigrafici tra margini carbonatici ed evaporiti riflettono le fasi di livello marino basso con deposizione evaporitica seguite da condizioni di stazionamento alto e sviluppo di piattaforme carbonatiche.

Bacini evaporitici e lagune

Il secondo tipo di relazione tra piattaforme carbonatiche ed evaporati riguarda i settori evaporitici che si sviluppano dietro i margini o barriere carbonatiche. In questi contesti ambientali la restrizione con il mare aperto, causata dai margini carbonatici, insieme a condizioni climatiche aride può causare precipitazione carbonatica ed evaporitica in svariati sub-ambienti: lagune, laghi di acque soprassature, piane fangose ed aree sopratidali.

Spesso la deposizione evaporitica in aree lagunari è innescata dall'abbassamento del livello marino che isola gli ambienti a circolazione ristretta dal mare aperto. Durante tali periodi di stazionamento basso, le barriere carbonatiche possono essere erose e carsificate (Purser, 1985; Warren, 1991; Orszag-Sperber et al., 2001; Rouchy et al., 2001; Sarg, 2001). Le evaporiti possono formarsi anche in stagni o piane sopratidali all'interno di reef mentre la scogliera progredisce verso il mare, come avviene attualmente nel Golfo Persico (Butler et al., 1982). In questo caso i carbonati si formano simultaneamente a piccoli depositi evaporitici.

5.3. Carbonati come transizione da condizioni marine ad evaporitiche.

I carbonati connessi a bacini evaporitici si sviluppano nelle aree marginali o nel centro del bacino, dove vengono registrate le prime fasi dell'aumento della salinità. Il campo di precipitazione dei carbonati generalmente si estende da condizioni marine normali fino ad oltre la precipitazione del gesso, pertanto gli strati carbonatici sono spesso intercalati alle evaporiti. La precipitazione dei carbonati, mediata biologicamente, avviene in settori marini e lacustri che presentano una salinità di circa 80‰ (Schreiber, 1988). La precipitazione dei carbonati può avvenire anche a salinità più elevate, come detto precedentemente, nel campo di precipitazione dello gesso o dell'alite, ma ciò implica acque ricche di calcio come acque marine, continentali, idrotermali ecc. L'aragonite precipita in acque ad alta salinità, come nel Mar Morto (Neev & Emery, 1967). Notevoli quantità di carbonati alto-magnesiaci sono presenti nella zona di transizione tra gesso e carbonati nelle evaporiti di Sabkha el Melah de Zarzis (Tunisia), interpretati come precipitati da condizioni ipersaline ed attività microbica (Perthuisot et al., 1990). In questi ambienti, la precipitazione dei carbonati può essere anche favorita dal contributo di CO₂ derivante dalla decomposizione della materia organica attraverso i processi di riduzione solfatica dei batteri (BSR) e dall'etanogenesi (Decima et al., 1988). Il contributo di questi processi nella precipitazione dei carbonati è suggerito dai bassi valori del δ¹³C (da -20‰ a -60‰ quando è compresa l'ossidazione del metano) (McKenzie et al., 1979; Pierre, 1982).

Anche gli scheletri contribuiscono alla formazione di carbonati negli ambienti ipersalini. In tali ambienti le associazioni di molluschi sono composte da forme eurialine, come per esempio *Cerastoderma* e *Potamides* che si nutrono pascolando le comunità microbiche (Guelorget & Perthuisot, 1983).

5.4. Transizione diagenetica da carbonati ad evaporiti

Le relazioni sedimentarie descritte precedentemente mostrano come le transizioni tra carbonati ed evaporiti siano abbastanza comuni. Sedimenti ricchi in materia organica sono frequentemente connessi all'associazione carbonati-evaporiti.

La diversa solubilità tra carbonati ed evaporiti, le acque meteoriche, le variazioni dell'Eh-pH, la vicinanza a fluidi ricchi in materia organica, sono i principali fattori di controllo per la trasformazione diagenetica di evaporiti in carbonati.

Per transizione diagenetica da carbonati ad evaporiti si intende la dissoluzione delle fasi mineralogiche meno stabili (gesso) e la loro sostituzione con fasi mineralogiche più stabili a causa di variazioni chimiche dei fluidi interstiziali. In alcuni casi però può avvenire anche la sostituzione inversa e i carbonati possono essere sostituiti da evaporiti. I principali processi che possono originare queste sostituzioni sono: introduzione di acque meteoriche arricchite in CO₂; riduzione solfatica batterica (BSR) o termochimica (TSR); ossidazione di zolfo elementare; dissoluzione di carbonati a causa di brine evaporitiche sottosature in HCO₃⁻, seguita dalla precipitazione di evaporiti nella cavità.

Questi processi diagenetici si sviluppano dove i carbonati e le evaporiti sono collegati da relazioni sedimentarie. Pertanto l'interpretazione delle relazioni originarie di questi sedimenti sono estremamente problematiche tanto da rendere difficile distinguere il deposito originario da quello generato dopo il processo diagenetico. Il deposito finale, carbonatico, evaporitico o una combinazione carbonati-evaporiti, registra la complessità della storia diagenetica. Essa può essere ricostruita integrando le informazioni petrografiche con quelle geochemiche (McKenzie et al., 1979; Orszag-Sperber et al., 1986; Decima et al., 1988; Pierre & Rouchy, 1988; Anadón et al., 1992; Russell et al., 1999; Machel, 2001; Lugli, 2001; Sanz et al., 2001).

5.5. Mediazione microbica nella genesi carbonatica.

Fin dai lavori pionieristici di Drew (1911), il ruolo delle comunità microbiche nella precipitazione dei carbonati è stato argomento di ampi dibattiti ed è probabilmente uno degli aspetti meno conosciuti nella sedimentologia dei carbonati. Nell'osservazione di precipitati

indotti battericamente in ambienti naturali (Drew, 1911; Emig, 1917; Friedman, 1972, 1975; Krumbein, 1974; Chafetz & Filk, 1984; Chafetz, 1986; Vasconcelos & McKenzie, 1997) molti ricercatori hanno effettuato esperimenti di laboratorio per comprendere come i batteri siano capaci di causare la precipitazione di carbonati (Kellerman & Smith, 1914; Oppenheimer, 1961; Greenfield, 1963; Malono & Towe, 1970; Krumbein, 1979; Castanier et al., 1989; Buczynski & Chafetz, 1991; Vasconcelos et al., 1995). Il motivo per cui i batteri possono causare precipitazione di minerali carbonatici è ancora dibattuto e poco conosciuto, è noto invece che essi possono alterare il loro microambiente durante le varie vie metaboliche. I batteri più studiati sono i solfato-riducenti, tuttavia, l'esatta natura dei meccanismi implicati ed i fattori di controllo non sono ancora del tutto compresi. Inoltre sono stati condotti pochi studi sulla caratterizzazione dei precipitati indotti biologicamente (Castanier et al., 1989; Buczynski & Chafetz, 1991), ciò ha reso molto difficile il riconoscimento di questi minerali nel record fossile. La micromorfologia dei batteri a scala nanometrica spesso associata con i carbonati è argomento molto dibattuto negli ultimi anni (Folk, 1993).

5.6. Genesi dei carbonati dal punto di vista microbiogeologico

Prove di laboratorio hanno mostrato che la deposizione di particelle carbonatiche indotte da batteri eterotrofi segue diverse vie. In eterotrofia la carbonatogenesi passiva è generata da modificazioni nel chimismo dei microambienti che porta all'aumento di ioni carbonato e bicarbonato e alla precipitazione di particelle solide (Castanier et al., 1999). Diverse vie metaboliche nel ciclo dell'azoto (ammonificazione di amino-acidi, degradazione di urea ed acidi urici, riduzione differenziata di nitrati) e nel ciclo dello zolfo (riduzione differenziata di solfati) portano alla carbonatogenesi. Le particelle carbonatiche depositate secondo un processo biologicamente controllato sono prodotte da scambi ionici attraverso membrane cellulari secondo meccanismi ancora poco conosciuti. La carbonatogenesi non è ristretta a particolari gruppi tassonomici di batteri o a specifici ambienti, ed è un fenomeno ubiquitario comparso fin dal Precambriano (Castanier, 1999).

5.6.1. Le vie metaboliche dei batteri nella precipitazione del carbonato di calcio.

Autotrofia

Nella precipitazione di carbonati in autotrofia sono coinvolte tre vie metaboliche: metanogenesi non-metilotrofica, fotosintesi anaerobica e fotosintesi aerobica (Marty, 1983).

In tutti i percorsi metabolici i batteri usano CO₂ come sorgente di carbonio per produrre materia organica. Essi inducono quindi un impoverimento in CO₂. In presenza di ioni calcio questo impoverimento favorisce la precipitazione di carbonato di calcio (Fig. 5.1).

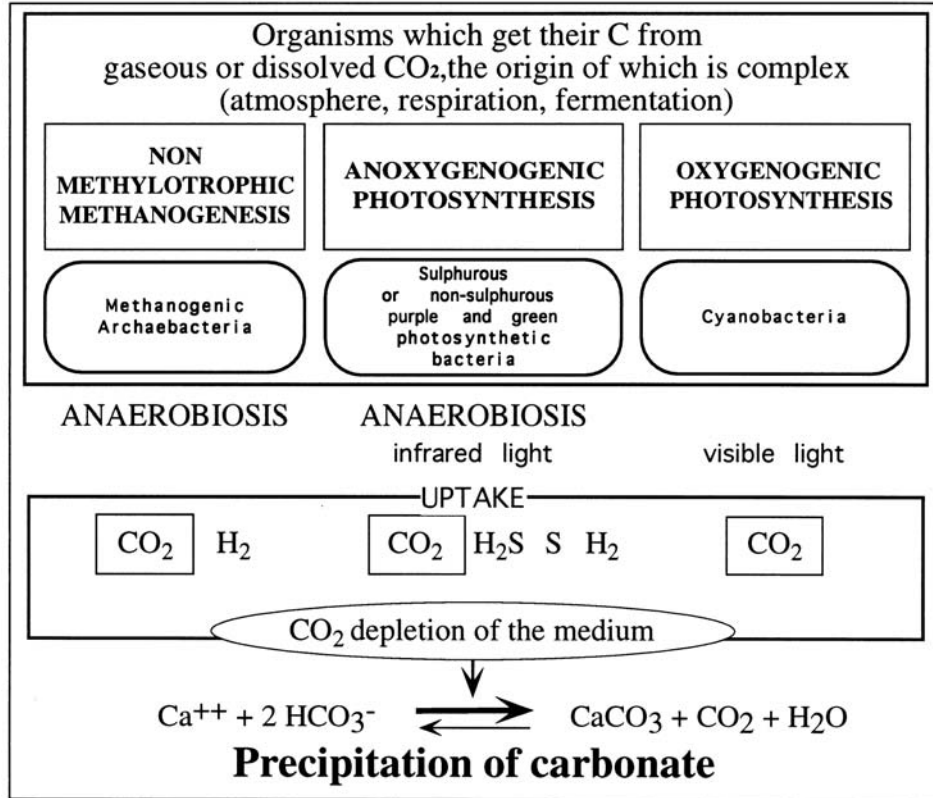


Fig. 5.1. Produzione di carbonato di calcio indotta da batteri in autotrofia (da Castainer et al., 1999)

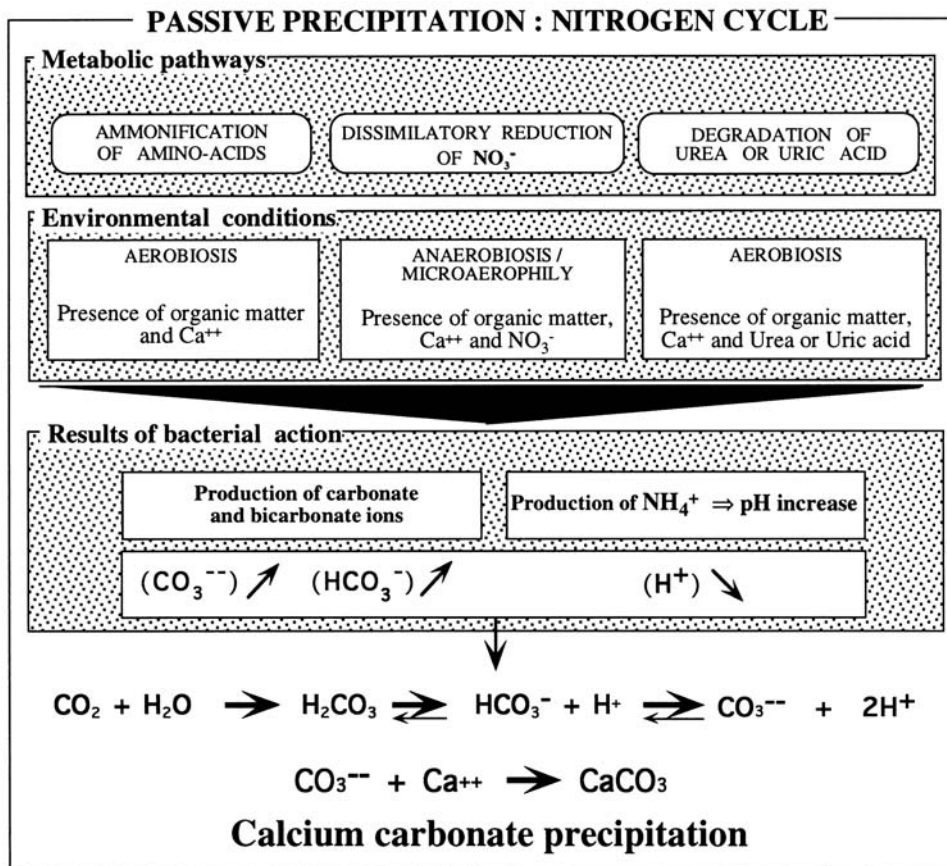
Eterotrofia

Precipitazione passiva

La precipitazione o carbonatogenesi passiva avviene producendo ioni carbonato o bicarbonato. Sono coinvolti in tale processo due cicli metabolici: il ciclo dell'azoto e il ciclo dello zolfo.

Nel *ciclo dell'azoto* la precipitazione batterica passiva segue tre differenti processi: (i) l'ammonificazione di amino-acidi in condizioni aerobiche, in presenza di materia organica e calcio; (ii) la riduzione differenziata di nitrati in condizioni anaerobiche o in condizioni microaerofili, in presenza di materia organica, calcio e nitrati; (iii) la degradazione di urea e acidi urici in condizioni aerobiche, in presenza di materia organica, calcio e urea o acidi urici. Sia l'urea che gli acidi urici derivano dall'attività eucariotica, in particolar modo quella dei vertebrati.

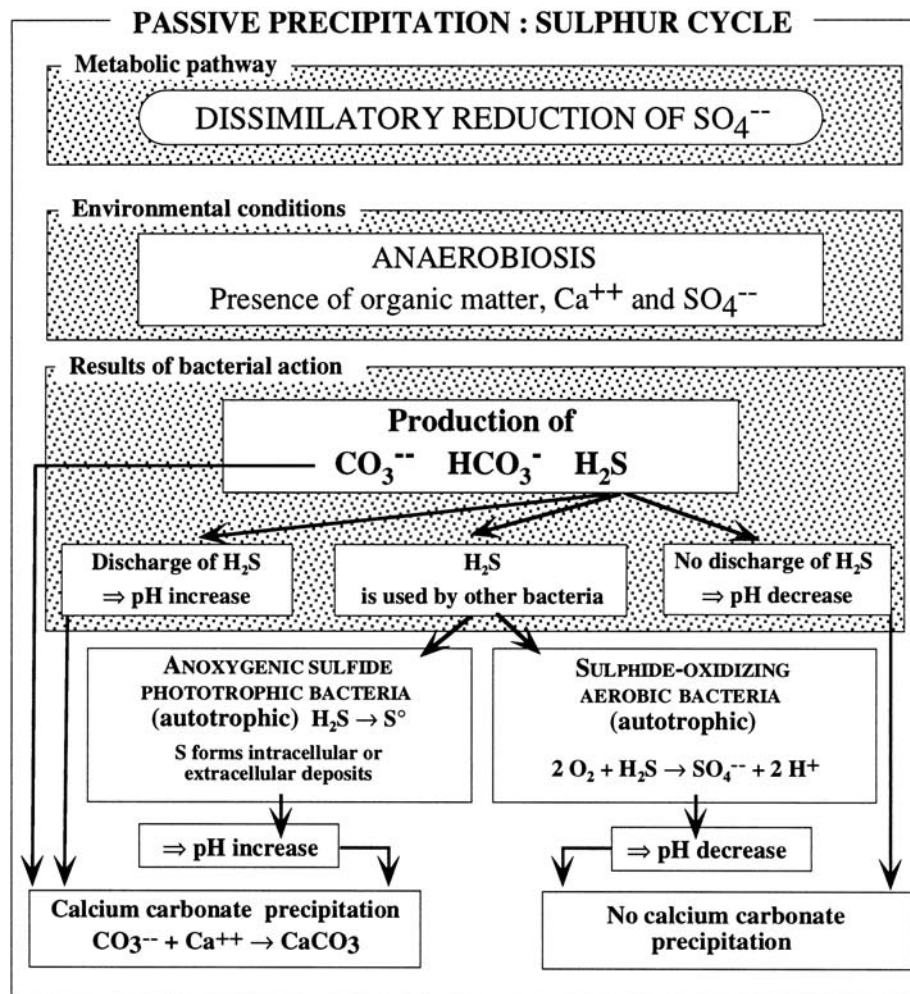
Questi tre processi inducono la precipitazione di ioni carbonato e bicarbonato e, come prodotti metabolici finali, ammoniaca che induce un aumento del pH (Fig. 5.2). Quando la concentrazione degli ioni H^+ diminuisce, l'equilibrio carbonati-bicarbonati viene spostato verso gli ioni CO_3^{2-} , e, se sono presenti ioni calcio, può precipitare carbonato di calcio. Se invece non sono presenti ioni Ca^{2+} (e/o cationi divalenti), gli ioni carbonato e bicarbonato non possono accumularsi, il pH può così aumentare e l'attività batterica può favorire la produzione di zeoliti. Questo avviene attualmente in laghi sodici come per esempio in Kenya (Castanier et al., 1993).



5.2. Precipitazione batterica passiva di carbonato di calcio nel ciclo dell'azoto (da Castanier et al., 1999)

Nel *ciclo dello zolfo* i batteri usano generalmente una sola via metabolica: la riduzione differenziata di solfati (Fig. 5.3). Gli ambienti devono essere anossici e ricchi in materia organica, calcio e solfati. Utilizzando questa via metabolica i batteri possono produrre carbonato, ioni bicarbonato e solfati di idrogeno. In presenza di ioni calcio, la precipitazione dei carbonati dipende dalla riserva di solfato di idrogeno. Se quest'ultimo degassa, induce un aumento del pH e favorisce la precipitazione dei carbonati. Se sono coinvolti nel processo

batteri fototrofi anaerobici, il solfato di idrogeno viene ossidato in zolfo che forma depositi intra- o extracellulari. L'ossidazione del solfato di idrogeno induce un aumento del pH che favorisce la precipitazione di carbonato di calcio. Se nel processo sono coinvolti batteri aerobici solfato-ossidanti autotrofi, essi producono ioni solfato. Nell'acqua questi creano acido solforico, il pH diminuisce e non si formano precipitati di carbonato di calcio. Analogamente se il solfato di idrogeno non viene utilizzato dai batteri il pH diminuisce e non può precipitare carbonato di calcio (Castainer, 1999).



5.3. Precipitazione batterica passiva di carbonato di calcio nel ciclo dello zolfo (da Castainer et al., 1999)

Precipitazione attiva o biologicamente controllata

La precipitazione attiva o biologicamente controllata è indipendente dalle vie metaboliche menzionate precedentemente. Le particelle carbonatiche sono prodotte da scambi ionici attraverso le membrane cellulari dall'attivazione di pompe o canali ionici calcitici e/o magnesiaci, probabilmente accoppiati a produzione di ioni carbonato. Molti gruppi batterici

sono capaci di effettuare questo processo. In tutti gli esperimenti la carbonatogenesi sembra essere la risposta delle comunità batteriche eterotrofe ad un arricchimento dell'ambiente in materia organica. Dopo una fase latente, vi è un aumento esponenziale di ceppi batterici accompagnato ad un accumulo di prodotti finali metabolici. Questo produce un aumento di ioni carbonato e idrogenocarbonato e, secondo diversi percorsi, un aumento del pH che favorisce la precipitazione carbonatica.

5.6.2. Implicazioni geologiche della carbonatogenesi batterica

La produzione quantitativa di carbonato dipende essenzialmente dalle popolazioni batteriche, dalle condizioni ambientali, dalla quantità e qualità di nutrienti disponibili e dal tempo. In laboratorio sono state verificate tutte le vie metaboliche eterotrofe: numerosi esperimenti sono stati condotti sulla specie *Bacillus cereus*, che è un batterio eterotrofo capace di compiere l'ammonificazione degli amminoacidi e la riduzione differenziata dei nitrati (Castainer et al., 1999). Nell'esperimento mostrato in Fig. 5.4, la composizione media contiene inizialmente 4 grammi di materia organica per litro. Con un input nutritivo di 4 g/l di materia organica, sono stati ottenuti 2,4 g di calcite per litro a giorno (Le Métayer-Level, 1996). Il "campo carbonatogenetico" (o campo del carbonato di calcio) può essere definito come il rapporto tra il peso della materia organica e il peso del carbonato di calcio prodotto per litro. Nell'esempio precedente ciò vale 0,6. Il campo carbonatogenetico dipende dal tipo di ceppo batterico, molti mostrano campi intorno a 0,5, mentre il più basso osservato è di circa 0,2 (Castanier, 1984; Le Métayer-Levrel, 1996; Castainer, 1999). Comunque i campi menzionati riguardano esperimenti con ceppi monospecifici. In natura, la carbonatogenesi è prodotta da popolazioni plurispecifiche.

I metazoi, sia animali che vegetali, possono produrre scheletri carbonatici che alla loro morte forniscono grandi quantità di grani carbonatici. La fotosintesi negli eucarioti è bilanciata dalla respirazione pertanto solo i procarioti fotosintetici giocano un ruolo importante nella formazione di stromatoliti. Al fine di chiarire a grande scala i principali meccanismi produttori dei carbonati sarebbe opportuno confrontare l'efficienza dei batteri eterotrofi rispetto alla precipitazione inorganica.

Attualmente la sedimentazione della materia organica negli ambienti marini varia grandemente: 20 g/m² per anno, in zone oceaniche aperte e povere in nutrienti e circa 10,000 g/m² per anno nelle zone litorali e lagunari (Basson et al., 1977; Allen et al., 1979). Assumendo un campo carbonatogenetico di 0,5 e una densità calcitica di 2,5, la

carbonatogenesi batterica produce, in un anno, uno strato di CaCO_3 dello spessore molto variabile tra $4\mu\text{m}$ e 2 mm. La carbonatogenesi batterica eterotrofa può così formare uno strato di carbonato da 4 a 2000 m di spessore in un milione di anni (Fig. 5.5). Confrontando con la presente composizione delle acque marine, e assumendo una media di evaporazione oceanica di 150 mm/anno, si produrrebbe uno strato di CaCO_3 spesso $15\mu\text{m}$, che corrisponde a 15 m in un milione di anni.

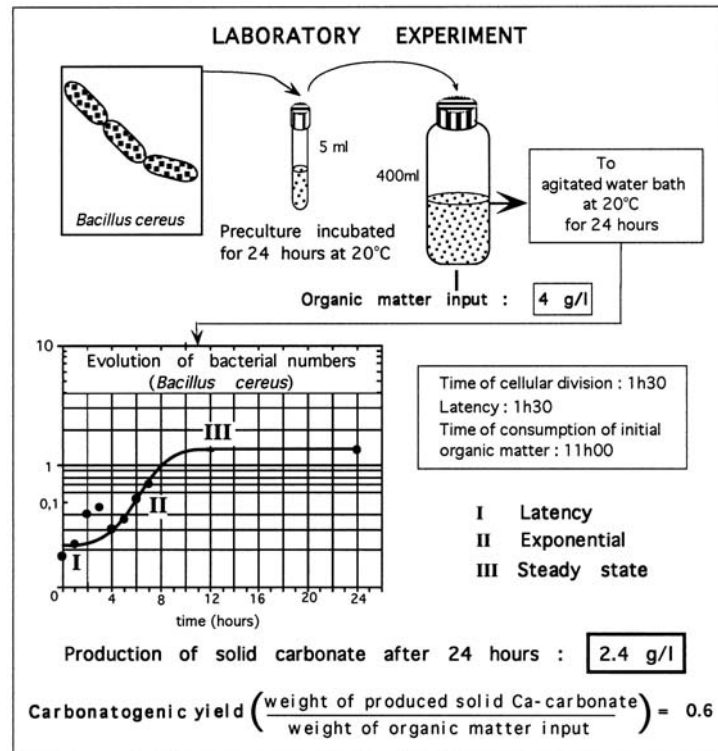


Fig. 5.4. Esperimento di laboratorio con il batterio eterotrofo *Bacillus cereus* (da Castainer, 1999).

La maggior parte dei carbonati sono stati depositati sulle piattaforme dove attualmente precipita una quantità di materia organica compresa tra 150 e 1000g/m² per anno.

Questi dati applicati ad esempi reali nel record geologico, dimostrano che la carbonatogenesi batterica eterotrofa è il più probabile meccanismo deposizionale per spiegare i grandi spessori delle formazioni carbonatiche microbialitiche (Castainer et al., 1997; 1999).

Possiamo dire quindi che la precipitazione carbonatica riflette la reazione delle comunità batteriche eterotrofe ad un aumento nell'ambiente di materia organica. In molti casi l'origine batterica primaria dei carbonati è oscurata dalla successiva diagenesi.

Environments	OCEAN	LITTORAL and REEFS	PARALIC
Organic matter production	20 g/m ² /y	1000 g/m ² /y	10 000 g/m ² /y
Potential bacterial solid carbonate production	10 g/m ² /y	500 g/m ² /y	5 000 g/m ² /y
Carbonatogenic yield : 0.5			
Resulting limestone thickness per year	4 μm	0,2 mm	2 mm
per million year	4 m	200 m	2000 m

Fig. 5.5. Potenziale di deposizione carbonatica attraverso processi batterici aerobici eterotrofi (da Castainer, 1999)

La carbonatogenesi batterica eterotrofa sembra essere un processo fondamentale nelle interazioni tra l'atmosfera e la litosfera e nell'evoluzione biogeologica o geofisiologica della Terra (Krumbein & Schellnhuber, 1992).

Capitolo 6

6.1. La materia organica sedimentaria

La materia organica (MO) è un costituente delle rocce sedimentarie come i minerali e i fossili (Fig. 6.1). L'abbondanza della MO varia dal 2% (in peso) nei sedimenti argillosi delle piattaforme continentali, a circa 0,4% nei sedimenti profondi oceanici. Inoltre, in alcuni casi particolari, può costituire fino al 90%, come i carboni, le torbe o le rocce madri di petrolio.

Il carbonio sedimentario intrappolato nelle rocce rappresenta una quantità stimata di circa 25000 volte la massa degli organismi che vissero (o vivono) in un determinato istante sulla Terra.



Fig. 6.1. Processi di formazione della materia organica.

Origine e processi di accumulo

L'origine della MO sedimentaria nei sedimenti marini è in parte alloctona (apporti fluviali di detriti vegetali superiori) ed in parte autoctona (derivante dall'attività biologica nella colonna d'acqua).

Questa ultima è legata: alla produzione primaria nella zona fotica (da 0 a circa 50m di profondità), ad opera di cianobatteri, di batteri fotosintetici verdi e purpurei e di eucarioti (come le diatomee, i dinoflagellati e i coccolitoforidi); all'attività di organismi eterotrofi come

lo zooplancton (radiolari, copepodi e foraminiferi) e batteri aerobici e anaerobici (degradazione enzimatica).

Tutti gli organismi sono costituiti da composti biosintetici, come proteine, lipidi, zuccheri e cellulosa, ovviamente con strutture chimiche e proporzioni differenti. Pertanto la MO sedimentaria corrisponde ad una miscela complessa e molto diversificata.

I contributori si sono evoluti nel corso del tempo geologico. Per esempio per tutto il Proterozoico le associazioni erano dominate da batteri fotosintetici, da cianobatteri e da archeobatteri. Dal Cambriano al Devoniano medio la MO è costituita prevalentemente da materiale generato da organismi fitoplanctonici. A partire dal Devoniano medio con la comparsa delle piante terrestri la MO assume un ruolo primario. Dal Giurassico i coccolitoforidi predominano, associati ai primi foraminiferi, nella produzione fitoplanctonica. Nel Cretaceo i silicoflagellati e le diatomee emergono e dominano le associazioni.

Meccanismi di preservazione

La materia organica prodotta in *situ* nel mare (o nei laghi) e/o importata dai fiumi subisce generalmente un'intensa degradazione batterica (eterotrofa) in condizioni aerobiche o anaerobica sia nella colonna d'acqua sia nei sedimenti. Generalmente meno dell'1% della materia organica prodotta nella zona fotica si fossilizza. La MO fossilizzata è costituita dall'80% al 99% di materiale macromolecolare, insolubile, chiamato "kerogene". La fossilizzazione della materia organica e il suo accumulo nei sedimenti corrisponde alla formazione di kerogene nell'ambiente di deposito. Questo è controllato da sei processi diagenetici, limitanti o impedenti la degradazione (ossidazione) della MO in CO₂, e dipendenti dalle condizioni ambientali e dalla natura degli organismi sorgenti.

1. La degradazione/ricondensazione consiste nella degradazione di biopolimeri, quali i polisaccaridi e peptici, in monomeri; una parte di questi ultimi può essere sottratta alla mineralizzazione totale e ricondensandosi secondo le reazioni di Maillard (formazione di legami peptidici).
2. La preservazione per assorbimento su minerali argillosi. Questo processo è stato recentemente proposto per spiegare la preservazione della MO labile in sedimenti attuali. La MO viene assorbita su siti particolari di argille che impediscono le azioni degli enzimi batterici. Infine le molecole organiche assorbite si ricondensano per dare kerogeni.

3. La sulfurizzazione naturale conduce alla formazione di macromolecole resistenti alla degradazione batterica tramite l'incorporazione abiogena di zolfo nello stadio precoce della diagenesi di alcuni lipidi e zuccheri.
4. La preservazione selettiva corrisponde alla preservazione preferenziale di macromolecole localizzate nella parete esterna di alcune specie di alghe refrattarie alla degradazione batterica e fisico-chimica. Secondo i taxa considerati questo materiale molto resistente può rappresentare circa il 33% della massa totale di un organismo.
5. L'incorporazione ossidativa messa in evidenza nelle geomacromolecole.
6. L'incapsulazione di unità proteiche osservata recentemente in sistemi "anziani" (Mongenot et al., 2001) e attualmente ricchi in MO.

6.2. Applicazioni e aspetti diagenetici

La diagenesi della materia organica è l'insieme dei processi che variano la sua composizione e le sue proprietà durante o dopo la sua incorporazione nei sedimenti.

Si può schematicamente distinguere:

- una diagenesi precoce nella quale intervengono principalmente dei fenomeni biologici batterici; questa avviene nell'interfaccia acqua-sedimento o negli strati più superficiali del sedimento ed è controllata dalle condizioni fisico-chimiche dell'ambiente di deposizione e dalla litologia degli apporti sedimentari. Essa porta alla formazione del componente maggiore della materia organica sedimentaria, il *kerogene*;

- una diagenesi termica nella quale intervengono dei fenomeni di degradazione chimica principalmente sotto l'effetto del tempo e della temperatura; essa è controllata dalla subsidenza e dalla storia termica del bacino. Per le evidenti ragioni economiche, le sue conseguenze più rimarcate e più studiate sono la genesi del carbone, del gas e del petrolio;

- una diagenesi d'alterazione nella quale intervengono, a seconda delle condizioni geologiche e idrogeologiche, dei fenomeni di degradazione batterica e chimica, principalmente meteoriche o sotto l'effetto della circolazione di fluidi.

6.2.1. Lo studio della diagenesi organica

E' da notare che ciascuno dei fenomeni descritti non altera allo stesso modo tutti i tipi di componenti. Pertanto lo studio della diagenesi organica e delle sue conseguenze è molto legata a quello della sedimentologia della materia organica. Esso consiste nel comprendere i diversi aspetti dell'evoluzione diagenetica, distinguendo la diagenesi *sensu strictu* da quella

dovuta alle variazioni delle facies organo-minerali. Questi aspetti sono sia fisico-chimici sia morfologici.

6.2.2. La geochimica organica

La geochimica organica si occupa dello studio della materia organica tramite metodologie di frazionamento, che variano a seconda delle sue proprietà chimiche. Si possono distinguere due filoni metodologici:

- i metodi derivanti dalla pedologia, applicati ai suoli ed ai sedimenti recenti;
- i metodi della geochimica del petrolio, principalmente applicati su sedimenti antichi;

I metodi utilizzati in questa ricerca sono quelli derivati dalla geochimica del petrolio, poiché il nostro obiettivo è quello di verificare la natura della materia organica nei livelli carbonatici pre-evaporitici (Calcarea di Base) e possibilmente riconoscere l'origine e le condizioni fisico-chimiche dell'ambiente deposizionale.

Metodi della geochimica del petrolio

La figura 6.2 mostra i principali prodotti definiti tramite i metodi di frazionamento della geochimica organica.

In questi metodi, la materia organica è isolata tramite la dissoluzione chimica della fase minerale. Viene utilizzato l'acido cloridrico per sciogliere i carbonati e l'acido fluoridrico per sciogliere i silicati. Se la roccia non ha subito dei trattamenti preliminari, la frazione così recuperata viene chiamata *materia organica totale o MOT*.

Il trattamento della MOT con solventi organici, quali il cloroformio (CHCl_3) o il diclorometano (CH_2Cl_2), permette la solubilizzazione del bitume. La frazione insolubile è chiamata *kerogene*.

La procedura classica è quella di estrarre i bitumi prima dell'attacco acido. Tuttavia, il rendimento dell'estrazione e la natura dei bitumi ottenuti non sono rigorosamente simili a quelli che si possono ottenere con i metodi applicati sulla MOT. La differenza varia in funzione della litologia della roccia e dello stress subito dalla materia organica durante il trattamento acido. Quest'ultimo ha come effetto quello di liberare alcuni bitumi che, per delle ragioni steriche o chimiche, non possono essere estratti dalla roccia naturale. È dunque necessaria una seconda estrazione, tramite solventi organici, per separare questi bitumi residuali dal kerogene.

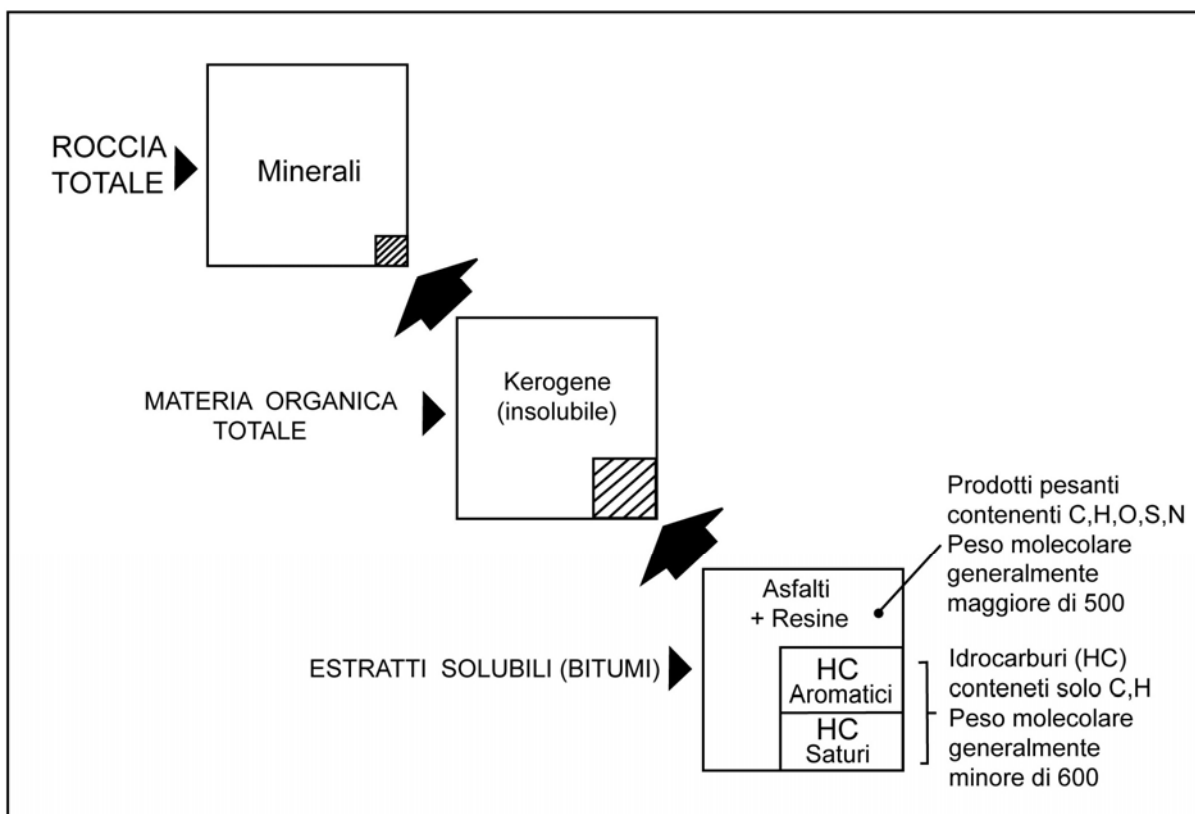


Fig. 6.2. Distribuzione dei composti organici nella fase minerale (medicata da Tissot & Welte, 1978).

I bitumi contengono gli idrocarburi inizialmente presenti nei sedimenti che non sono evaporati con i solventi, ossia quelli aventi un numero di atomi di carbonio superiore a 15 (idrocarburi C15+). Essi contengono anche composti polari, di peso molecolare elevato, che vengono chiamati prodotti pesanti o NSO.

Gli idrocarburi sono composti da idrogeno e carbonio. Si possono distinguere due grandi famiglie a secondo della presenza di cicli aromatici o no (fig. 6.3; 6.4). Gli idrocarburi aromatici sono detti HCA.

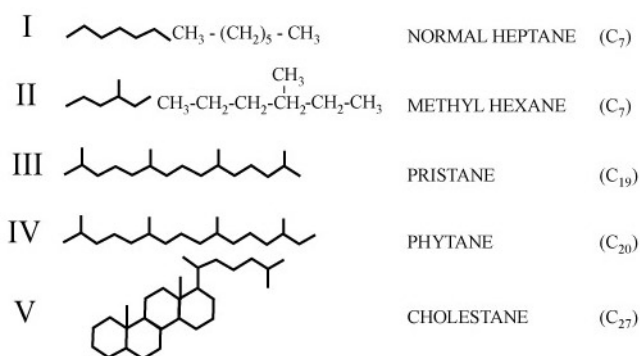


Fig. 6.3. Principali tipi di idrocarburi saturi (da Vandenbroucke, 1980).

Nei sedimenti, gli idrocarburi non aromatici vengono raggruppati nella famiglia degli idrocarburi saturi o HCS in base ai legamenti insaturi non coniugati.

Gli idrocarburi saturi possono ancora essere suddivisi in più famiglie. Gli HCS non ciclici, chiamati idrocarburi saturi alifatici, gli idrocarburi saturi ciclici (ciclo-alcani o nafteni). Gli idrocarburi saturi alifatici possono essere lineari, come gli n-alcani, o ramificati, come gli isoalcani.

Ogni famiglia di idrocarburi corrisponde ad una legge chimica. Essa è utilizzata per distinguere le diverse famiglie in base alla loro distribuzione ponderale e di analizzare la loro composizione molecolare tramite analisi cromatografiche gassose o spettrometrie di massa.



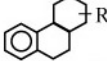
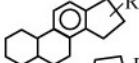

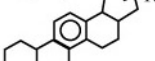
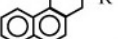
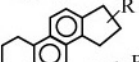
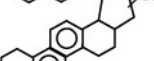
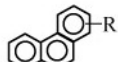
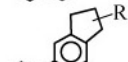
MASS FAMILY	MONOAROMATICS	DIAROMATICS	TRIAROMATICS
$C_n H_{2n-6}$	 R/ <i>Represents the bulk of alkyl substituents</i>		
$C_n H_{2n-8}$			
$C_n H_{2n-10}$			
$C_n H_{2n-12}$			
$C_n H_{2n-14}$			
$C_n H_{2n-16}$			
$C_n H_{2n-18}$			
$RC_n H_{2n-20}$			

Fig. 6.4. Principali tipi strutturali di idrocarburi aromatici (da Vandembroucke, 1980).

A differenza degli idrocarburi, i composti pesanti o NSO contengono anche elementi come l'ossigeno, lo zolfo e l'azoto, da qui il loro nome. Si possono distinguere due categorie sulla base della solubilità in solventi non polari come l' n-etano: le *resine*, che restano solubili nell' n-etano, e gli *asfalti* che invece precipitano.

6.3. Metodi che permettono la caratterizzazione della roccia

6.3.1. Determinazione del contenuto in carbonio organico

Il contenuto in carbonio organico è uno dei dati più importanti nella geochimica organica e dipende dai fenomeni sedimentari e diagenetici a cui è stata sottoposta la materia organica (produttività primaria, detriti organici e minerali, preservazione della materia organica, evoluzione diagenetica, alterazione).

Molte tecniche permettono la sua determinazione. Tra questi i sistemi Carmograph, CNH, Leco e Rock-Eval. In quest'ultimo il carbonio organico totale (TOC) del campione viene determinato sommando il carbonio organico pirolizzato durante la fase di pirolisi, con il carbonio organico residuale, determinato ossidando sotto aria la materia organica che non viene scissa durante la fase di pirolisi.

I valori medi, espressi in percentuale ponderale di carbonio in rapporto alla roccia secca, sono molto bassi. Le compilazioni di schede (Handbook of geochemistry, 1969-1970) permettono di dare i seguenti ordini di grandezza: 1% per le argille e le argilliti; 0,3% per i carbonati e i silt; 0,2 % per le sabbie; tracce per le evaporiti.

Il coefficiente che permette di stimare il contenuto in materia organica della roccia a partire dal suo contenuto in carbonio organico è dell'ordine di 2 nei sedimenti recenti e tende verso 1 nel corso dell'evoluzione diagenetica (la grafite è l'ultimo stadio di questa evoluzione).

6.3.2. Determinazione del contenuto in bitume

Tale metodo consiste nel trattare la roccia con solventi quali il cloroformio, l'esano o soluzioni di metano-benzene. L'estrazione viene effettuata in un becher nel quale si mescola la soluzione con una barra magnetica o con ultrasuoni. Per migliorare l'estrazione è spesso necessario un riscaldamento moderato a circa 60 °C. Successivamente la soluzione viene filtrata ed i bitumi vengono separati dal solvente in un evaporatore rotante.

6.3.3 La pirolisi Rock-Eval

La procedura più recente di questo metodo (Espitalie et al.1985) consiste nel riscaldare, con un determinato programma di temperatura, in atmosfera ad elio, un campione di roccia. Con questo metodo si determinano quantitativamente e a stadi selettivi gli idrocarburi liberi sottoforma di gas (S0) e di olii (S1), i composti idrocarboniosi (S2) e il gas carbonico (S3)

liberati durante la scissione del kerogene (Fig. 6.5). Dopo la pirolisi propriamente detta, si ossida la materia organica residuale, in aria o in ossigeno, per dosare il carbonio organico non pirolizzabile (S4).

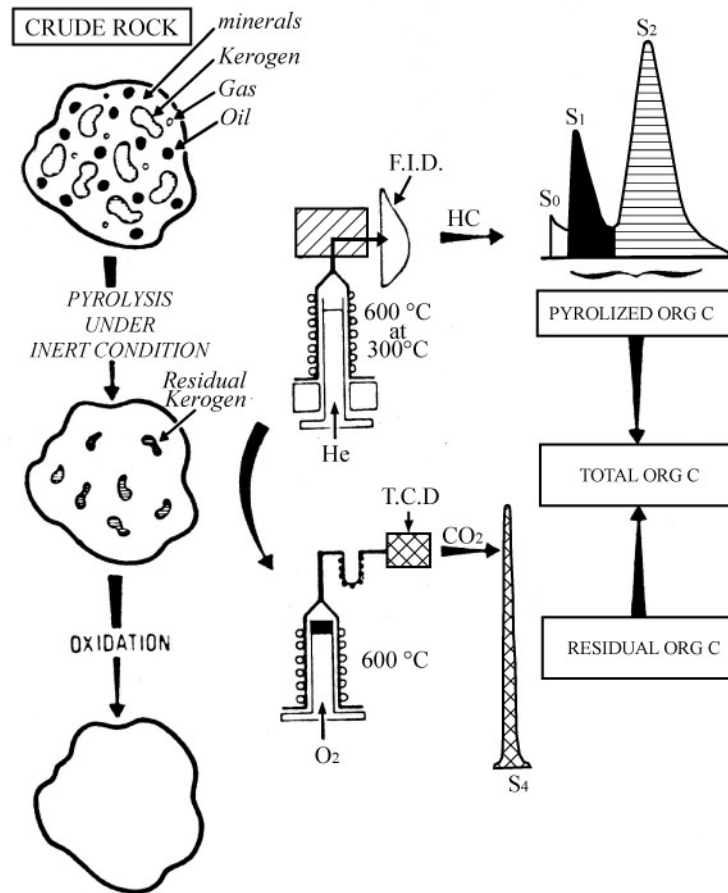


Fig. 6.5. Schema dei segnali registrati durante la pirolisi Rock-Eval (da Espitalie et al., 1983).

I picchi S0, S1 e S2 sono ottenuti con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), i picchi S3 e S4 con un rivelatore di conduttività termica (TCD) (Fig. 6.6). Il picco S0 viene determinato nel corso di una isoterma di 2 minuti a 90 °C. L'olio è in seguito vaporizzato con una isoterma di 3 minuti a 300 °C. Successivamente inizia la pirolisi propriamente detta nella quale il campione è portato da 300 °C a 600 °C con un gradiente termico di 25 °C per minuto. Il picco S2 è registrato in continuo dal FID nel corso delle operazioni. La CO₂ liberata tra 300 e 390 °C viene intrappolata; oltre i 390 °C si ritiene il kerogene è praticamente privo di ossigeno e che la CO₂ di degassazione proviene soprattutto dalla decomposizione dei carbonati. Questo è il motivo per cui non si continua l'intrappolamento della CO₂. In seguito

la CO₂ intrappolata viene riscaldata ed il picco S3 viene registrato con un rivelatore ad infrarossi.

Infine il campione viene introdotto nel forno d'ossidazione con una isoterma di 600 °C per 7 minuti. Attraverso un meccanismo analogo alla registrazione di S3 si misura il picco S4.

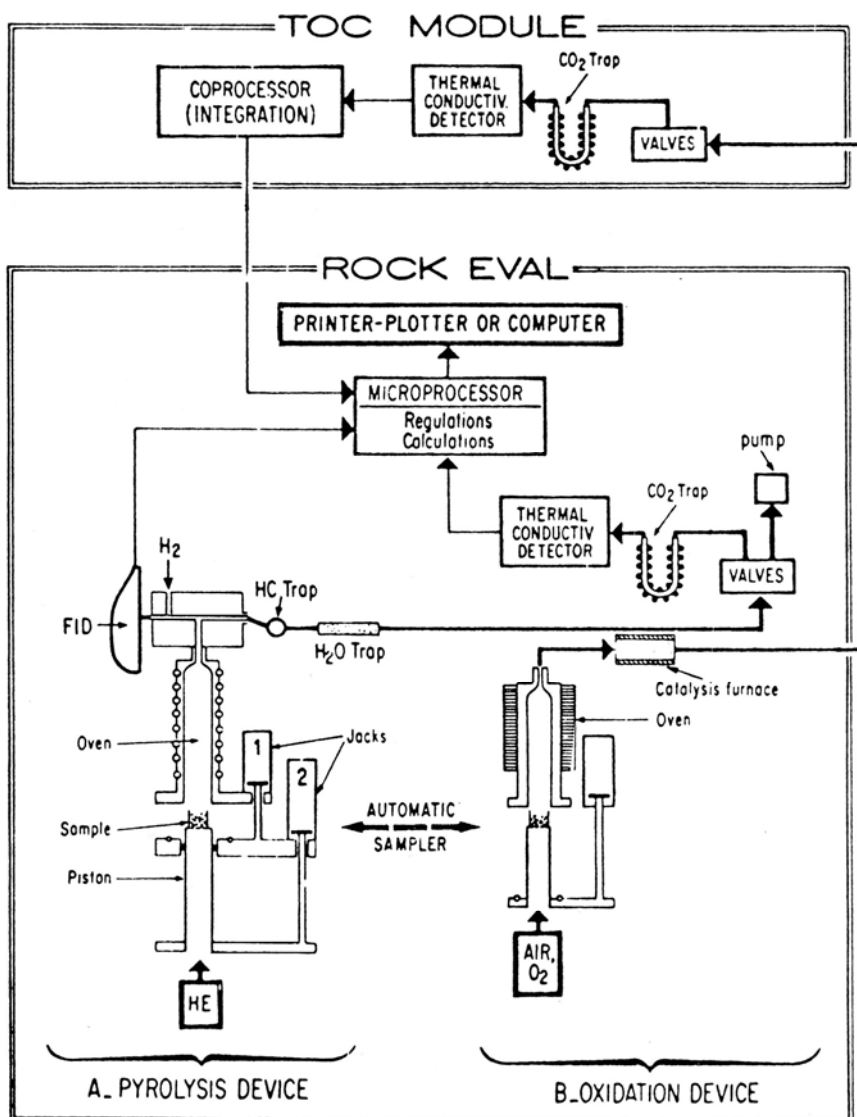


Fig. 6.6. Schema della procedura di analisi della pirolisi Rock-Eval (modificata da Espitalie et al., 1985).

Parametri ottenuti

Il contenuto in carbonio organico totale (*TOC*) è la somma del carbonio organico residuale, dedotto dal picco S4, e del carbonio organico pirolisizzato dedotto dai picchi S0, S1 e S2.

L'indice dell'idrogeno (IH) esprime la quantità di idrocarburi liberati nel corso della pirolisi (S2), in rapporto al TOC (Fig. 6.7). Esso viene espresso in mg di idrocarburi per grammi di TOC, e caratterizza il potenziale in idrocarburi della materia organica (e non della roccia), in funzione del tipo e del grado di evoluzione.

L'indice dell'ossigeno (OI) si esprime in mg di CO₂ (S3) per grammi di TOC (Fig. 6.7). Esso caratterizza la ricchezza in ossigeno della materia organica.

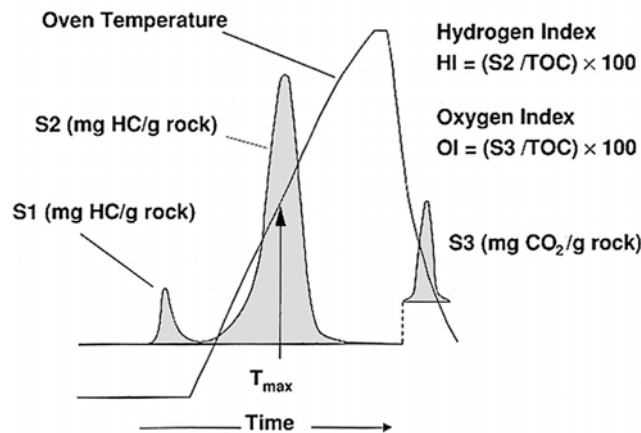


Fig. 6.7. Principali parametri ottenuti dalla pirolisi Rock-Eval (da Peters et al., 2005).

L'indice di produzione (IP) è il rapporto S1/(S1+S2). Esso esprime la proporzione di idrocarburi liberi in rapporto alla totalità degli idrocarburi ottenuti per termoevaporazione e combustione. Quando viene misurato il picco S0, l'IP può essere decomposto in un indice di produzione di gas (IPG) e in un indice di produzione di olio (IPH) con i rispettivi rapporti: S0/(S0+S1+S2) e S1/(S0+S1+S2).

Infine la temperatura ottenuta alla sommità del picco S2, espressa in gradi Celsius, è chiamata T_{max}. Il picco S2 esprime infatti la ripartizione di energia d'attivazione necessaria alla combustione del kerogene, tenendo conto del gradiente termico applicato (25 gradi centigradi per minuto). Più la materia organica è evoluta, più la combustione degli idrocarburi residuali richiede un'energia di attivazione elevata, che si traduce in una T_{max} stessa più elevata. Quest'ultima esprime un parametro che permette la classificazione del campione.

Vantaggi e limiti di questo metodo

L'analisi Rock-Eval è utilizzata di frequente in quanto può essere applicata su un gran numero di campioni e permette anche l'analisi statistica dei parametri ottenuti. Essa è molto

praticata, non soltanto dall'industria petrolifera, ma anche nei programmi di ricerca geologici come per esempio l'ODP (Ocean Drilling Program).

L'interpretazione dei risultati deve tenere conto della natura dei campioni analizzati. Per esempio, è noto che una parte dei componenti è trattenuta, dalla fase minerale, questa fatto è maggiore relativamente più sensibile per dei campioni molto poveri in carbonio organico (minore dello 0,1%). Il rilevatore a ionizzazione di fiamma fornisce una risposta proporzionale alla quantità di carbonio degli effluenti, ad eccezione degli atomi di carbonio direttamente legati agli etero-atomi. Pertanto i picchi S0, S1 e S2 non rappresentano, ponderalmente, la quantità totale degli effluenti, ma piuttosto quella delle strutture idrocarboniose. Quando i campioni contengono materia organica molto ossigenata, i risultati sono difficili da interpretare. È il caso della materia organica di origine continentale quando è molto immatura.

6.4. Metodi di caratterizzazione della materia organica insolubile (kerogene)

Il kerogene è un aggregato macromolecolare che deriva da processi di policondensazione delle molecole iniziali (Fig. 6.8). Diversi autori hanno tentato di caratterizzarlo sulla base dei risultati delle analisi elementari e strutturali. La figura 6.8 rappresenta una delle più recenti rappresentazioni per un kerogene d'origine marina planctonica poco evoluto.

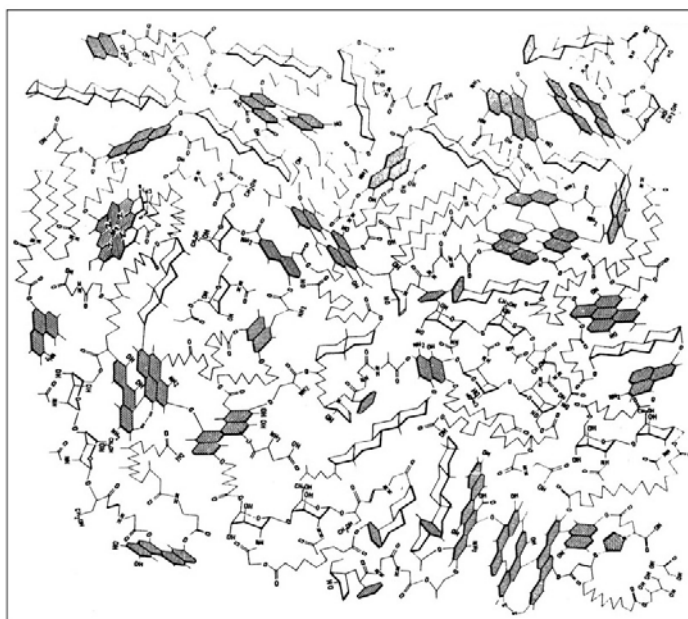


Fig. 6.8. Rappresentazione del kerogene di origine marina planctonica (da Behar & Vandenbroucke, 1986).

Questo tipo di interpretazione del kerogene non tiene in considerazione dell'eterogeneità microscopica della materia organica.

Il kerogene viene studiato tramite tre metodi:

- analisi elementari e isotopiche, totalmente distruttive;
- metodi non (o poco) distruttivi, ossia i metodi spettrometrici;
- metodi distruttivi, ossia i metodi della pirolisi;

Le analisi elementari e isotopiche

Il carbonio può essere dosato con metodi identici a quelli descritti per la determinazione del carbonio organico. Si dosa l'idrogeno, l'ossigeno ed eventualmente l'azoto, lo zolfo e il ferro. Questi 5 elementi con il carbonio rappresentano la quasi totalità della massa del kerogene. Bisogna comunque considerare che i solfuri (pirite) non vengono attaccati e distrutti durante il trattamento acido della roccia ed essendo inorganici, intervengono nella valutazione degli elementi sopraelencati con una spravalutazione dello zolfo e del ferro.

Il tenore in elementi principali (C, H e O) viene rappresentato sul diagramma di van Krevelen nel quale in ascissa è riportato il rapporto atomico O/C, mentre in ordinata è riportato il rapporto atomico H/C (Fig. 6.16). Alcune molecole come il metano o il diossido di carbonio possono facilmente essere posizionate sugli assi di questo diagramma. È quindi facile interpretare un'evoluzione della composizione elementare in termini di perdita di CO₂, CH₄ o H₂O.

La composizione isotopica del carbonio di un determinato composto organico dipende dai suoi precursori biologici e dal frazionamento isotopico che si è prodotto nel corso della sua formazione ed evoluzione. Le varianti della composizione isotopica sono testimoni dunque del comportamento biogeochimico globale degli isotopi del carbonio.

I metodi non distruttivi

- L'assorbimento infrarosso

Gli spettri di assorbimento infrarosso fanno apparire delle bande di vibrazione specifiche di alcuni legami o raggruppamenti molecolari. A secondo delle condizioni di lavoro, l'intensità di ogni banda può essere quantificata e comparata da un campione all'altro. Le principali bande spettrali utilizzate nello studio dei kerogeni sono:

2930-2860 cm⁻¹ banda di valenza dei legami C-H dei gruppi alchili;

1710 cm⁻¹ banda di valenza dei legami C=O;

1630 cm ⁻¹	banda di valenza dei legami C=C aromatici;
1455-1375 cm ⁻¹	banda di deformazione dei gruppi CH ₂ e CH ₃ ;
870-750 cm ⁻¹	banda di deformazione fuori del piano dei legami C-H aromatici;
720 cm ⁻¹	banda di vibrazione delle catene alchali > 4 x CH ₂ ;
1800-900 cm ⁻¹	banda attribuibile a delle funzioni ossigenate.

I kerogeni di Green River Shales o delle Torbaniti (materia organica algale lacustre) sono caratterizzati principalmente da una forte intensità di assorbimento dei legami C-H alifatici, e da un leggero assorbimento dei legami C=C aromatici e di funzioni ossigenate.

Nelle ligniti di Mahakam (materia organica continentale), questi caratteri sono invertiti, mentre gli scisti Toarciani del Bacino di Parigi (materia organica planctonica) costituiscono una situazione intermedia.

- *La risonanza magnetica nucleare del Carbonio 13 (RMN C13)*

La RMN C13 applicata sui solidi è una tecnica analitica che si è molto sviluppata in questi ultimi anni, specialmente nello studio dei carboni e dei kerogeni. Gli spettri RMN C13 della materia organica sedimentaria mostrano principalmente due bande di risonanza, una corrispondente agli atomi di carbonio intrappolati nelle strutture alifatiche e l'altra agli atomi di carbonio intrappolati nei sistemi coniugati aromatici. Queste due bande sono rispettivamente conosciute come Cs e Ca nella figura 6.9. Altre due bande, di minore importanza sono attribuibili ai legami C=O e C-O.

Il rapporto di intensità delle bande Cs e Ca indica il grado di aromaticità. Nella figura 6.9 si può constatare che i kerogeni di Green River Shales (GRS) sono dominati da strutture alifatiche. Si deve osservare che la banda Cs ha una risoluzione maggiore nel caso di GRS che nei carboni alifatici. Ciò conferma che i carboni alifatici hanno una vicinanza molecolare relativamente costante, e di conseguenza, una più grande omogeneità molecolare del kerogene.

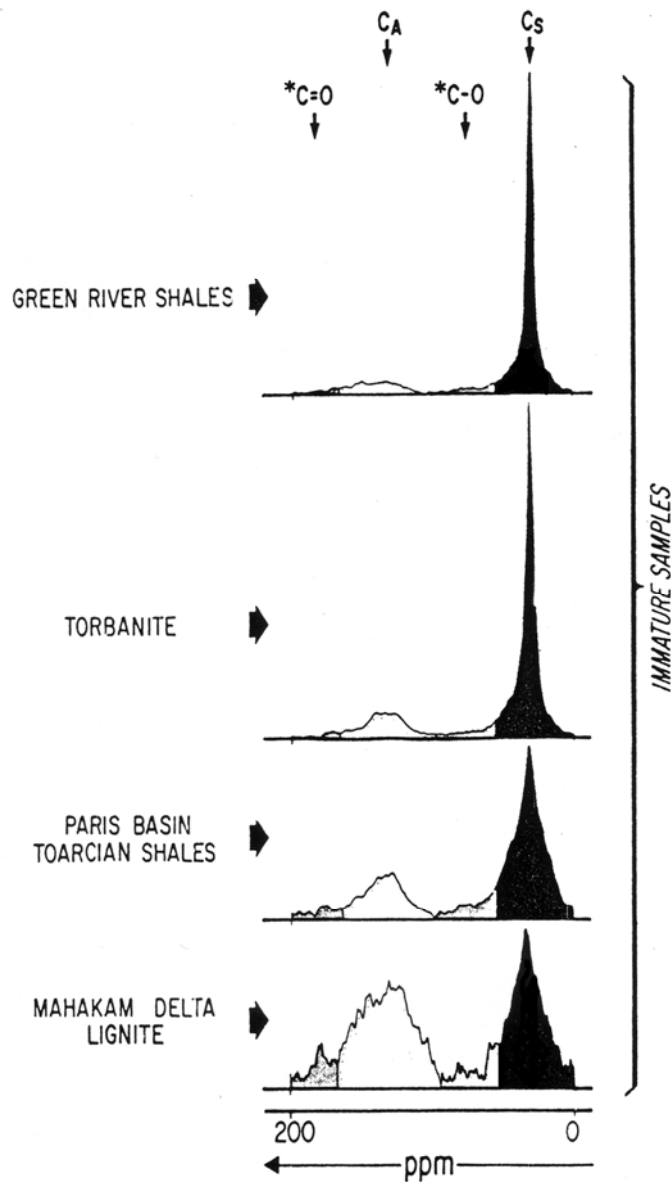


Fig. 6.9. Esempi di RMN su materia organica proveniente da vari ambienti (da Huc, 1983).

- *La spettrofluorimetria*

La fluorescenza della materia organica dipende da un numero considerevole di fattori fisico-chimici, come l'aromaticità, la superficie delle strutture poliaromatiche, la polarità dell'ambiente e la sua rigidità, ecc.. Essa è di notevole importanza nel quadro dei metodi microfotometrici.

Si deve inoltre considerare che la fluorimetria implica un'eccitazione del campione tramite un fascio UV, e questo implica una leggera degradazione a causa dell'effetto dei fenomeni fotochimici.

I metodi distruttivi

Sono essenzialmente dei metodi termici e comprendono:

- La pirolisi Rock-Eval

Può essere applicata sulla materia organica totale (MOT) o sul kerogene allo stesso modo che sulle rocce, come precedentemente descritto. I risultati sono in generale più affidabili poiché non vi è il disturbo della fase minerale.

- L'abbinamento pirolisi-cromatografia in fase gassosa (piro-GC)

Questa tecnica rivela la composizione molecolare degli idrocarburi liberi e degli idrocarburi liberati durante la pirolisi, cioè rispettivamente l'equivalente dei picchi S1 e S2 del Rock-Eval. La figura 6.10 mostra un esempio di sincronizzazione programmata di operazioni di pirolisi e di cromatografia.

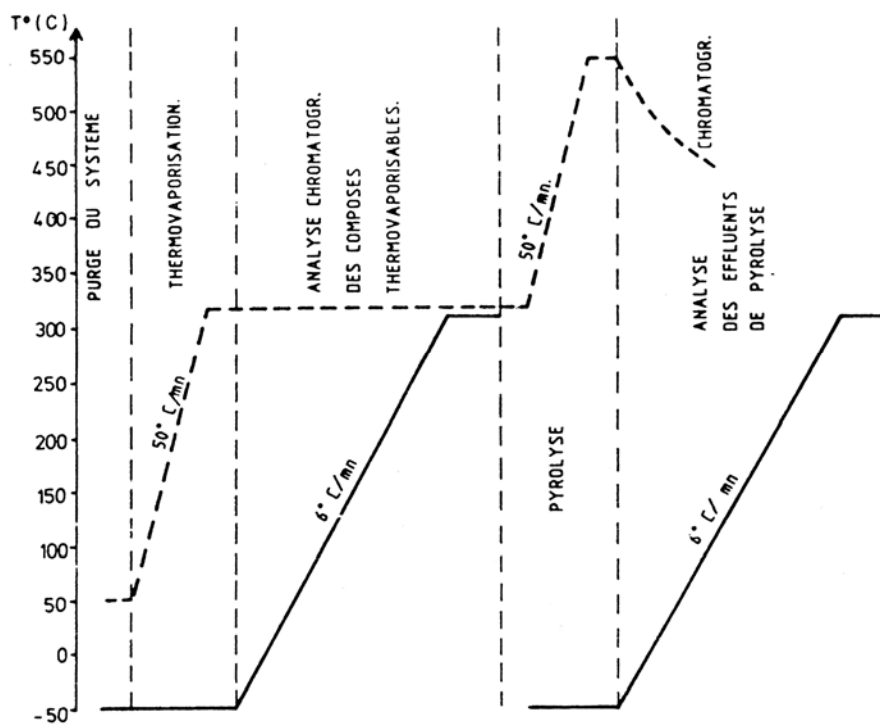


Fig. 6.10. Programmazione e sincronizzazione delle operazioni di piro-cromatografia (da Bertrand, 1986).

6.5. Metodi di caratterizzazione della materia organica solubile

La maggior parte dei metodi precedentemente descritti possono essere applicati anche sui composti solubili (per esempio l'analisi elementare, l'infrarosso, ecc...).

Gli oli, i bitumi e gli affluenti della pirolisi sono completamente solubili nei solventi organici polari. Questa proprietà rende possibile, almeno per le frazioni degli idrocarburi (HC non aromatici e HCR), la loro analisi molecolare. Tale analisi è fondata su delle sequenze di frazionamento successive, il cui potere di risoluzione va fino all'individuazione delle molecole (cromatografia in fase gassosa), e alla determinazione delle loro strutture (spettrometria di massa).

La scelta delle tecniche di frazionamento e la loro organizzazione in una data sequenza dipende dall'obiettivo che ci si propone.

6.5.1. Cromatografia

La cromatografia, nata come tecnica separativa e sviluppatasi in seguito anche come tecnica analitica, si basa sul fatto che i vari componenti di una miscela tendono a ripartirsi in modo diverso tra due fasi, in funzione della loro affinità con ciascuna di esse. Mentre una fase rimane fissa (la fase stazionaria), ed è generalmente un solido o un gel, un'altra fase, liquida o gassosa, (la fase mobile) fluisce su di essa trascinando con sé i componenti della miscela che più le risultano affini.

L'invenzione della cromatografia viene attribuita al biochimico russo Mikhail Cvet nel 1906, che riuscì, con questa tecnica, a separare la clorofilla da un estratto vegetale. Cvet procedette ponendo una piccola quantità di estratto alla sommità di una colonna di vetro piena di polvere di carbonato di calcio; successivamente lavò il campione facendo percolare attraverso la colonna dell'etere di petrolio. A mano a mano che l'etere di petrolio fluiva trascinando con sé il campione, quest'ultimo si separava in bande di diverso colore (da qui il nome "cromatografia"), ciascuna delle quali procedeva verso il fondo della colonna con diversa velocità. Con l'esperimento citato Cvet mise in evidenza la possibilità di impiegare questo sistema di frazionamento, creando le basi della moderna cromatografia. Il termine si riferisce alla separazione in bande di diverso colore e viene ancor oggi utilizzato, anche se raramente la separazione si basa sulla differenza cromatica. Infatti questa tecnica è oggi applicata anche all'analisi di sostanze incolori con procedimenti più elaborati ed apparecchiature di notevole complessità. Con il termine cromatografia oggi si indicano le varie tecniche separative, applicabili a miscele di sostanze, basate sulla distribuzione fra due

fasi. Esse si basano tutte sulla diversa velocità con cui i differenti componenti di una miscela migrano in una fase stazionaria sotto l'influenza di una fase mobile, che trascina lungo il sistema i soluti che costituiscono la miscela in esame.

Tipi di cromatografia

Dal primo esperimento di Cvet la tecnica si è estremamente evoluta. Oggi esistono vari tipi di cromatografie, generalmente classificate in funzione della natura delle fasi stazionarie e mobili. La seguente tabella ne riassume alcune.

tipo	fase stazionaria	fase mobile
gas cromatografia (GC)	solida o liquida supportata su solido	gas
cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC)	solida	liquida
cromatografia a permeazione di gel (GPC)	solida	liquida
cromatografia a scambio ionico	solida	liquida
cromatografia su strato sottile (TLC)	solida	liquida
adsorbimento su colonna	solida o liquida supportata su solido	liquida
elettroforesi	gel	--

Nelle nostre analisi la tecnica adottata è quella della Gas Cromatografia con fase stazionaria solida e fase mobile gassosa (GC).

6.5.2. Gas Cromatografia (GC)

La Gas Cromatografia, nota anche come GC (o Cromatografia gas-liquido, GLC) è una tecnica cromatografica impiegata principalmente a scopo analitico. Come tutte le cromatografie, si basa sulla diversa ripartizione di un miscuglio di sostanze tra una fase stazionaria ed una fase mobile, in funzione dell'affinità di ogni sostanza con esse (Fig. 6.11). Con questa tecnica è possibile analizzare campioni gassosi, liquidi o solidi. La GC ha conosciuto il suo grande boom negli anni '60 e tuttora conserva una posizione di primo piano fra le tecniche di separazione di miscele complesse. È possibile recuperare le specie chimiche in uscita dalla colonna e sottoporle ad analisi successive (ad esempio, la Spettrometria di Massa) allo scopo di individuarne natura e composizione. L'unica grande limitazione della cromatografia in fase gassosa è rappresentata dal dover vaporizzare il campione. Esiste

tuttavia una lunga serie di applicazioni (a cominciare dall'analisi dei composti di per sé volatili e dei gas) che rendono necessaria la presenza del gas-cromatografo in ogni laboratorio di analisi.

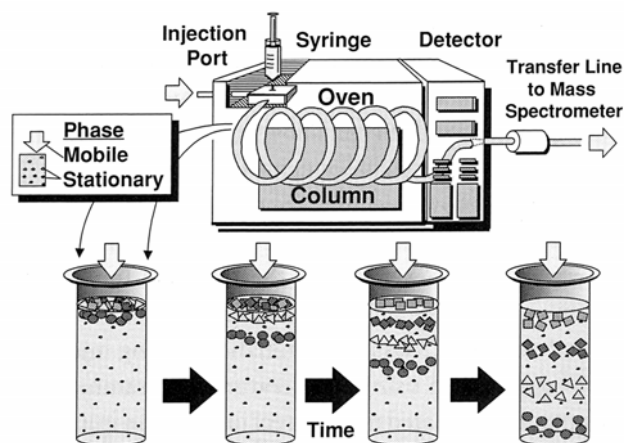


Fig. 6.11. Schema di un tipico Gas Cromatografo per la separazione di miscele di componenti. La parte inferiore dell'immagine mostra la separazione dei componenti della fase mobile durante il movimento nella colonna cromatografica (da Peters et al., 2005).

I meccanismi di separazione che si sfruttano in gas cromatografia sono sostanzialmente due:

1. **Adsorbimento**. La fase stazionaria è un solido sulla cui superficie si trovano dei siti attivi in grado di stabilire una serie di legami secondari (dipolo-dipolo, ponte idrogeno, Van der Waals, dipolo-dipolo indotto, ecc.) con le diverse molecole della miscela da separare, si tratta perciò di Cromatografia a gas-solido (GSC, Gas-Solid Chromatography).

2. **Ripartizione**. La fase stazionaria è liquida per cui si verifica una vera e propria solubilizzazione delle sostanze nella fase stazionaria, esse si suddividono tra le due fasi immiscibili. Si tratta di Cromatografia a gas-liquido (GLC Gas-Liquid Chromatography). La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie uniformemente una colonna ("colonna impaccata") oppure distribuito come film sottile spesso qualche micrometro sulla parete interna di una colonna di lunghezza superiore ai 10 metri e di diametro inferiore al millimetro ("colonna capillare"). Tale liquido può variare a secondo dell'applicazione, ossia del tipo di composti che si intendono analizzare. La fase mobile è un gas, detto anche gas di trasporto. Generalmente vengono scelti gas chimicamente inerti quali l'azoto o l'elio; per alcune applicazioni viene utilizzato l'idrogeno. Il campione, posto in testa alla colonna e sottoposto al flusso costante del gas di trasporto, viene separato nelle sue componenti in funzione della loro affinità (di solito per polarità) alla fase fissa. Per

migliorare la separazione la temperatura della colonna può essere tenuta costante ("isoterma") o fatta variare secondo un gradiente desiderato. Quando il campione esce dall'estremità finale della colonna (si dice che è stato eluito) viene raccolto da un rivelatore. Il diagramma che rappresenta il segnale generato dal rivelatore in funzione del tempo - fissato a zero l'istante in cui il campione è stato immesso nella colonna - è il *cromatogramma* del campione. Il cromatogramma si presenta come una sequenza di picchi di varia ampiezza ed altezza distribuiti lungo l'asse del tempo. Dal tempo di ritenzione di ogni picco è possibile dedurre l'identità del composto eluito; dall'area o dall'altezza dei picchi è possibile dedurre le quantità dei vari composti presenti nel campione analizzato.

Fasi analitiche

1. Introduzione del campione

Il campione viene generalmente introdotto con una siringa nella colonna in piccolissime quantità (pochi microgrammi, 10-6 µg) spesso preventivamente sciolto in un solvente opportuno. Come accennato il campione può essere introdotto direttamente in testa alla colonna (iniezione *on-column*) o passare attraverso una camera di ripartizione, dove viene vaporizzato ed ulteriormente diluito da un gas ausiliario (iniezione *split-splitless*).

2. Colonne

Le colonne si dividono in due classi: impaccate e capillari.

Le *colonne impaccate* sono simili a quelle della tradizionale cromatografia su colonna; sono tubi di rame, acciaio o vetro di diametro dell'ordine del centimetro e lunghezza di un metro o più, piegati a spirale o a U e riempiti con la fase stazionaria costituita da un solido di supporto ed un liquido non volatile. Il solido di supporto è spesso gel di silice, allumina o carbone, che viene impregnato del liquido che costituisce l'effettiva fase stazionaria. La scelta del liquido è in funzione dei composti che si vogliono separare ed è estremamente ampia. In genere si usa olio o grasso di silicone, glicoli polietilenici (Carbowax), oli di vaselina o trietanolammia.

Le *colonne capillari* sono sottilissimi tubi di silice di diametro generalmente non superiore a 0,53 millimetri e di lunghezza non inferiore ai 10 metri, avvolte a spirale su un supporto metallico. La fase stazionaria è spalmata in maniera uniforme sulla superficie interna della colonna, dove forma un film di spessore costante che, a seconda del potere risolutore della colonna, varia generalmente tra 0,5 e 2,5 µm. Il film è spesso costituito da metil-siliconi

modificati su cui sono inseriti vari gruppi funzionali a seconda della classe di composti da analizzare.

3. Rivelatori

Ve ne sono di diversi tipi che si differenziano in funzione del principio fisico utilizzato. Le due classi più comuni sono quelle dei rivelatori a conducibilità termica e dei rivelatori a ionizzazione di fiamma (o FID). Un rivelatore a conducibilità termica è costituito da due filamenti riscaldati elettricamente e mantenuti a temperatura costante. Su uno scorre il gas di trasporto puro, sull'altro scorre il gas in uscita dalla colonna. Quando una sostanza viene eluita, il secondo filamento subirà un raffreddamento o un riscaldamento rispetto al primo per via del calore più o meno facilmente asportato dal gas della sostanza eluita. Tale variazione di temperatura si riflette in una variazione di resistenza, che viene amplificata e rappresenta il segnale del rivelatore.

In un rivelatore a ionizzazione di fiamma il gas di trasporto in uscita dalla colonna viene mescolato a idrogeno (o ad azoto, se l'idrogeno è il gas di trasporto) e bruciato quando una sostanza viene eluita. Nella fiamma si producono ioni che vengono raccolti sulla superficie del rivelatore e danno origine ad una corrente elettrica che, amplificata, rappresenta il segnale del rivelatore. Nonostante non veda tutte le sostanze che non bruciano (ad esempio, l'acqua), il FID è uno dei rivelatori più diffusi.

Altri tipi di rivelatori sono quelli a raggi β e a cattura elettronica, questi ultimi preferiti per l'analisi di composti contenenti atomi elettronegativi. All'uscita di una colonna cromatografica si può porre uno spettrometro di massa, per avere indicazioni sui pesi molecolari di ogni sostanza eluita.

Cromatogramma

Un cromatogramma è il grafico prodotto da un'analisi cromatografica che correla la risposta del rivelatore del gas-cromatografo al tempo, ossia al volume di eluizione. Consiste in una serie di picchi che rappresentano l'eluizione dei singoli analiti, separati dal processo cromatografico (Fig. 6.12). Oggi è generato il più delle volte da software delicati che raccolgono il segnale del rivelatore e lo elaborano e possono fornire anche dati composizionali.

La qualità di una separazione cromatografica è legata alla capacità del sistema di separare i picchi dei vari analiti presenti nel campione.

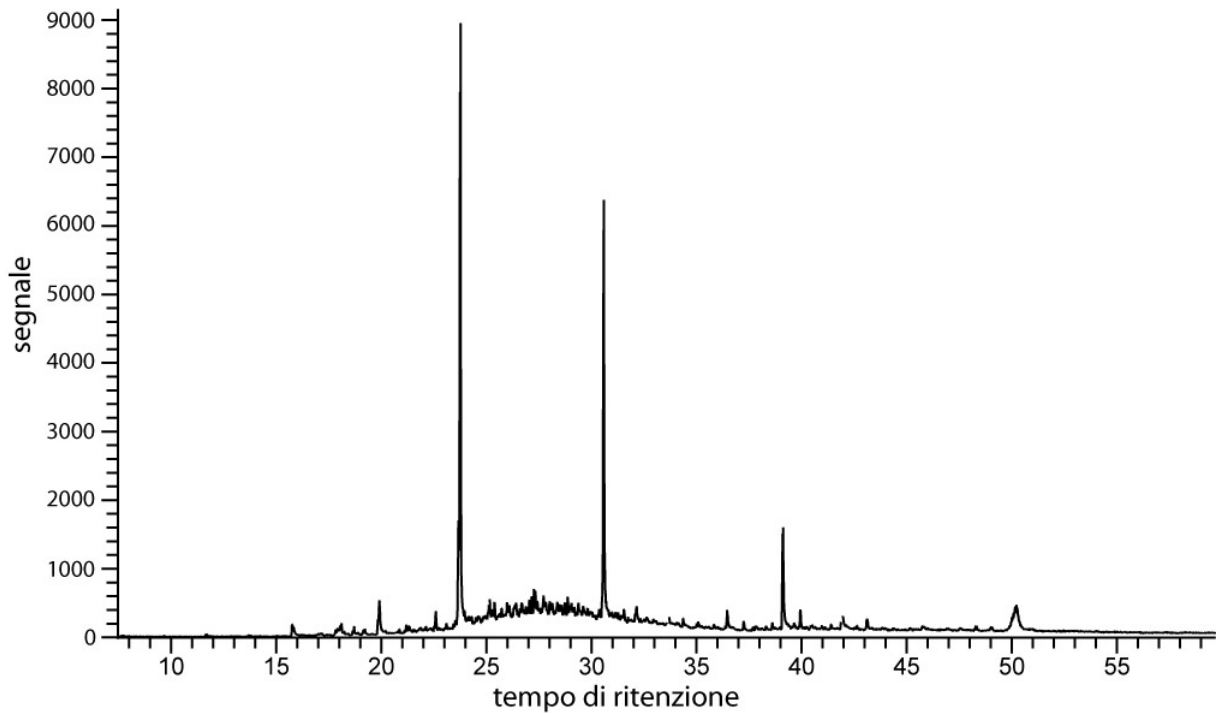


Fig. 6.12. Esempio di cromatogramma di una miscela di tre sostanze

6.5.3. Spettrometria di massa

La spettrometria di massa è una tecnica analitica applicata sia all'identificazione di sostanze sconosciute, sia all'analisi di sostanze in tracce. Viene comunemente usata in combinazione con tecniche separative, quali la gas cromatografia e la cromatografia in fase liquida (HPLC), o, più recentemente, con tecniche ionizzanti quali il plasma a induzione. Il principio su cui si basa la spettrometria di massa è la possibilità di separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti. Tale miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, in generale facendole attraversare da fascio di elettroni ad energia nota. Le molecole ionizzate sono instabili e si frammentano in ioni più leggeri secondo schemi tipici in funzione della loro struttura chimica. Il diagramma indica l'abbondanza di ogni ione in funzione del rapporto massa/carica è il cosiddetto spettro di massa, tipico di ogni composto in quanto direttamente correlato alla sua struttura chimica ed alle condizioni di ionizzazione cui è stato sottoposto.

La spettrometria di massa prevede le seguenti fasi:

1. Introduzione del campione

Gli spettrometri di massa operano in condizioni di alto vuoto a seconda della sezione dello strumento considerata 10^{-4} mmHg nella sezione di ionizzazione (fanno eccezione i sistemi di ionizzazione a pressione atmosferica (i.d. APCI) e a plasma ICP); 10^{-8} mmHg nel

sistema di analizzazione (separazione degli ioni) e nel sistema di rivelazione. Tutto ciò è necessario per poter ottenere uno spettro con buona risoluzione in quanto l'analizzatore dello spettrometro di massa separa in base alla quantità di moto. La presenza di molecole di gas atmosferico, infatti, potrebbero interferire con gli ioni, variandone l'energia cinetica e peggiorando il rapporto S/N (*signal/noise*).

L'analita viene introdotto nello strumento in quantità di pochi microgrammi. Con questi pesi la maggior parte degli analiti è in fase gassosa; i solidi che non sublimano vengono vaporizzati inserendoli accanto al filamento di ionizzazione. Se lo strumento è collegato in uscita ad una colonna cromatografica, come è ormai prassi, il campione entra nello strumento al termine dell'eluizione o direttamente in fase gassosa o tramite un dispositivo di vaporizzazione immediatamente a valle della colonna.

2. Ionizzazione

- *Ionizzazione da impatto*

Il campione, gassoso o vaporizzato, transita in una apposita camera di ionizzazione in cui attraversa perpendicolarmente un flusso di elettroni generati da un filamento incandescente di tungsteno o di renio. L'impatto degli elettroni con le molecole dell'analita produce una miscela di ioni positivi che iniziano ad essere accelerati verso la camera di separazione da un campo elettrico opportunamente tarato. Modulando l'energia del flusso degli elettroni è possibile modificare la composizione della miscela di ioni prodotta dall'impatto:

- fino a circa 14 eV l'energia degli elettroni è sufficiente per ionizzare la molecola senza provocarne un'ulteriore decomposizione, questo consente di determinare con migliore precisione il peso molecolare;
- con energie superiori, fino a 80 eV, lo ione molecolare subisce frammentazione secondo meccanismi legati alla sua struttura chimica, lo spettro dei frammenti prodotti aiuta a ricavare la struttura della molecola.

Questa tecnica di ionizzazione è la più diffusa in quanto adatta alla maggior parte delle applicazioni.

- *Ionizzazione di campo*

Più adatta a prodotti poco volatili, consiste nel porre il campione su un anodo di metallo o di grafite che viene sottoposto ad un intensissimo campo elettrico (10^8 V/cm). Dalle molecole poste sull'anodo viene estratto un elettrone, lo ione molecolare formatosi si allontana in direzione di una fessura di uscita che funge da catodo. In alternativa al campo elettrico, la

ionizzazione è ottenibile anche con un raggio laser focalizzato sul campione (*matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI*).

- *Ionizzazione chimica*

Consiste nello ionizzare per impatto elettronico una certa quantità di metano; le molecole ionizzate vanno poi ad urtare le molecole del campione, ionizzandole a loro volta o per sottrazione di un elettrone o per cessione di uno ione H^+ , specialmente se l'analita contiene atomi "basici" come nel caso delle ammine o degli eteri. Come la tecnica precedente, è considerata una modalità *soft* di ionizzazione che produce miscele ricche di molecole ionizzate integre.

- *Ionizzazione al plasma*

Gli ioni vengono prodotti introducendo il campione vaporizzato in una "torcia" di plasma a induzione, generalmente prodotto con argon ad elevata purezza. Questo tipo di ionizzazione, insieme ad un analizzatore ad elevata sensibilità, è quella che offre oggi le migliori prestazioni in termini di sensibilità dello strumento; è possibile rilevare elementi in concentrazioni fino a poche parti per miliardo (ppb).

3. *Separazione degli ioni*

Qualunque sia il metodo impiegato per ionizzare il campione, il flusso di ioni prodotto entra nell'analizzatore, cioè in un dispositivo capace di separare gli ioni in funzione del loro rapporto massa/carica (m/z), come un monocromatore separa le diverse lunghezze d'onda in spettrofotometria.

4. *Rivelatori*

Si tratta generalmente di *dinodi*, cioè moltiplicatori elettronici capaci di amplificare la debolissima corrente prodotta dagli ioni che hanno superato l'analizzatore. I segnali ottenuti in questo modo vengono poi trasmessi ad un calcolatore dotato di software in grado di fornire l'abbondanza di ogni ione in funzione della sua massa, cioè lo spettro di massa finale. L'uso dei calcolatori permette anche la gestione automatica dei parametri dello strumento in relazione alle librerie di spettri, in modo da automatizzare l'identificazione dei composti in base al loro spettro ed alle condizioni operative in cui è stata condotta l'analisi.

Cenni sull'interpretazione di uno spettro

Picco genitore

Nelle applicazioni di routine, gli spettri vengono rappresentati come istogrammi che riportano l'abbondanza di ogni ione in funzione della sua massa, ipotizzando ragionevolmente che tutti gli ioni prodotti dall'analisi abbiano carica singola. Le abbondanze vengono riportate come rapporto rispetto al *picco base*, che è il picco più abbondante osservato nello spettro. Tale normalizzazione permette di avere spettri che sono funzione solamente dell'analita e delle condizioni di analisi. Il picco base non sempre coincide con il *picco genitore*, che è invece il picco che corrisponde alla molecola ionizzata e che consente di stabilire quindi il peso molecolare dell'analita. In genere, più uno ione molecolare è stabilizzato (per effetto induttivo o per risonanza), maggiore è la sua probabilità di giungere intatto al rivelatore, maggiore quindi sarà la sua abbondanza. Dall'abbondanza del picco genitore è possibile già ipotizzare a quale classe di composti appartenga l'analita. Nel caso della ionizzazione da impatto a medie energie si ha:

- dallo 0 al 10% circa: alcani lineari, alogenuri alchilici, esteri, alcoli, acidi carbossilici;
- dal 10% al 50% circa: alcheni, polieni coniugati, aldeidi, chetoni, eteri;
- dal 50% circa al 100%: composti aromatici, cicloalcani, mercaptani;

Qualora si desideri aumentare l'abbondanza del picco genitore, occorre o ridurre l'energia impiegata nella ionizzazione da impatto o ricorrere a tecniche di ionizzazione più soft quali la ionizzazione chimica o di campo.

Effetti isotopici

Il numero di picchi osservati in uno spettro di massa è sempre maggiore di quello dei frammenti prodotti dall'analisi, questo perché ogni picco è accompagnato da *picchi satellite*, prodotti da ioni contenenti isotopi minoritari dei vari elementi. Dato che i rapporti medi tra le diverse quantità di isotopi di uno stesso elemento in natura sono noti e sostanzialmente costanti, dall'abbondanza dei *picchi satellite* è possibile ricavare informazioni che consentono di ipotizzare la formula bruta dell'analita.

Un esempio particolarmente chiaro di questo effetto riguarda il cloro ed il bromo, la cui presenza nello spettro è immediatamente evidente:

- Il cloro è presente in natura con due isotopi ^{35}Cl , 75% circa, e ^{37}Cl , 25% circa. Questo fa sì che gli ioni contenenti un atomo di cloro producano due picchi, uno a peso molecolare M ed uno a peso molecolare $M+2$ in rapporto 3:1.

- Il bromo è presente in natura con due isotopi ^{79}Br , 51% circa, e ^{81}Br , 49% circa. Questo fa sì che gli ioni contenenti un atomo di bromo producano due picchi, uno a peso molecolare M ed uno a peso molecolare $M+2$ in rapporto circa 1:1.

Un effetto meno marcato è prodotto anche dal carbonio, dato che ^{13}C ha un'abbondanza in natura dell'1% circa. Esistono in letteratura tabelle (le *tabelle di Beynon*) che mettono in correlazione le distribuzioni dei *picchi satellite* con la formula bruta di un composto; tali funzioni sono ormai integrate nei software di analisi ed interpretazione degli spettri di massa.

Frammentazioni

Abbiamo visto che il *picco genitore* è quello prodotto dalla molecola dell'analita ionizzato; avendo perso un elettrone, la molecola è diventata un radicale-ione che, instabile, si può decomporre in frammenti che sono radicali e ioni. I primi, essendo neutri, non giungono al rivelatore, ma la loro massa può essere dedotta per differenza tra il peso molecolare del picco genitore e quello dei frammenti ionici. Gli ioni sono anch'essi stabilizzati per effetto induttivo e per risonanza, pertanto la presenza nello spettro di ioni di pesi molecolari caratteristici è rivelatrice della presenza di alcuni gruppi nella molecola.

6.5.4. Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa

Sintetizzando quanto sopraesposto, il principale metodo usato per valutare i biomarkers è quello della GC/MS computerizzata (McFadden, 1973; Watson, 1997). Un tipico sistema GC/MS compie sei funzioni, indicate nella figura 6.13 come segue:

1. separazione dei componenti tramite gas cromatografia;
2. trasferimento dei componenti separati nella camera ionizzante dello spettrometro di massa;
3. ionizzazione;
4. analisi di massa;
5. rivelazione degli ioni tramite moltiplicatore elettronico;
6. acquisizione, trattamento e visualizzazione dei dati tramite computer;

La GC/MS può essere usata per rilevare e identificare i biomarker usando il tempo di ritenzione gas cromatografico, i pattern di eluizione e i relativi pattern di frammentazione spettrale di massa caratteristici delle loro strutture.

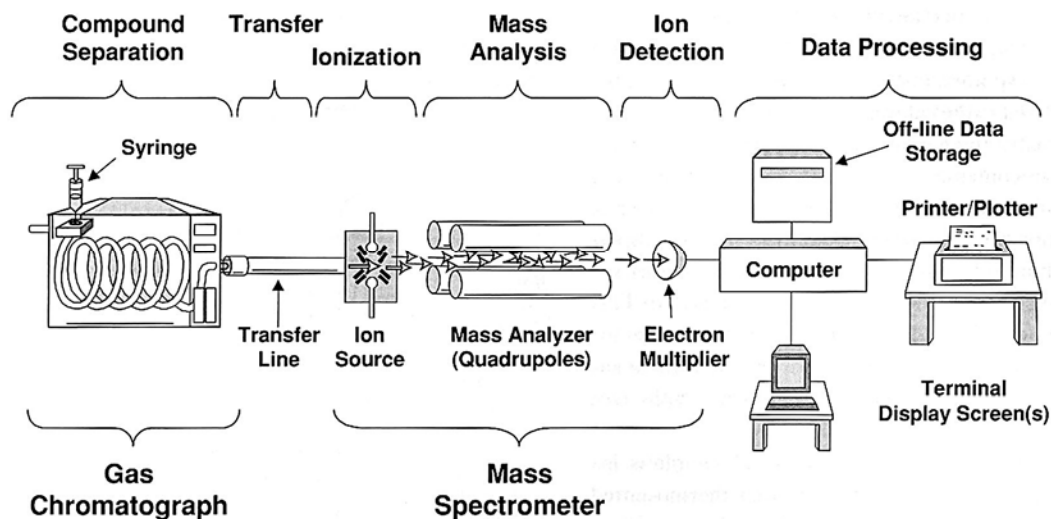


Fig. 6.13. Schema delle principali fasi operative nella GC/MS (da Peters et al., 2005).

Tale analisi è in generale applicata su una precisa frazione di oli, per esempio alla frazione iso-ciclo degli idrocarburi saturi. All'uscita della colonna cromatografica, il FID è sostituito dallo spettrometro di massa. Un fascio di elettroni bombarda le molecole, gli ioni e i frammenti. Questa ionizzazione produce dei picchi a corrente ionica di intensità proporzionale alla concentrazione di ogni specie presente nella miscela. La registrazione di questi picchi nel tempo fornisce un cromatogramma gassoso (corrente ionica totale o TIC) equivalente a quella che si ottiene con un FID (Fig. 6.14). I diversi frammenti vengono deviati nel campo magnetico dello spettrometro in funzione della loro massa, i frammenti più pesanti saranno quelli meno deviati. L'analisi dello spettro di frammentazione (o spettro di massa) dà indicazioni sulla struttura delle molecole. Ad ogni tempo di ritenzione del cromatogramma corrisponde uno spettro di massa che è registrato sul sistema di stoccaggio informatico dello strumento. L'ulteriore trattamento dei dati permette di accedere a due tipi di informazioni. Sapendo che alcune specie molecolari forniscono dei frammentogrammi caratteristici (come i frammenti di massa m/z 191 per la famiglia degli opani), è possibile ottenere selettivamente il cromatogramma di una famiglia particolare (frammentogramma di massa x) e di studiarne così la ripartizione dei differenti termini o isomeri. È anche possibile determinare, grazie allo spettro di massa ottenuto, la struttura di una molecola corrispondente ad un picco del cromatogramma, o del frammentogramma (Fig. 6.15). Nella figura 6.14 è riportato un esempio di analisi in GC/MS riferita alla frazione neutra N1 del campione TR6. Ottenuto il cromatogramma gassoso (corrente ionica totale) si ottengono i cromatogrammi delle varie famiglie molecolari ad esso appartenenti conoscendone i vari ioni molecolari (m/z 57 + 71 + 85

+ 99 + 113 per gli alcani; m/z 191 per gli opani; m/z 213 + 215 + 231 per gli sterani). Analizzando gli spettri di massa dei picchi di ciascuna famiglia si identificano successivamente i vari componenti ad essa appartenenti. Come esempio, è riportato in figura 6.15 l'identificazione del componente *17 α , 21 β -hopane* eluito nel cromatogramma m/z 191 a 39,8 minuti (Fig. 6.14).

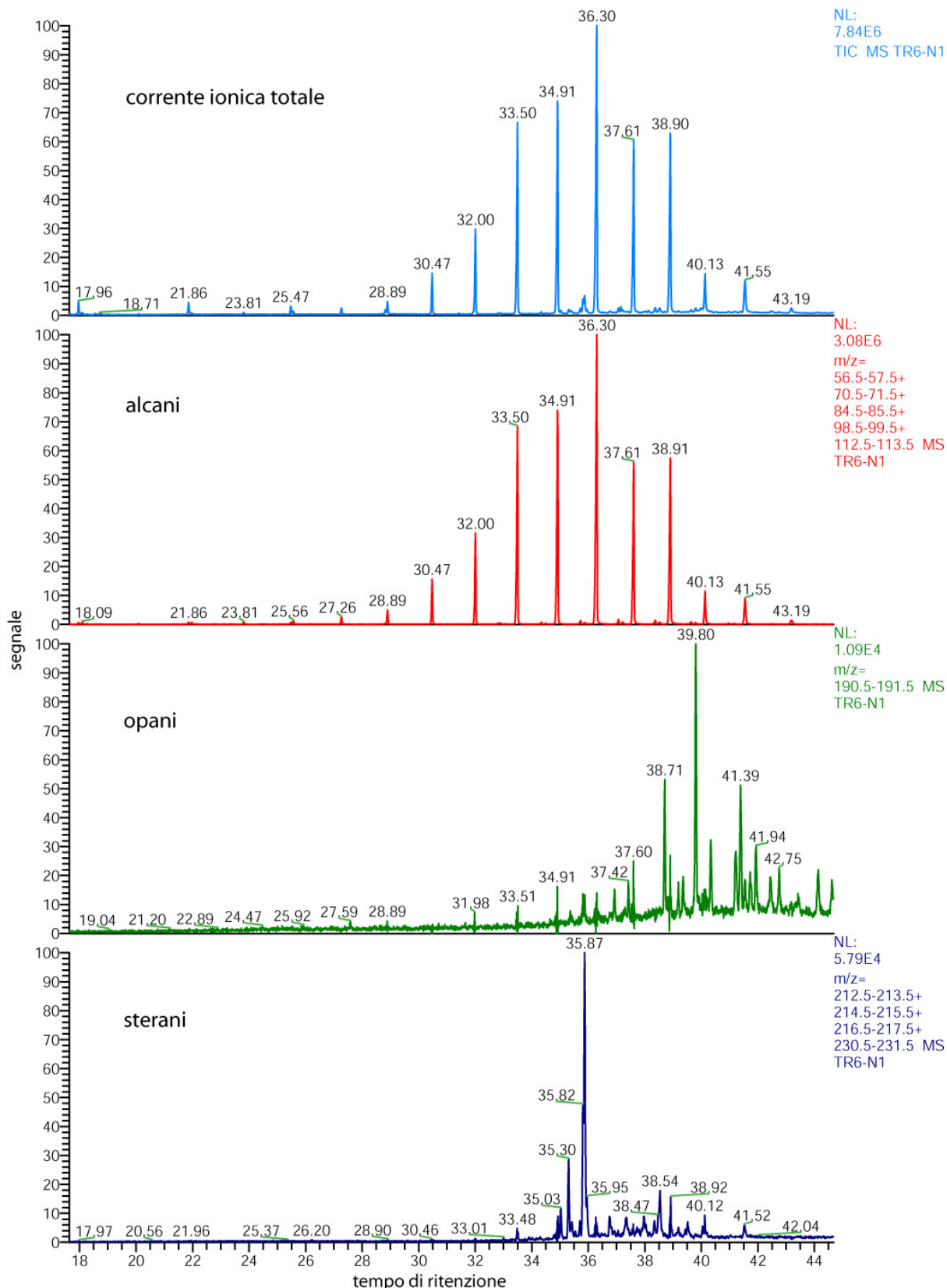


Fig. 6.14. Analisi in GC/MS della frazione neutra N1 (campione TR6). Sono illustrati il cromatogramma gassoso totale (corrente ionica totale) e i cromatogrammi caratteristici delle varie specie molecolari ad esso appartenenti. I cromatogrammi delle varie famiglie molecolari sono stati ottenuti con i relativi ioni molecolari (m/z 57 + 71 + 85 + 99 + 113 per gli alcani; m/z 191 per gli opani; m/z 213 + 215 + 231 per gli sterani).

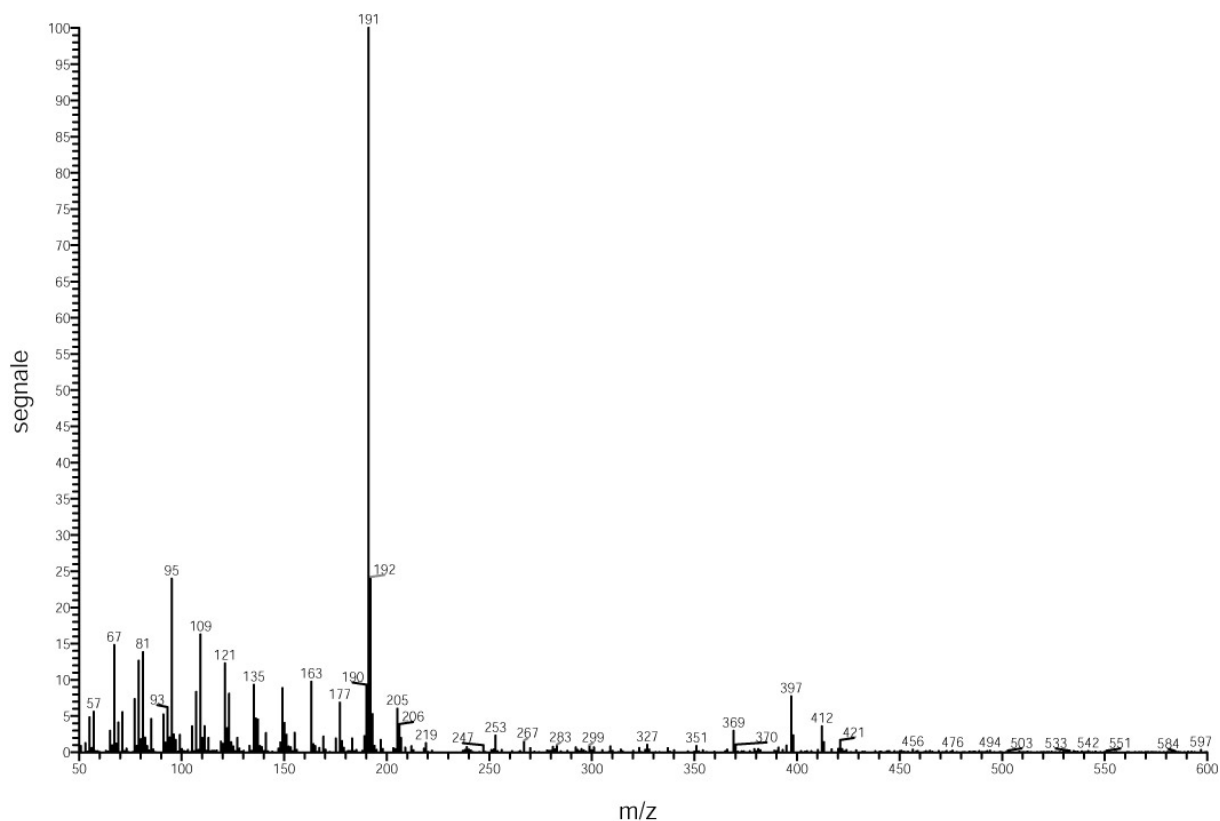


Fig. 6.15. Spettro di massa del componente eluito nella frazione degli opani a 39,8 minuti (vedi fig 6.13). Lo spettro permette di identificare tale componente come *17 α , 21 β -hopane*.

6.6. La petrografia organica

La petrografia organica potrebbe essere definita come la disciplina che studia il modo con cui la materia organica, componente comune delle rocce sedimentarie, contribuisce alla loro composizione chimica e strutturale, così come alla loro evoluzione. Una definizione più pragmatica della petrografia organica e certamente più conforme all'eterogeneità del contenuto organico delle rocce stesse, recita “la petrografia organica consiste nello studio dell'origine e dell'evoluzione dei componenti organici delle rocce”.

Una parte dell'eterogeneità della materia organica sedimentaria si evidenzia a scala microscopica. È dunque il microscopio ottico che costituisce lo strumento base della petrografia organica. Questo permette la visualizzazione delle microstrutture e la descrizione morfologica dei componenti.

La caratterizzazione delle proprietà fisiche e chimiche dei componenti petrografici esige delle tecniche di investigazione sofisticata ed un linguaggio appropriato.

Stopes nel 1935 conia il termine "*macerale*" come indicativo di frammenti riconoscibili di materia organica nei carboni. Egli lo considera corrispondente al termine "minerale" per il mondo inorganico.

I "*macerali*" sono delle unità organiche che hanno determinate proprietà ottiche e chimiche. Essi derivano da unità biologiche iniziali (per esempio i tessuti botanici, le spore o le cuticole) mediante i fenomeni di deposizione e di torbificazione in ambiente acquatico (da cui ne deriva l'origine latina "macerare") insieme a processi di diagenesi organica.

Lo sviluppo di tecniche che permettono la caratterizzazione più precisa dei "*macerali*" e non più soltanto la loro descrizione morfologica ne ha modificato il significato originario. Spackman (1958) pertanto ha proposto un nuovo significato per il termine "*macerale*":

«... macerals are organic substance, or optically homogeneous aggregates of organic substances, possessing distinctive physical and chemical properties, and occurring naturally in the sedimentary, metamorphic, and igneous materials of the earth.»

I lavori indirizzati alla descrizione delle proprietà fisiche e chimiche dei "*macerali*" sono basati essenzialmente su due metodi.

Il primo metodo consiste nel separare fisicamente i "*macerali*" dalla roccia. Si possono prelevare direttamente le particelle in questione tramite operazioni di "picking", quando la scelta visuale e le manipolazioni sono possibili (Dormans et al., 1957; Murchison, 1966; Winans et al., 1984), o si possono effettuare separazioni densimetriche o per flottazione per ottenere dei concentrati molto puri (Kinghorn & Rahman, 1980; Dyrkacz et al., 1984). Numerosi autori hanno utilizzato i concentrati per caratterizzare i "*macerali*" applicando mezzi analitici della chimica o della geochimica. Tra questi possiamo citare l'analisi elementare (Dormans et al., 1957; Tschamler & Di Ruiter, 1966), la spettrometria ad infrarossi (Murchison, 1966; Dyrkacz et al., 1984; Kuehn et al., 1984), la risonanza magnetica nucleare del carbonio ^{13}C (Pugmire et al., 1982), la risonanza paramagnetica elettronica (Silbernagel et al., 1984) ed infine l'analisi quantitativa e/o qualitativa (Cromatografia Gassosa e Spettrometria di Massa) degli effluenti di pirolisi (Larter & Douglas, 1979).

Il secondo metodo consiste nel caratterizzare *in situ* i "*macerali*" tramite strumenti analitici come le microsonde. Tra questi strumenti analitici puntuali molto utilizzato è il misuratore del potere riflettente (Hoffmann & Jenkner, 1932). La riflettometria si rivela insufficiente però quando allo studio classico della determinazione diagenetica si aggiunge lo studio della trasformazione termica dei "*macerali*".

6.6.1. Gli scopi della petrografia organica

La petrografia organica ha 3 tre obiettivi principali:

1. la descrizione dell'insieme dei componenti microscopici della materia organica sedimentaria (*macerali*);
2. l'evoluzione diagenetica dei "*macerali*", cioè la determinazione dell'effetto termico subito ed il grado di maturazione;
3. la caratterizzazione e l'evoluzione fisico-chimica dei componenti.

6.6.2. Metodi di osservazione

La petrografia organica è basata sull'osservazione microscopica sia in luce incidente che in luce trasmessa. L'osservazione in *luce incidente* si usa su sezioni lucide. È ereditata storicamente dalla petrografia dei carboni. Può essere utilizzata sia un'illuminazione in luce "normale" o "naturale", che permette la visualizzazione dei componenti per contrasto di riflettanza, sia un'illuminazione con un fascio blu o UV. In quest'ultimo caso, il fascio incidente provoca un'eccitazione elettronica della materia organica ed un insieme di filtri permette di osservare solo la fluorescenza.

Le sezioni lucide possono essere preparate a partire dalla roccia grezza, dalla materia organica totale, dal kerogene, o dai concentrati densimetrici. Questi ultimi consistono in una frazione del miscuglio organico isolato dalla roccia tramite l'utilizzo di liquidi densi. Essi non rappresentano mai la totalità del miscuglio organico perché la frazione intimamente legata alla matrice minerale non può essere separata con questo metodo.

Il tipo di sezioni lucide dipende dalla natura del campione e dallo scopo analitico. I concentrati densimetrici sono adatti allo studio della diagenesi tramite metodi microfotometrici selettivi. Gli studi a scopo sedimentologico necessitano dell'utilizzo di rocce grezze o della materia organica totale a secondo dei casi. Nella petrografia dei serbatoi petroliferi o nello studio petrografico dei fenomeni di migrazione degli idrocarburi è necessario che il lavoro sia sviluppato esclusivamente su roccia naturale.

L'osservazione in *luce trasmessa* è utilizzata su preparati palinologici (palinofacies) o sulle classiche sezioni sottili. I preparati palinologici (palinofacies) consistono nel porre il residuo palinologico tra vetrino e coprioggetto. Il residuo è ottenuto ha partire dalle tecniche messe a punto dai palinologi, il cui scopo iniziale era quello di isolare le spore ed i pollini per determinarli a scopo stratigrafico. Si tratta di una tecnica relativamente simile a quello permette l'ottenimento del carbonio organico totale (TOC) o dei kerogeni (le differenze

tecniche riguardano soprattutto le quantità). Di conseguenza, il residuo palinologico può essere considerato, in prima approssimazione, come un kerogene o un TOC a secondo che venga eseguita un'estrazione tramite solventi o no.

6.6.3. Descrizione del miscuglio organico

Luce incidente

In luce incidente, la descrizione del miscuglio organico è basata sulla classificazione dei “*macerali*” effettuata con la petrografia dei carboni (sistema Stopes-Heerlen).

La distinzione tra i diversi gruppi di “*macerali*” è essenzialmente basata su criteri morfologici o cromatici, che variano in funzione del tipo di particella o del grado di diagenesi. Le **huminiti** (nelle ligniti) e le **vitriti** (nei carboni) sono dei gel (solidi colloidali) i cui principali precursori sono tessuti vegetali e quindi rappresentano i componenti umici continentali. Si formano in condizioni anaerobiche, presentano una riflettanza intermedia tra le inertiti e le liptiti. Con l'aumentare dello stress termico (maturazione) la riflettanza aumenta linearmente mentre la fluorescenza diminuisce linearmente. La nomenclatura utilizzata indica le differenze nel grado di gelificazione (riempimenti delle membrane cellulari), nella preservazione delle strutture e nella frammentazione sedimentaria delle particelle.

Le **liptiti** (nelle ligniti) e le **exiti** (nei carboni) sono i residui delle parti più resistenti degli organismi, hanno composizione principalmente lipidica. Si tratta di spore e pollini, ma anche di cuticole, di alghe, così come di diversi tipi di secrezioni (resine, secrezioni fogliari). Danno origine ad idrocarburi per alterazione termica. Emettono fluorescenza sotto eccitazione UV. Come le vitriti, aumentano la riflettanza e diminuiscono la fluorescenza con la maturazione (polimerizzazione) a causa dello stress termico.

Le **inertiti** sono dei “*macerali*” che hanno subito dei fenomeni di alterazione pre- o sinsedimentaria (fusinizzazione). I loro precursori sono in maggioranza tessuti vegetali. Si formano in condizioni aerobiche per ossidazione della MO e presentano alta fluorescenza. Hanno riflettanza che resta costante con lo stress termico ed aumenta leggermente solo con l'ossidazione.

Il problema della classificazione secondo Stopes-Heerlen deriva dalla confusione dovuta alla mescolanza svariati termini: paleobotanici (telinite, sporinite, alginite); morfologici (densinite); sedimentologici (liptodetrinite, fusinite); chimici (resinite), industriali (inertinite); diagenetici (exsudatinite).

Esistono altri tentativi di classificazione della materia organica, come per esempio quella di Robert (1979) normalmente utilizzata nelle prospezioni petrolifere. Essa è basata sulla stima visuale dell'intensità e del colore di fluorescenza delle "matrici organo-minerali". Questo metodo dà in generale buone informazioni nell'evoluzione diagenetica.

È probabile che la classificazione petrografica nel futuro della materia organica evolva verso sistemi più specializzati, tuttavia attualmente il sistema Stopes-Heerlen costituisce il linguaggio comune dei petrografi organici ed è alla base della descrizione del contenuto organico osservato in luce incidente. Nel caso dei carboni, questa descrizione può essere completata da un'analisi quantitativa, chiamata analisi "macerale". Questa è fondata sulla valutazione statistica delle percentuali in volume di ogni *macerale*, con un conteggio di 500 o 1000 punti.

Luce trasmessa

La descrizione del contenuto organico in luce trasmessa viene effettuata soprattutto su residui palinologici. Con tali osservazioni può essere stabilito, in modo qualitativo (ed in modo quantitativo con conteggio per punti), il rapporto tra i detriti legnosi, di origine continentale detritica, e la materia organica sapropelítica, che si manifesta come flocculi amorfi. Quest'ultima è in generale autigena (plancton lacustre o marino), più idrogenata e generalmente è considerata come destrutturata dall'azione batterica.

Questa descrizione è stata chiamata "palinofacies" (Combaz, 1964). È molto utilizzata nelle prospezioni petrolifere, ma anche nei programmi di ricerca come l'ODP (Ocean Drilling Program).

Insieme a questa descrizione, gli specialisti di questa tecnica valutano anche il grado di maturità della materia organica per mezzo del grado di opacizzazione delle spore e dei pollini. In funzione all'opacità, comparata a tavole standard, essi attribuiscono al campione un valore compreso tra 1 e 5 chiamato Indice di Alterazione Termica o IAT (Correia, 1967; Staplin, 1969).

L'osservazione in luce trasmessa può anche essere effettuata sulle classiche sezioni sottili, in questo caso si tratta di descrivere il modo con cui i composti organici sono distribuiti nelle microfacies sedimentarie e non più la natura di essi.

6.7. Metodi per stabilire l'origine e la storia digenetica della materia organica.

L'analisi elementare del kerogene ha mostrato che gli elementi chimici C, H, O, S, N, (per ordine decrescente di abbondanza media), costituiscono il 99% della MO; mentre il P ma anche Fe, V, Ni rappresentano la parte restante. Le abbondanze relative di questi elementi "maggiori" sono caratteristici dell'origine della MO sedimentaria. Vengono così calcolati i rapporti atomici H/C, O/C e S/C a partire dalle analisi elementari di ogni kerogene per avere una stima dell'abbondanza di ogni elemento. I valori ottenuti di H/C e di O/C sono riportati in un diagramma, detto di van Krevelen (1961), in cui ad ogni coppia (H/C; O/C) viene associata una struttura chimica che fornisce informazioni sul grado di aromatizzazione del kerogene analizzato o sul suo carattere alifatico.

6.7.1. I grandi tipi di kerogene allo stadio precoce

Le analisi elementari hanno permesso di raggruppare i kerogeni in quattro tipi (I, II, III ed IV) che si distinguono per differenti rapporti atomici H/C ed O/C. Ad ogni tipo corrisponde una natura e/o un'origine particolare.

I campi di esistenza dei quattro tipi di kerogene sono illustrati nel diagramma di van Krevelen (1961) (Fig. 6.16).

- Il **tipo I** è caratterizzato da alti valori di H/C ($<1,5$) e da bassi valori di O/C ($>0,1$). Si tratta di kerogene contenente pochi composti aromatici e/o eteroaromatici (contiene N,S,O). Il "kerogene-tipo" di questa famiglia corrisponde ad un materiale molto alifatico di origine algale (derivante dalla specie *Botryococcus braunii*) o batterica, sedimentato in ambienti lacustri molto ristretti (caratterizzati da forte alcalinità e/o alta salinità). Esso può essere completamente destrutturato dall'azione batterica, o preservare la morfologia come nelle "bogheads" o nelle torbaniti (carbone d'alghe). Il processo di preservazione selettiva è all'origine di questi kerogeni.

- Il **tipo II** è caratterizzato da valori dei rapporti atomici H/C ed O/C intermedi tra il tipo I ed il tipo III. Questi kerogeni sono di origine marina, generati da materiale derivato da fitoplancton, da zooplancton e da batteri. La diversità delle particelle è in generale molto grande. In tale kerogene anche se si possono osservare resti ben preservati in funzione del loro chimismo iniziale (per esempio le *Tasmanacee*, le *Leiosfere*, ecc...), la maggior parte del detrito organico è spesso costituito da materia organica amorfa, verosimilmente derivante da

una biomassa planctonica autigena ed un bentos batterico. Questi sono i kerogeni che danno l'origine ai petroli grezzi e gas nel mondo.

- Il **tipo III** è caratterizzato da rapporti atomici H/C bassi (<1) e O/C ($>0,4$) molto alti. I kerogeni di questa famiglia provengono dall'accumulo di materiale generato da vegetali superiori. Sono costituiti essenzialmente da strutture aromatiche e si distinguono per le numerose funzioni ossigenate che contengono. Questi kerogeni sono i costituenti di numerosi carboni (ligniti, carboni ed antracite) e rocce madri di petrolio (es.: giacimenti indonesiani). Il tipo III può rappresentare anche la MO di tipo I o II molto degradata.

- Il **tipo IV** corrisponde a materiale organico continentale o marino caratterizzato da un rapporto H/C basso, associato a valori di O/C molto alti. Questa famiglia corrisponde a materiale rimaneggiato o molto ossidato. I kerogeni di questa famiglia non costituiscono giacimenti di interesse economico.

Il tipo I e III sono ben definiti sul piano petrografico e geochimico, meno nette sono le differenze tra i tipi II e III (facies marine con apporti continentali o viceversa, zone deltizie, zone lagunari ecc..). Esistono anche rari casi in cui i tipi II e III costituiscono il contenuto organico della roccia. Questi casi richiedono dei paleoambienti con molti nutrienti e sviluppo fitoplanctonico notevole, sufficientemente anossici per assicurare la preservazione del deposito organico. Condizioni simili si possono individuare attualmente nelle piane tidali.

In funzione chimismo queste differenti particelle, allo stadio precoce, hanno proprietà ottiche molto diverse. Le particelle idrogenate alifatiche (alghe ed exiniti) sono in generale molto fluorescenti. Al contrario le particelle molto aromatiche (vitriti ed inertiti) sono opache ed in generale non fluorescenti.

Numerosi kerogeni di rocce madri (Bacino di Parigi, Formazione Monterey in California, Vena del Gesso in Italia) o di carboni (Illinois, ligniti di Mequinenza in Spagna, torbe e carboni bituminosi della Nuova Zelanda), presentano valori in zolfo elevati, fino al 17% in peso, e sono caratterizzati da rapporti atomici S/C superiori a 0,04 e talvolta vicini di 0,1. In questo caso vengono definiti dei nuovi sottotipi di kerogeni a partire dai tipi classici I, II e III e cioè tipi I-S, II-S e III-S. Tali valori alti dei rapporti atomici vanno posti in relazione con il processo di preservazione della materia organica chiamato "sulfurizzazione". Le rocce madri di questo tipo sono particolarmente studiate, infatti, la presenza di S nei kerogeni è all'origine di una generazione precoce di petroli (a basse profondità di seppellimento).

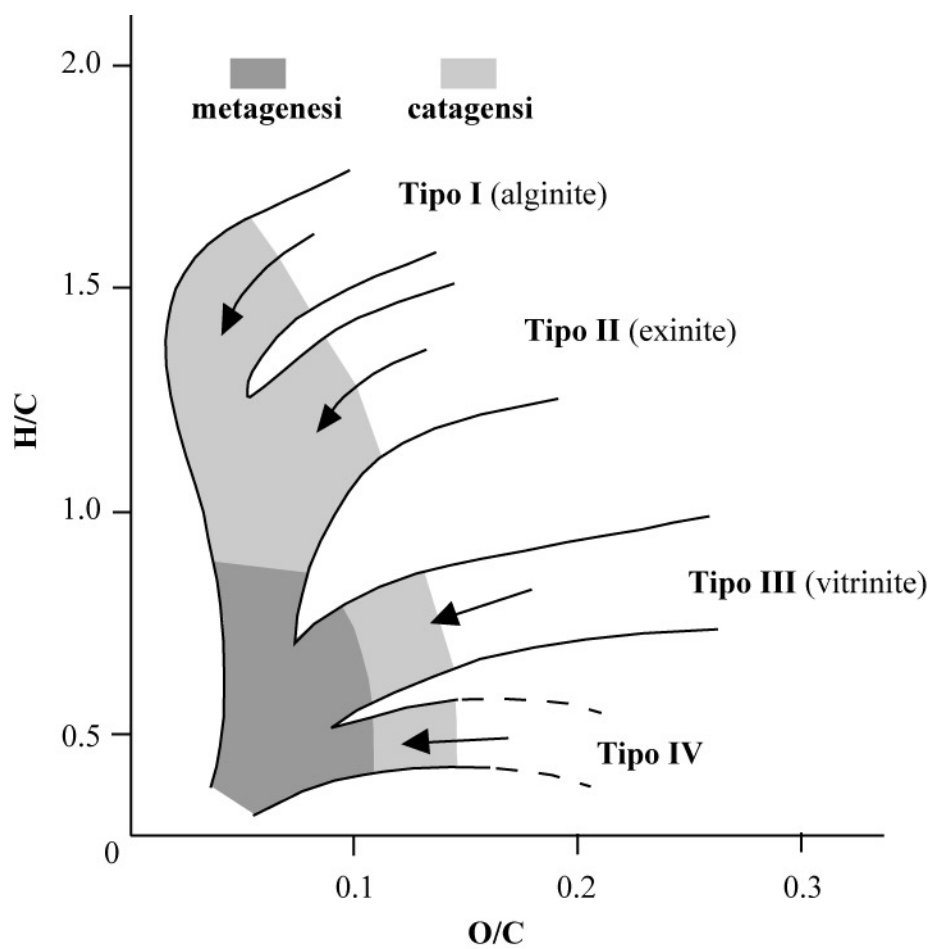


Fig. 6.16. Diagramma di van Krevelen. Le frecce indicano l'evoluzione termica dei diversi tipi di kerogene in funzione dei rapporti atomici idrogeno/carbonio (H/C) e ossigeno/carbonio (O/C).

6.7.2. I meccanismi della diagenesi organica

Capire i meccanismi della diagenesi organica è di fondamentale importanza in quanto da essi si può risalire al grado di maturità della materia organica. Essa inoltre permette di stabilire il grado di affidabilità dei dati ottenuti tramite le varie tecniche analitiche.

Schema generale dell'evoluzione diagenetica della materia organica

I rapporti atomici H/C ed O/C sono caratteristici anche dello stadio di maturità termica raggiunto dalla MO sedimentaria. I kerogeni delle differenti famiglie una volta seppelliti possono subire un'evoluzione (maturazione) controllata dalla temperatura e dal tempo (Fig. 6.16). Questa evoluzione corrisponde ad una modifica delle strutture chimiche ed alla generazione di olio e di gas (Fig. 6.17). Gli stadi di maturazione possono essere illustrati, eccetto che per il tipo IV (sterile), nel diagramma di van Krevelen (1961) (Fig. 6.16) perché i rapporti atomici H/C ed O/C tendono ad evolvere durante la storia geologica del sedimento.

Tre linee evolutive delle coppie (H/C; O/C) convergono verso un polo carbonioso puro, la grafite, ma per tutte possono essere individuati tre stadi:

- **Diagenesi:** il rapporto O/C diminuisce molto (perdite delle funzioni ossigenate), vengono generati CO₂ e H₂O.

- **Catagenesi:** segue la diagenesi, il rapporto H/C diminuisce fortemente mentre il rapporto O/C resta approssimativamente costante. Perdite di CH₄, produzione di olio e quindi lo stadio terminale con produzione di gas: 75% pds in HC per il tipo I, 50% pds per il tipo II ed il 30% pds per il tipo III.

- **Metagenesi:** il rapporto H/C diminuisce durante questo ultimo stadio di maturazione a causa di una riorganizzazione strutturale del residuo (verso strutture poliaromatiche come l'antracite) e dell'eliminazione del metano. La fase estrema di questa evoluzione è la grafitizzazione (liberazione di CH₄) sotto forma di gas secco.

La figura 6.17 illustra i meccanismi e i percorsi di trasformazione della materia organica nel corso dell'evoluzione termica.

I biomarkers contenuti nei bitumi, direttamente ereditati dalle molecole biologiche iniziali, scompaiono nel corso della catagenesi. Nel corso di questo stadio aumenta la proporzione relativa di bitumi "termici", nei quali i caratteri biologici non sono più percettibili. La frazione NSO dei bitumi diminuisce alla fine della catagenesi. Come per i kerogeni, gli eteroatomi danno vita anche alla formazione di gas carbonico ed acqua. Oltre questo stadio nella materia organica si distingue solo una piccola componente formata di eteroatomi, con legami molto stabili (per esempio ponti eteri).

L'evoluzione diagenetica consiste inizialmente in una degradazione, principalmente di origine batterica, dei biopolimeri iniziali. In seguito questi si ricondensano per formare geopolimeri insolubili che sono alla base della formazione del kerogene. Con la subsidenza e la temperatura, il kerogene subisce ulteriore evoluzione chimica. In una prima fase perde una grande parte del suo contenuto in eteroatomi, generalmente liberando gas carbonico, acqua, azoto ecc.. In una seconda fase avvengono delle reazioni di piroscissione termica che producono fasi fluide, oli e gas, essenzialmente composti da strutture idrocarboniose, e residui carboniosi in cui cresce l'aromaticità.

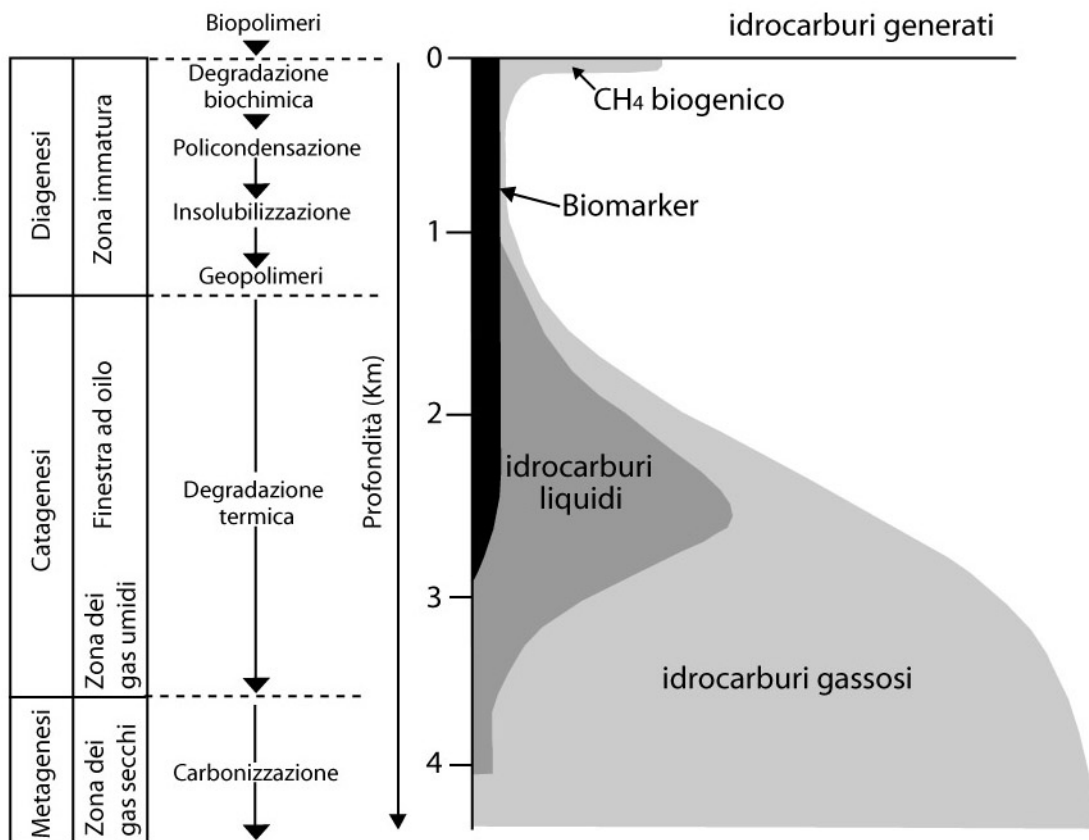


Fig. 6.17. Schema generale dell'evoluzione della materia organica .

Nello stadio finale dell'evoluzione, il kerogene subirà soltanto una riorganizzazione mineralogica delle microstrutture, che tenderanno verso l'organizzazione cristallina della grafite, senza mai raggiungerla (eccetto che in alcuni rari casi di metamorfismo di contatto).

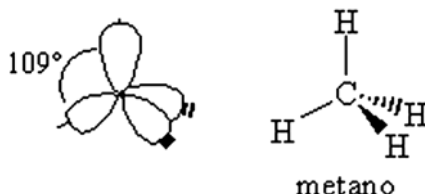
Capitolo 7

7.1. Composto organico

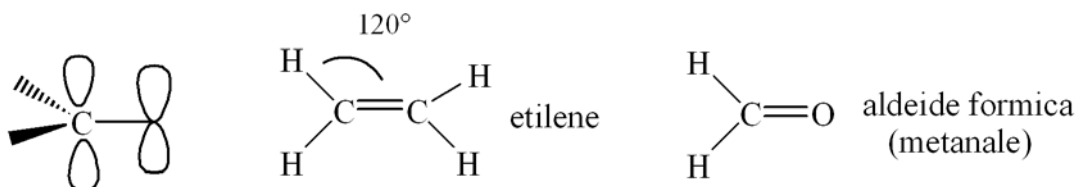
Viene definito “composto organico” qualsiasi composto del carbonio con un numero di ossidazione inferiore a +4. Sono pertanto esclusi l'anidride carbonica, l'acido carbonico ed i suoi sali, ovvero i bicarbonati e i carbonati. Il monossido di carbonio nonostante abbia un carbonio con numero di ossidazione minore è considerato un composto inorganico.

L'atomo di Carbonio può avere:

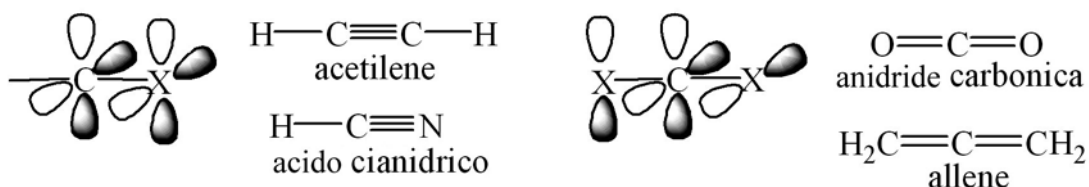
1. numero di coordinazione 4 (tetraedrica): forma 4 orbitali ibridi (sp^3)¹, con i quali forma 4 legami σ orientati verso i vertici di un tetraedro (angoli di 109°)



2. numero di coordinazione 3 (planare): forma 3 orbitali ibridi (sp^2)¹, con i quali forma 3 legami σ giacenti su un piano (angoli di 120°); rimane un orbitale p_z perpendicolare al piano dei 3 legami σ , con il quale forma un legame π .



3. numero di coordinazione 2 (lineare): forma 2 orbitali ibridi (sp)¹, con i quali forma 2 legami σ lineari (angolo di 180°); rimangono due orbitali, p_z e p_y , perpendicolari tra loro, con i quali forma due legami π .



7.2. Chimica organica

La chimica organica si occupa delle caratteristiche chimiche e fisiche delle molecole organiche. L'aggettivo "organico" ha origini storiche; anticamente si pensava infatti che le sostanze estratte da tessuti provenienti da organismi viventi, vegetali o animali, possedessero proprietà peculiari derivanti proprio dalla loro origine "organica" e che quindi non potessero essere sintetizzate o che i loro equivalenti sintetici fossero diversi per la mancanza di queste particolari proprietà. La sintesi in laboratorio dell'urea e la constatazione che l'urea sintetica ha le medesime proprietà chimico-fisiche di quella estratta dall'urina fecero cadere questo assunto e portarono alla definizione di "composto organico" attualmente in uso (Fig. 7.1).

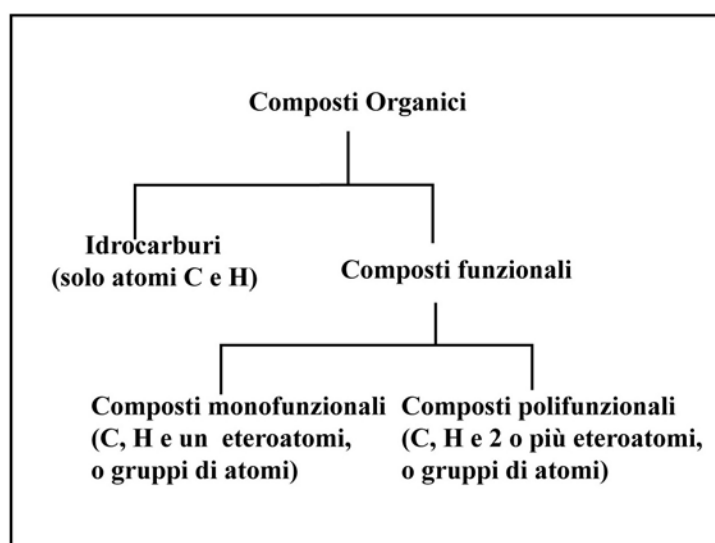


Fig. 7.1. Classificazione dei principali gruppi di composti organici.

In generale i composti organici sono costituiti da atomi di carbonio e idrogeno legati a qualche eteroatomo che può essere: ossigeno, azoto, zolfo, fosforo, silicio. In questi composti si trovano dei gruppi ricorrenti di atomi e legami che conferiscono alla molecola proprietà e reattività tipiche. Tali gruppi vengono detti gruppi funzionali, ed i composti sono suddivisi in classi a seconda del gruppo o dei gruppi funzionali. Questo tipo di classificazione prende il nome di sistematica organica.

7.3. Le macromolecole

Una macromolecola è una molecola di dimensioni molto grandi e di peso molecolare molto elevato. Le macromolecole sono comuni nei sistemi viventi ma comprendono anche i polimeri sintetici e artificiali.

Le macromolecole polimeriche sono tipicamente formate dall'unione di molecole più piccole, uguali o simili tra loro, ripetute molte volte (solitamente da 100 a oltre 1000) e possono essere lineari, ramificate o reticolate.

Le macromolecole naturali più importanti sono:

1. i polisaccaridi che appartengono ai glucidi;
2. le proteine che appartengono ai protidi;
3. il DNA e gli RNA che costituiscono gli acidi nucleici;
4. i lipidi complessi.

I polimeri sintetici comprendono le materie plastiche, le gomme sintetiche e le fibre tessili, ed hanno un vastissimo campo di applicazioni tecnologiche. I polimeri inorganici più importanti sono a base di silicio.

7.3.1. Le macromolecole biologiche

Tutti i viventi sono costituiti dalle stesse sostanze elementari. Esaminando la composizione della sostanza secca di un qualsiasi organismo troviamo che quattro elementi formano più del 90% del totale. Questi quattro elementi sono il carbonio, l'ossigeno, l'azoto e l'idrogeno. Quindi la loro importanza è già chiara; ma anche gli elementi che formano la parte restante hanno un ruolo determinante per i viventi. Il ferro, per esempio, è presente in percentuali ridottissime rispetto alle quattro sostanze citate prima, ma la sua carenza negli organismi animali ha delle conseguenze addirittura mortali, essendo il responsabile del trasposto dell'ossigeno nei tessuti. Stesso discorso vale per il magnesio nel regno vegetale: senza questo elemento la fotosintesi non sarebbe possibile.

Tra le quattro sostanze che abbiamo citato il ruolo primario spetta al carbonio, un atomo dalle proprietà strabilianti: possiede quattro elettroni nel livello energetico più esterno e tende a formare quattro legami covalenti con altri atomi, in genere idrogeno o ossigeno. Dall'unione con questi elementi si formano alcune molecole molto importanti: gli *idrocarburi*. Queste molecole sono composte da catene o anelli di atomi di carbonio, con i legami rimanenti occupati da atomi di idrogeno.

La più semplice molecola di idrocarburo è il metano, con formula CH_4 . In questa molecola l'atomo di carbonio è legato a quattro atomi di idrogeno, realizzando con ognuno di questi un legame covalente. La forma geometrica che assume la molecola è di tipo tetraedrico, con il carbonio al centro (Fig. 7.2).

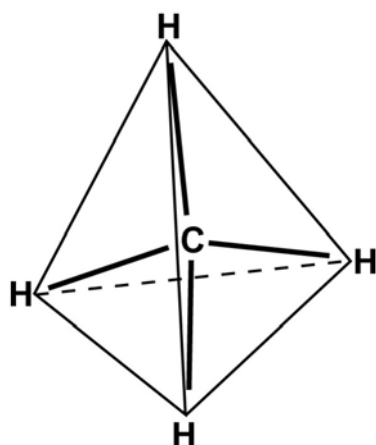


Fig. 7.2. Molecola tetraedrica di metano

Con due atomi di carbonio la molecola si allunga; si forma un legame covalente tra questi due atomi e i rimanenti legami si formano con l'idrogeno: si forma l'etano. Con tre atomi il discorso è identico... si nota quindi come la sequenza di composti è infinita.

Esistono poi numerose varianti in quanto gli atomi di idrogeno possono essere sostituiti da gruppi funzionali diversi che fanno assumere alle molecole caratteristiche chimiche e fisiche diverse.

Da queste strutture carboniose lineari, semplici, ramificate o ad anello si formano delle grosse molecole che si ritrovano in tutti i viventi: le *macromolecole biologiche*.

Le macromolecole biologiche vengono divise in quattro gruppi:

- Glucidi
- Lipidi
- Protidi
- Acidi nucleici

Una proprietà delle macromolecole biologiche è quella di essere "componibili": sono cioè strutturate in unità di base che possono legarsi fra loro per formare molecole ancora più voluminose.

Le unità di base vengono chiamate monomeri, mentre quelle che si formano dalla loro unione polimeri. La reazione chimica che unisce due monomeri è detta condensazione; durante questo processo si ha la liberazione di una molecola d'acqua. La reazione chimica che divide i polimeri prende il nome di idrolisi, e per avvenire ha bisogno della presenza di una molecola d'acqua.

Idrocarburi

Rappresentano un gruppo di composti organici binari formati esclusivamente da atomi di carbonio C e di idrogeno H, classificati in diverse serie (dette omologhe), in base alla forma della molecola e al tipo di legame tra gli atomi di carbonio. Gli atomi di carbonio sono uniti tra loro in catene aperte (lineari o ramificate) oppure chiuse ad anello o cicliche; inoltre, i legami tra gli atomi di carbonio possono essere semplici (in tal caso l'idrocarburo è detto saturo), oppure doppi o tripli (idrocarburo insaturo); un caso particolare è quello in cui 6 atomi di carbonio formano un anello in cui sono presenti tre doppi legami dislocati lungo l'intera molecola: si tratta della molecola del benzene, dalle caratteristiche chimiche peculiari, tanto che una prima grande distinzione tra gli idrocarburi è tra quelli che non contengono anelli benzenici (idrocarburi alifatici) e quelli derivati dal benzene (idrocarburi aromatici).

Gli idrocarburi alifatici (dal greco "*aleifar*" = olio, grasso) sono suddivisi in due grandi gruppi: il primo gruppo è quello degli idrocarburi a catena aperta (o aciclici), che possono essere saturi (alcani o paraffine), insaturi (alcheni od olefine e alchini) o a doppi legami alternati o coniugati (dieni); il secondo gruppo è quello degli idrocarburi a catena chiusa (o aliciclici), saturi (cicloalcani) o insaturi (cicloalcheni) (Fig. 7.3). Gli alcani contengono esclusivamente legami di tipo σ e sono caratterizzati da una certa inerzia chimica. Il termine alternativo di paraffine (dal latino "*parum affinis*") deriva appunto dal fatto che questi composti hanno scarsa tendenza a reagire, perfino con acidi e basi forti. Quando reagiscono danno principalmente reazioni di sostituzione. Gli alcheni e alchini sono invece idrocarburi insaturi, in quanto contengono legami multipli: un doppio legame gli alcheni, un triplo legame gli alchini. Le loro reazioni caratteristiche sono reazioni di addizione, che tendono a portare la molecola nella condizione satura, con ibridazione sp^3 .

Gli idrocarburi aromatici (o areni) si distinguono a seconda che contengano un solo anello benzenico (monociclici o mononucleari) o risultino dalla fusione di più anelli (policiclici o polinucleari) (Fig. 7.3).

Gli idrocarburi sono composti fondamentali della chimica organica, in quanto da essi derivano formalmente, per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi funzionali, le varie classi di composti (per es., alcoli, aldeidi, ammine, acidi carbossilici ecc.).

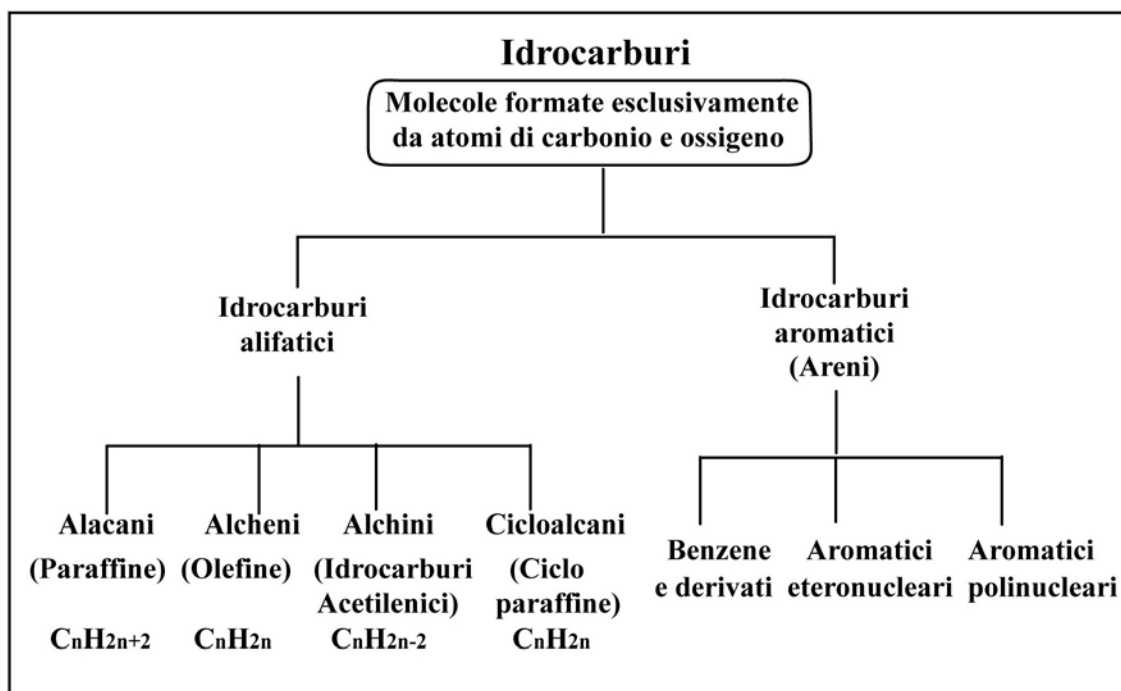


Fig. 7.3. Suddivisione degli idrocarburi

I gruppi funzionali

Per gruppo funzionale si intende quel gruppo di atomi che determina le proprietà chimico-fisiche e la reattività di un composto. I composti che contengono lo stesso gruppo funzionale, hanno caratteristiche molto simili fra loro, tanto da costituire una classe di composti organici. Ad esempio, il gruppo -COOH (carbossilico) caratterizza la classe degli acidi carbossilici, tutti composti con proprietà acide; il doppio legame carbonio-carbonio è il gruppo funzionale degli alcheni, tutti caratterizzati dal fatto di dare reazioni di addizione e così via. Nella tabella 7.1 sono riassunti i gruppi funzionali tipici delle principali classi di composti organici. Diversi composti organici possono contenere due o più gruppi funzionali, come ad esempio gli idrossiacidi (ossidrile + carbossilico), i chetoacidi (chetonico + carbossilico), gli amminoacidi (amminico + carbossilico), i carboidrati (aldeidico o chetonico + due o più ossidrili).

gruppo funzionale		classe di composti	note
C=C	doppio legame C-C	alcheni	
C≡C	triplo legame C-C	alchini	
-X	un alogeno qualsiasi	alogenuri alchilici alogenuri acilici	quando sostituisce un H in un alcano quando sostituisce un -OH in un gruppo carbossilico
-OH	ossidrilico	alcoli enoli fenoli	quando è legato ad un carbonio sp ³ quando è legato ad un carbonio sp ² quando è legato ad un anello aromatico
-SH	solfidrilico	tioli	legato a C sp ³
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	aldeico	aldeidi	
$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C} = \text{O} \\ / \end{array}$	carbonilico	chetoni	
-C≡N	nitrile	nitrili	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	carbossilico	acidi carbossilici	
-SO ₃ H	solfonico	acidi solfonici	
-NH ₂	amminico	ammine primarie alifatiche ammine primarie aromatiche ammidi	quando sostituisce un H in un alcano quando è legato ad un anello aromatico quando sostituisce un -OH in un gruppo carbossilico

Tab. 7.1. Gruppi funzionali delle principali classi di composti organici.

7.4. La nomenclatura dei composti organici

I composti organici sono molti milioni. E' evidente come sia impossibile classificarli in assenza di una nomenclatura sistematica. Esistono due sistemi ufficiali di nomenclatura, che fanno riferimento alla CAS (Chemical American Society) e alla IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry). Il nome di un composto organico deve avere funzione di un'etichetta identificativa dalla quale sia possibile ricavare tutte le informazioni che permettano di risalire alla struttura. Deve contenere una radice, che identifica il numero di atomi di carbonio che costituiscono la catena, e un suffisso, che identifica il gruppo funzionale. In presenza di più gruppi funzionali si ricorre all'utilizzo di prefissi. Dal nome si

deve capire anche la disposizione spaziale degli atomi (stereochimica). Accanto ai nomi ufficiali rimangono in uso, specie per le sostanze note da lungo tempo, nomi comuni (triviali).

Le norme da seguire nella nomenclatura chimico-organica sono molte e, molto spesso, complicate. Tuttavia, per idrocarburi, composti monofunzionali e semplici composti polifunzionali si possono ricordare alcune regole fondamentali.

Terminologia degli idrocarburi

In un idrocarburo lineare la radice del nome definisce il numero di atomi di carbonio (met, et, prop, but, pent, es, etc), il *suffisso* (ano, ene, ino) indica la presenza o meno di un doppio o un triplo legame.

1. In presenza di più doppi o tripli legami il suffisso *ene* o *ino* è preceduto da *di*, *tri*, *tetra*, a seconda che siano presenti due, tre o quattro doppi o tripli legami.

2. La catena deve essere numerata per determinare la posizione dei doppi o tripli legami. La numerazione deve essere fatta in modo da dare ai doppi o tripli legami il numero più basso possibile. In presenza di un doppio e un triplo legame, la precedenza va al doppio legame.

3. Negli idrocarburi ramificati si individua la catena più lunga di atomi di carbonio, che definisce la radice. Le catene laterali vanno intese come sostituenti ed elencate come prefissi utilizzando la terminologia dei radicali alchilici. I sostituenti vanno elencati in ordine alfabetico; davanti al nome va posto il numero che identifica la posizione nella catena. La numerazione va fatta in modo da dare ai sostituenti il numero più basso. In presenza di doppi o tripli legami la precedenza va ad essi.

4. Gli idrocarburi ciclici assumono il prefisso ciclo.

7.5. I fossili molecolari (biomarkers)

I biomarkers (Eglinton et al., 1994; Eglinton & Calvin, 1967) sono fossili molecolari, ossia componenti organici lipidici o bituminosi preservati nei sedimenti, derivanti da precursori viventi. Sono composti di carbonio, idrogeno e altri elementi. Essi si trovano nei sedimenti, rocce e oli crudi e generalmente non mostrano cambiamenti nelle strutture rispetto i precursori organici molecolari sintetizzati dagli organismi dai quali derivano.

I biomarkers sono utili perché le loro strutture forniscono molte informazioni riguardo la loro origine. Altri composti invece come il metano (CH₄) e la grafite (carbonio quasi puro), anche se possono contenere informazioni circa la loro origine e storia geologica, sono poco

informativi perché ogni composto organico può generare questi prodotti quando viene sufficientemente riscaldato.

Tre caratteristiche distinguono i biomarkers dagli altri composti organici:

- i biomarkers hanno strutture composte da sub-unità ripetute, indicanti che i loro precursori erano componenti di organismi viventi;
- ogni precursore dei biomarkers è presente solo in alcuni organismi;
- le principali caratteristiche strutturali identificative dei biomarkers sono chimicamente stabili durante la sedimentazione ed il seppellimento;

I biomarkers preservano le loro strutture identificativa anche durante la diagenesi (Capitolo 6; Fig. 6.17). Il termine diagenesi si riferisce alle alterazioni biologiche, fisiche e chimiche della materia organica che avvengono nei sedimenti prima dei significativi cambiamenti causati dalla temperatura (intorno a 50 °C). Catagenesi è il termine che viene dato al processo di alterazione termica della materia organica quando viene sepolta e viene riscaldata a temperature da 50 a 150°C. In normali condizioni di seppellimento questo processo richiede milioni di anni. Durante la catagenesi, i biomarkers subiscono variazioni strutturali che possono essere usate come indicatori del grado di riscaldamento delle loro rocce sorgenti o degli oli espulsi da queste rocce. Nell'intervallo di temperature 150-200°C, prima del metamorfismo, le molecole organiche vengono trasformate in gas nel processo definito metagenesi. I biomarkers, a causa della loro instabilità in queste condizioni, calano fortemente in numero o vengono completamente distrutti.

Biochimica dei biomarkers

Tutti gli organismi viventi hanno membrane lipidiche che rappresentano l'interfaccia tra gli ambienti intracellulari ed extracellulari (Fig. 7.4). Le membrane lipidiche definiscono il limite tra la vita e la "non-vita". Gli Eucarioti contengono membrane lipidiche interne che racchiudono i nuclei e i vari organelli, molti dei quali si sono evoluti da simbionti procarioti (es. mitocondri e cloroplasti). Le membrane lipidiche svolgono vari ruoli, ma servono principalmente a regolare i processi osmotici cioè lo scambio di acqua, o vari soluti, tra le cellule, o i loro organelli, e l'ambiente esterno. I soluti includono ioni inorganici e componenti organici, tra cui prodotti metabolici di scarto, enzimi extracellulari, e composti per il riconoscimento e comunicazione intracellulare.

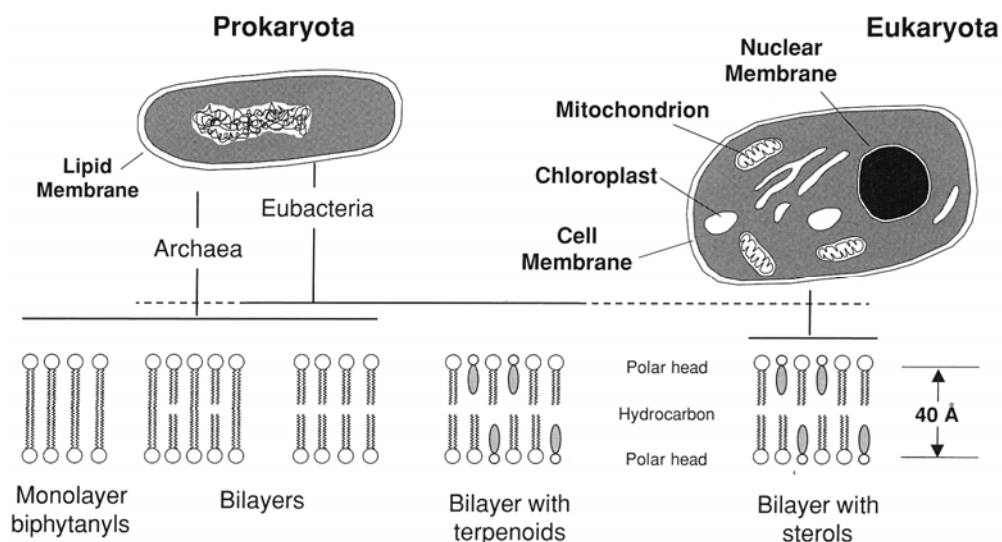


Fig. 7.4. Membrane lipidiche mono- e bistrato presenti nelle cellule procariote ed eucariote (da Peters et al., 2005).

Il termine lipide non è ben definito. Una definizione approssimativa ma efficace è basata sulla loro grande solubilità in solventi organici (es., etere, cloroformio-metanolo, etano o benzene). Tuttavia molte biomolecole solubili non sono lipidi. Una definizione più precisa dei lipidi è che essi sono formati da biomolecole composte da petroli fissi, grassi e cere. Questa definizione tuttavia esclude molti gruppi di lipidi come i lipopolisaccaridi, le lipoproteine, i sfingolipidi, i glicerofosfolipidi, i glicoglicerolipidi e componenti connessi. La maggior parte degli autori utilizzano il termine di lipide con riferimento a tutti gli acidi grassi, acidi grassi derivati o sostanze che sono connesse alla biosintesi o alla funzione di questi composti.

I lipidi sono la principale sorgente per la maggior parte dei composti del petrolio e contengono i biomarkers. Smith (1968) attribuì la presenza di alcani in molti petroli di lipidi provenienti da organismi viventi, compreso gli n-alcani e gli acidi grassi comunemente presenti in natura. Anche le alte concentrazioni di isoalcani e anteisoalcani (2-metil- e 3-metilalcani, rispettivamente) negli oli crudi sembrano avere una loro origine biologica. Per esempio, il 2-metiloctadecano è sintetizzato dagli Archaea (Brassel et al., 1981). Sembra che alcune microalghe, che producono molti biopolimeri alifatici, possano essere una delle principali sorgenti degli idrocarburi del petrolio (Derenne et al., 1994; Gelin et al., 1994; Volkman et al., 1998).

7.6. Biomarkers analizzati nel presente lavoro

7.6.1. Acidi grassi

Sono composti organici saturi o insaturi con un gruppo carbossilico terminale (-COOH), sono comuni costituenti degli organismi e sono convertiti in n-alcani ed altri idrocarburi durante la diagenesi e la maturazione termica.

Gli acidi grassi sono saturi quando presentano tutti legami semplici (-C-C-) (Fig. 7.5), monoinsaturi quando hanno un doppio legame (-C=C-) (Fig. 7.6) e polinsaturi quando hanno più doppi legami. Questa suddivisione è molto importante poiché a seconda del grado di insaturazione gli acidi grassi cambiano le loro proprietà fisiche, chimiche e soprattutto biologiche. In natura non si presentano quasi mai in forma libera, ma formano lipidi semplici o composti.

Gli acidi grassi hanno diversi tipi di terminologia. Una delle più semplici e diffuse è quella illustrata nelle figure 7.5 e 7.6. Come si può vedere un acido grasso è definito dal numero di atomi di carbonio (C), dal numero di doppi legami che ne determina il grado di insaturazione, e dalla posizione di questi ultimi che ne definisce la classe omega (W).

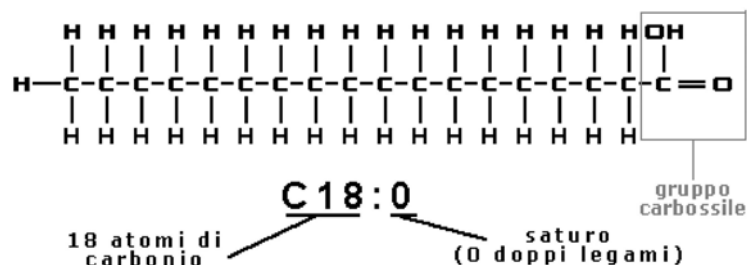


Fig. 7.5. Esempio di terminologia di un acido grasso saturo con 18 atomi di carbonio.

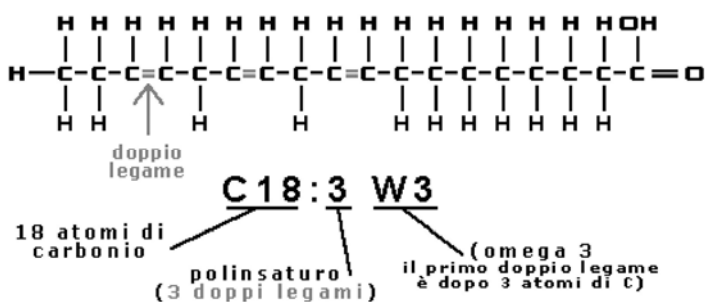


Fig. 7.6. Esempio di terminologia di un acido grasso con 18 atomi di carbonio e 3 insaturazioni.

Gli acidi grassi saturi hanno una configurazione spaziale lineare che gli consente di disporsi in modo ordinato: questa disposizione facilita le interazioni molecolari (ponti di idrogeno) e di conseguenza essi hanno un punto di fusione elevato. Gli acidi grassi mono e polinsaturi, invece, hanno le molecole "piegate" (a causa del doppio legame che crea uno squilibrio elettrostatico) non riuscendo a disporsi in modo ordinato; i legami tra le molecole pertanto sono più deboli e quindi la temperatura di fusione è più bassa. Maggiore è il numero di doppi legami, minore è la temperatura di fusione.

La stabilità degli acidi grassi, ovvero la loro tendenza a subire alterazioni chimiche, varia molto a seconda del grado di insaturazione (Fig. 7.7). La presenza dei doppi legami rende un acido grasso molto più soggetto ad alterazione (soprattutto ossidazione), se sottoposto a luce, ossigeno (aria), calore. Un acido grasso è tanto più stabile quanto più è saturo.

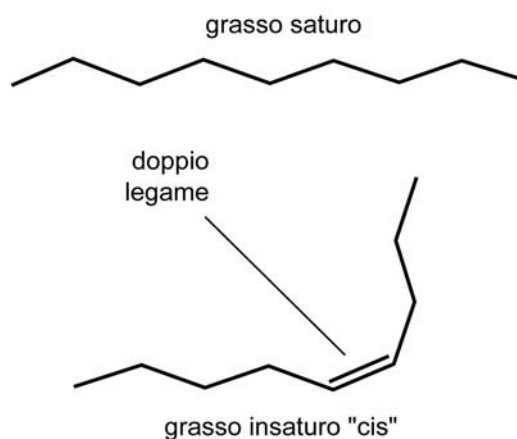


Fig. 7.7. Esempi di formule strutturali degli acidi grassi saturi ed insaturi.

Gli acidi grassi rappresentano i principali costituenti delle membrane lipidiche negli eubatteri e negli eucarioti. Le catene degli acidi grassi hanno generalmente da 12 a 24 atomi di carbonio e possono essere sature o contenere uno o più legami doppi. I componenti C_{24} , C_{26} e C_{28} , sono i principali costituenti delle cere epicuticolari delle piante superiori (Rielt et al., 1991). Mentre le catene corte degli acidi n-alcanoici, come i componenti C_{12} , C_{14} e C_{16} , anche se sono prodotti da tutte le piante, prevalgono nei lipidi delle alghe (Cranwell et al., 1987). Gli acidi grassi possono contenere diversi gruppi funzionali che formano terminazioni polari. Tra questi i principali sono i fosfati con basi di nitrogeno e zucchero.

7.6.2. Idrocarburi alifatici e ciclici

Alcani

Gli alcani, che appartengono alla più ampia classe degli idrocarburi, sono composti organici costituiti solo da carbonio e idrogeno ed hanno formula bruta $C_nH_{(2n + 2)}$. Essi sono noti anche come paraffine (dal latino *parum affinis*) a causa della loro scarsa reattività in condizioni normali. Gli alcani sono detti idrocarburi saturi perché posseggono il massimo numero di idrogeni possibile (mancando in essi i doppi e tripli legami che caratterizzano alcheni e alchini, detti insaturi). Il più semplice alcano esistente è il metano, avente formula CH_4 (Tab. 7.2), quello immediatamente successivo è l'etano, avente formula CH_3-CH_3 .

Un classico esempio di miscela complessa di alcani è la benzina, che è costituita da diversi alcani contenenti generalmente 7-8-9 atomi di carbonio, ottenuta soprattutto dalla distillazione frazionata del petrolio, ma anche dal cracking catalitico.

Numero di carbonio (<i>n</i>)	Nome	Formula	Punto di ebollizione (°C)	Isomeri possibili
1	Metano	CH_4	-164	1
2	Etano	C_2H_6	-89	1
3	Propano	C_3H_8	-42	1
4	Butano	C_4H_{10}	0	2
5	Pentano	C_5H_{12}	36	3
6	Esano	C_6H_{14}	69	5
7	Eptano	C_7H_{16}	98	9
8	Octano	C_8H_{18}	126	18
9	Nonano	C_9H_{20}	151	35
10	Decano	$C_{10}H_{22}$	174	75
11	Undecano	$C_{11}H_{24}$	195	159
12	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	216	355
20	Eicosano	$C_{20}H_{42}$	343	366319
30	Triacotano	$C_{30}H_{62}$	450	4×10^9

Tab. 7.2. Principali alcani aciclici con relativa temperatura di ebollizione e possibili isomeri (da Peters et al., 2005).

Negli alcani, gli atomi di carbonio sono uniti tra loro attraverso legami covalenti semplici a formare una catena aperta, lineare o ramificata, mentre gli idrogeni si legano ad ognuna delle valenze degli atomi di carbonio rimaste libere. Ogni atomo di carbonio risulta al centro

di un tetraedro i cui vertici sono occupati dagli atomi cui esso è legato; tale geometria è quella tipica degli orbitali ibridi sp^3 , con gli angoli solidi di 109.5° tra gli atomi.

Opanoidi

Gli opanoidi sono componenti pentaciclici simili agli steroli, la cui funzione primaria è quella di migliorare la fluidità del plasma nelle membrane dei procarioti. Il colesterolo serve ad una funzione simile negli eucarioti (compreso l'uomo). Molecole di opanoidi (2- α -metilopano) derivanti da batteri fotosintetici (cianobatteri), sono stati scoperti da Brocks et al. (1999) come fossili molecolari preservati in argilliti di 2700 Ma nel Pilbara (Australia). La presenza di numerosi 2- α -metilopani preservati in queste argilliti indica che la fotosintesi aerobica si è evoluta 2.7 bilioni di anni fa, ben prima che l'atmosfera diventasse ossidante.

In molti batteri gli opanoidi giocano un importante ruolo nella regolazione della permeabilità delle membrane e nell'adattamento a condizioni ambientali estreme.

Gli opanoidi sono tipici degli eubatteri, anche se le conoscenze sulla loro distribuzione filogenetica sono incomplete. Per esempio, entrambi gli eubatteri, Gram-positivi e Gram-negativi, producono opanoidi. Gli opanoidi sono anche relativamente abbondanti nei cianobatteri, batteri metanotrofici e membri degli α -protobatteri, in particolare negli eubatteri nitrogeno-fissanti (Kanneberg & Corolla, 1999). Gli opanoidi contenuti in molti di questi microbi rappresentano circa $0.1 \div 5$ mg/g di peso delle cellule secche, più o meno nelle stesse percentuali degli steroli contenuti nelle cellule degli eucarioti.

Gli opanoidi sono frequenti in ceppi batterici con alta G + C (guanina + citosina) che sono caratteristici di specie che occupano nicchie ecologiche stressate (Kanneberg & Corolla, 1999). La loro abbondanza sembra essere in funzione dell'entità dello stress osmotico (es. alta salinità, zucchero o concentrazione di etanolo) (Hermans et al., 1991). Opanoidi extracellulari possono essere prodotti anche in risposta a fenomeni di essiccazione (Berry et al., 1993).

Anche se gli opanoidi non sono comuni nel petrolio, essi rappresentano i componenti più abbondanti nella porzione solubile di sedimenti recenti o rocce immature dal punto di vista termico. Escludendo il kerogene, che è insolubile nei solventi organici e rappresenta circa il 90% del carbonio organico nelle rocce sorgenti, gli opanoidi rappresentano il 5-10% del restante carbonio organico solubile (Ourisson et al., 1984).

Steroli/ Sterani

Gli steroli negli organismi eucariotici sono precursori nella materia organica sedimentaria presente nelle rocce madri e petroli (Mackenzie et al., 1982a; de Leeuw et al., 1989). A causa

dell'alto numero di centri asimmetrici gli steroli posseggono numerosissimi stereoisomeri. Per esempio, il colesterolo ha molti centri asimmetrici e quindi può originare da 256 a 2^8 stereoisomeri. Tuttavia grazie al controllo degli enzimi nella sintesi del colesterolo soltanto uno dei suoi stereoisomeri è presente in significative quantità negli organismi viventi.

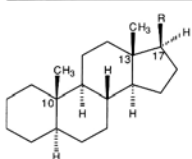
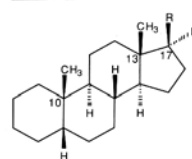
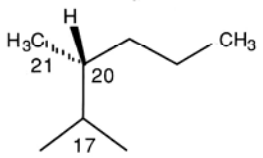
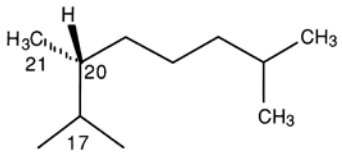
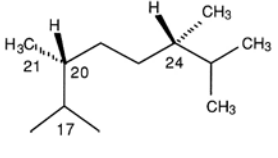
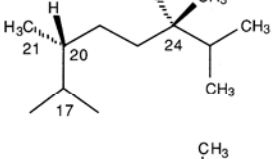
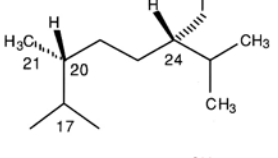
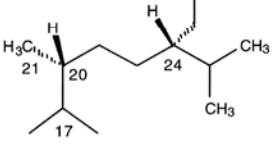
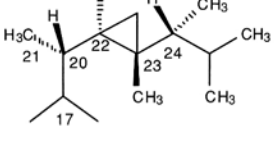
Gli steroli sono presenti in tutti gli eucarioti, dove possono costituire anche la metà dei lipidi delle membrane. La concentrazione degli steroli nelle cellule degli eucarioti è simile a quella dei opanoidi negli eubatteri ($\sim 0,1\div 5\text{mg/g}$ di peso delle cellule secche o $\sim 30\div 3000\text{ mg/cell}$, in funzione della dimensione delle cellule). Alcuni organismi con cellule differenziate contengono quantità molto più alte di steroli ($>300\text{mg/g}$ di peso delle cellule secche). Circa il $40\div 60\%$ della massa totale degli steroli biogenici possono essere sintetizzati relativamente con poche strutture (Tab. 7.3), con una dozzina di altre strutture si sintetizza un altro $20\div 30\%$.

Gli animali sintetizzano colesterolo, le piante superiori terrestri producono sitosterolo e stigmasterolo, mentre i funghi sintetizzano preferenzialmente ergosterolo. La distribuzione degli steroli può pertanto essere usata utilmente per distinguere i vari input biotici nei sedimenti (Huang & Meinschein, 1978; Huang & Meinschein, 1979). Le alghe marine producono steroli regolari C_{27} , C_{28} , C_{29} altre sintetizzano C_{30} (Volkman, 1988; Volkman et al., 1998). Questa diversità di produzione di steroli nei biota marini è illustrata nel diagramma ternario degli steroli. Tale diagramma risulta particolarmente utile per distinguere i paleoambienti e per correlare campioni geneticamente simili (Fig. 7.8).

Gli steroli partecipano alla fisiologia delle cellule degli eucarioti. Oltre ad avere la funzione come lipidi nelle membrane, gli steroli costituiscono ormoni che regolano la crescita, la riproduzione e altri processi. Tali funzioni così diversificate sono possibili anche grazie alle modificazioni nel numero e nella posizione delle catene laterali alchiliche, legami doppi e gruppi funzionali.

La concentrazione degli steroli può variare in funzione dall'ambiente deposizionale ed essere inferiore o maggiore di quella degli opanoidi.

La deidratazione e la riduzione degli steroli durante la diagenesi produce sterani liberi. Molti di questi componenti sono incorporati inizialmente nel kerogene e vengono successivamente rilasciati come opani e sterani durante la catagenesi (Mycke et al., 1987; Sinninghe Damsté & de Leeuw, 1990).

Side chain	Configuration	5 α -Series	5 β -Series
			
	20R	5 α -Cholane (not allocholane)	5 β -Cholane
	20R	5 α -Cholestane	5 β -Cholestane (not coprostone)
	20R, 24S	5 α -Ergostane	5 β -Ergostane
	20R, 24R	5 α -Campestone	5 β -Campestone
	20R, 24S	5 α -Poriferastane	5 β -Poriferastane
	20R, 24R	5 α -Stigmastane	5 β -Stigmastane
	20S, 22R, 23R, 24R	5 α -Gorgostane	5 β -Gorgostane

Tab. 7.3. Principali strutture chimiche degli steroli presenti nelle membrane lipidiche (da Peters et al., 2005)

Basandosi su uno studio di sedimenti terrigeni e marini recenti, Huang e Meinschein (1979) hanno mostrato che la media tra cholest-5-en-3 β -olo e 24-etilcolest-5-en-3 β -olo è un parametro che può essere usato per differenziare i vari ambienti deposizionali. Essi sostengono che le distribuzioni degli omologhi degli steroli in C₂₇, C₂₈ e C₂₉ su un diagramma ternario possono differenziare i vari ecosistemi. Tentativi di applicare questa idea agli sterani

delle rocce madri e dei petroli (sterani in C_{27} , C_{28} e C_{29}) hanno avuto un successo limitato (Mackenzie et al., 1983a; Moldovan et al., 1985). La figura 7.8 mostra un diagramma ternario degli sterani che rappresenta i dati provenienti da oli di varie rocce di diversi ambienti deposizionali (Moldovan et al., 1985). Come si può notare nel grafico esistono così tante sovrapposizioni da rendere tale approccio inutilizzabile per differenziare gli ambienti deposizionali delle rocce sorgenti.

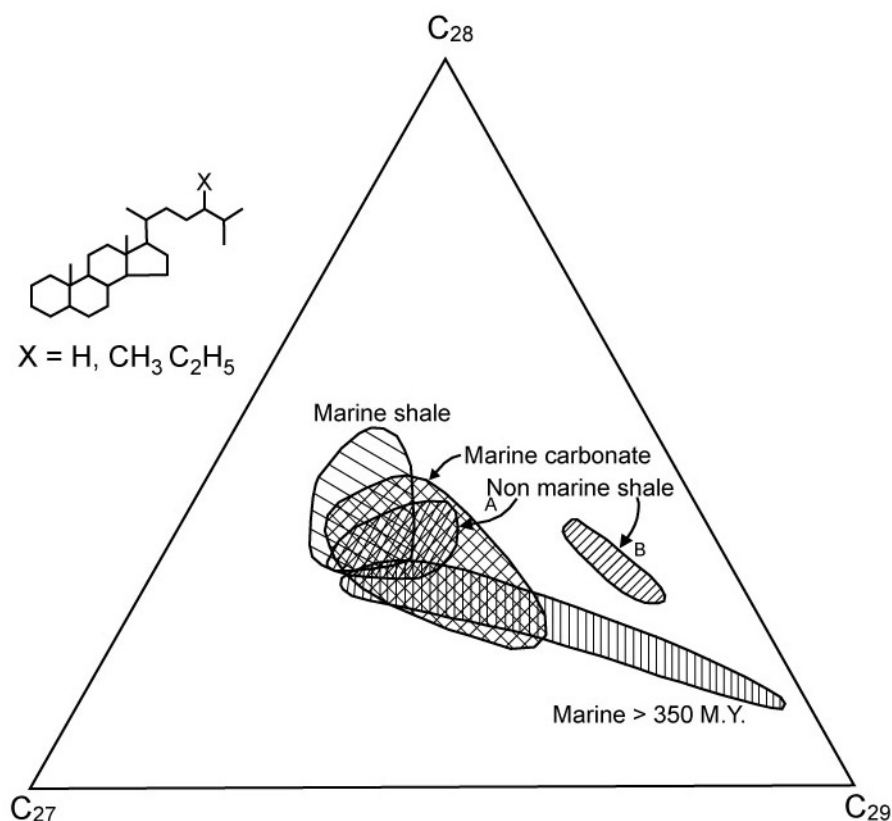


Fig. 7.8. Diagramma ternario illustrante le abbondanze relative degli sterani regolari C_{27} , C_{28} e C_{29} [$5\alpha,14\alpha,17\alpha(H) 20S + 20R$ e $5\alpha,14\beta,17\beta (H) 20S + 20R$] in frazioni sature di oli crudi, registrati in Gas Cromatografia / Spettrometria di massa (GCMS / MS) (da Peters et al., 2005).

In generale nel tempo geologico nei petroli marini gli sterani C_{28} sembrano aumentare rispetto agli sterani C_{29} (Moldovan et al., 1985; Grantham & Wakefield, 1988). L'aumento in sterani C_{28} potrebbe essere correlato all'aumento delle associazioni di fitoplancton come diatomee, coccolitoforidi e dinoflagellati nel Giurassico e nel Cretaceo (Fig. 7.9).

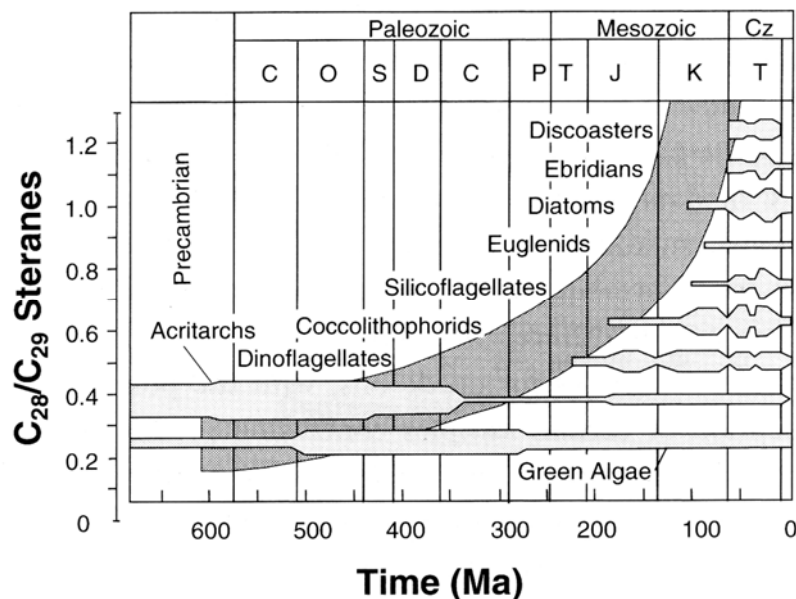


Fig. 7.9. Rapporto degli sterani C_{28}/C_{29} nei sedimenti marini con assenza di materia organica terrestre. Questa media è $<0,5$ per il Paleozoico inferiore, compresa tra $0,4$ e $0,7$ dal Paleozoico superiore al Giurassico inferiore e $>0,7$ dal Giurassico superiore al Miocene (da Peters et al., 2005).

Pristano e Fitano

Il rapporto pristano/fitano è un parametro geochimico comunemente utilizzato per valutare il grado di ossicità dell'ambiente deposizionale. È basato su diversi tipi di reazioni durante la defunzionalizzazione del fitolo. Defunzionalizzazione che dipende dalla quantità di ossigeno disponibile nell'ambiente deposizionale (Didyk et al., 1978).

Le sorgenti più abbondanti di pristano (C_{19}) e fitano (C_{20}) sono le catene laterali fitiliche della *clorofilla a* degli organismi fototrofici e i *batteriochlorofilli a* e *b* dei batteri sulfurei purpurei (Brooks et al., 1969; Powell & McKirdy, 1973). Le condizioni riducenti o anossiche nei sedimenti favoriscono la rottura delle catene laterali fitiliche e producono fitolo che si riduce in diidrofitolo e quindi fitano. Le condizioni ossidanti favoriscono la conversione da fitolo a pristano tramite ossidazione del fitolo ad acido fitanico, decarbossilazione a pristene e quindi riduzione a pristano (Fig. 7.10). Il comune precursore del pristano e fitano nel petrolio è dedotto dalla similarità dei loro valori in $\delta^{13}C$, che comunemente variano di non oltre $\pm 0,3\%$.

Chappe et al. (1982), Illich (1983), Goosens et al. (1984) e Rowland (1990) descrissero altre sorgenti per il pristano ed il fitano, come gli Archaea. Didyk et al. (1978) basandosi sul modello dell'origine del pristano (Pr) e del fitano (Ph) interpretarono le condizioni redox dell'ambiente deposizionale illustrato nella figura 7.10. In accordo con questi autori, valori del rapporto Pr/Ph <1 indicano deposizione delle rocce madri in condizioni anossiche,

particolarmente quando accompagnate da alti valori della porfirina e del contenuto in zolfo, mentre valori Pr/Ph >1 indicano una deposizione in condizioni ossidanti. Tale rapporto è comunemente applicato perché sia il pristano che il fitano sono facilmente misurabili in Gas Cromatografia.

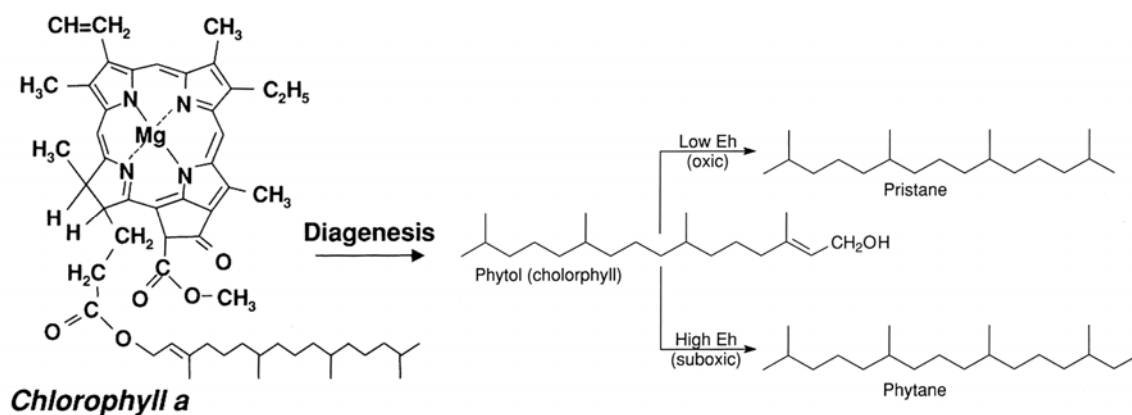


Fig. 7.10. Origine diagenetica del pristano e del fitano dal fitolo (derivato dalla catena laterale della clorofilla a) (da Peters et al., 2005).

Altri parametri comunemente utilizzati sono il rapporto pristano/nC₁₇ e il rapporto fitano/nC₁₈, soprattutto per correlazioni fra i petroli. Per esempio, Lijmbach (1975) notò che gli olii provenienti da rocce depositate in condizioni marine-aperte mostrano un rapporto Pr/nC₁₇ < 0,5, mentre quelli provenienti da torbe di paludi terrestri mostrano valori di tale rapporto >1. Questi dati però devono essere usati con cautela per diversi motivi: sia il rapporto Pr/nC₁₇, sia il rapporto Ph/nC₁₈ diminuiscono con la maturità termica del petrolio. Alexander et al. (1981) suggeriscono l'uso della media (Pr + nC₁₇) / (Ph + nC₁₈) poiché essa sembra meno condizionata dalle variazioni nella maturità termica dei rapporti Pr/nC₁₇ e Ph/nC₁₈. La biodegradazione amplifica tali rapporti poiché i batteri aerobici attaccano gli *n*-alcani prima che gli isoprenoidi.

Alchilbenzeni linari

Rappresentano una classe di componenti aromatici che hanno uno o più sostituenti alchilici nel nucleo di benzene dove uno dei sostituenti è un alcano, a catena lunga lineare o ramificato, e il resto dei gruppi alchilici sono piccoli alcani o più raramente un gruppo metilico (Fig. 7.11). Anche se gli alchilbenzeni a catena lunga sono presenti in molti petroli, solo occasionalmente sono stati identificati (Tapan, 2005). È stata documentata la presenza di serie omologhe di *n*-alchilbenzeni, metil-*n*-alchilbenzeni e dimetil-*n*-alchilbenzeni in olii crudi, sedimenti o kerogene (Solli et al., 1980; Ostroukhov et al., 1983; Albaiges et al., 1986; Philp

& Gilbert, 1986; Sinninghe Damste et al., 1988; 1991; 1993; Williams et al., 1988; Ellis et al., 1992; 1995; Dong et al., 1993; Radke & Willsch 1993). Oltre a tali composti sono riportati, in oli e sedimenti, anche un certo numero di alchilbenzeni con catena laterale isoprenoide (Schaeffle et al., 1977; Ostroukhov et al. 1982; Summons & Powell, 1987; Sinninghe Damste et al., 1988; Xinke et al., 1990).

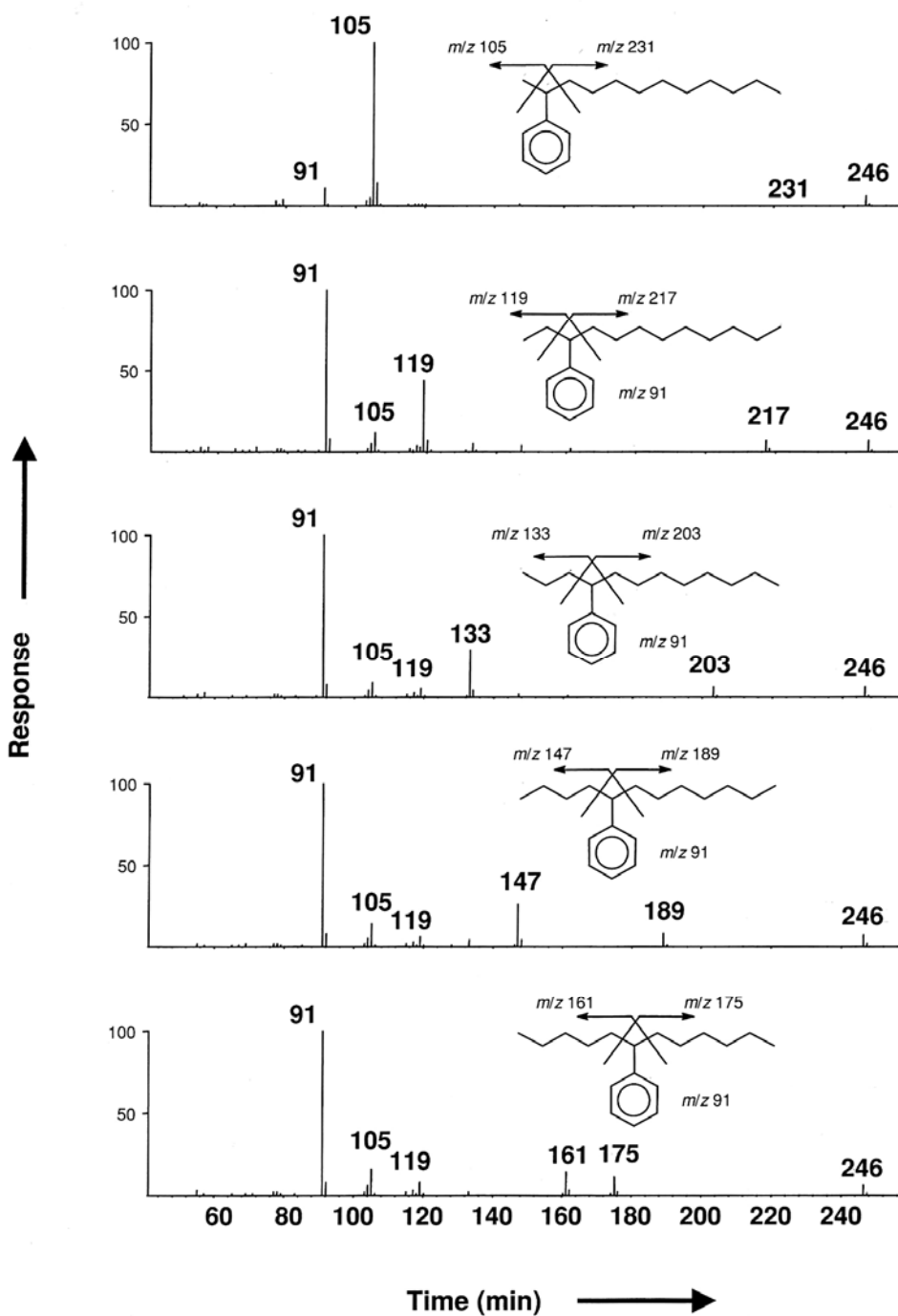


Fig. 7.11. Spettri di massa e frammentazioni di diversi alchilbenzeni (da Peters et al., 2005).

Gli alchilbenzeni sono i più labili in termini sia di solubilità che di catabolismo microbico. Questi composti sembrano essere alterati prima della distruzione degli *n*-alcani, ma persistono oltre la distruzione degli isoprenoidi.

Gli alchilbenzeni lineari (Fig. 7.11), nel petrolio, sono stati attribuiti sia a batteri che ad alghe, ma possono essere particolarmente utili per identificare campioni che sono stati esposti ad acque del sottosuolo calde, dove prosperano archeobatteri termofili (Ellis et al., 1996b). Ellis et al. (1996b) isolarono alchilbenzeni lineari dall'archeobatterio *Thermoplasma acidophilum*, che è un batterio acidofilo obbligato (pH 2) e termofilo (60°C) e che è comunemente presente in ambienti acidi caldi sia marini che continentali.

Anche se gli alchilbenzeni lineari sono stati identificati in diversi campioni (Fig. 7.12), la loro origine rimane incerta, poiché attualmente non sono ancora stati osservati in precursori naturali (Eganhouse, 1986; Takada & Ishiwatari, 1990).

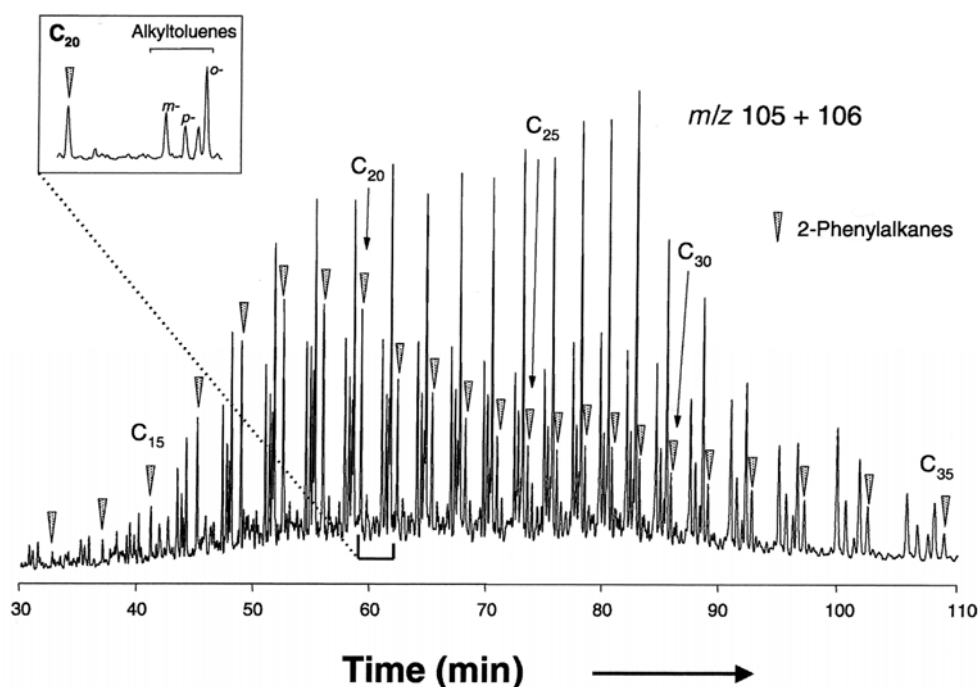


Fig. 7.12. Cromatogramma di massa della frazione monocromatica degli oli di Rough Range (Australia), illustrante la distribuzione degli alchilbenzeni nell'intervallo tra 13 e 35 atomi di carbonio (da Peters et al., 2005).

Alcoli

Gli alcoli sono composti organici con struttura simile agli alcani in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo ossidrilico -OH, essi hanno pertanto formula bruta $C_nH_{(2n+2)}O$.

Una stima grossolana della miscibilità in acqua di un alcol può essere fatta a partire dalla sua formula bruta: sono in genere miscibili quei composti che hanno fino a 4 atomi di carbonio per ogni atomo di ossigeno nella loro struttura (Fig. 7.13). La miscibilità in acqua degli alcoli, nonché il loro elevato punto di ebollizione rispetto ad altre molecole organiche di simili dimensioni e strutture è spiegato tramite la formazione di legami a idrogeno tra l'idrogeno del gruppo -OH e l'ossigeno delle molecole vicine. Esempi comuni di alcoli sono, il metanolo (CH₃-OH) e l'etanolo (CH₃-CH₂-OH). Quest'ultimo è l'alcol per antonomasia; ottenuto in natura dalla fermentazione degli zuccheri

Dal punto di vista della loro struttura chimica, gli alcoli sono classificati come primari, secondari o terziari in funzione del numero di gruppi alchilici legati all'atomo di carbonio cui è legato il gruppo -OH:

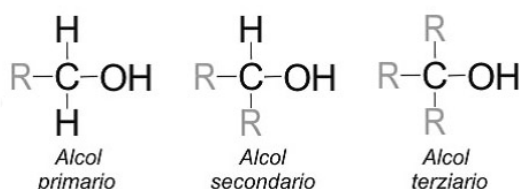


Fig. 7.13. Principali strutture chimiche degli alcoli.

La terminologia IUPAC degli alcoli segue regole simili a quella degli alcani, tuttavia occorre evidenziare alcune differenze:

- il nome che viene dato alla catena principale è simile quanto previsto per l'idrocarburo corrispondente con la perdita dell'ultima vocale e l'aggiunta del suffisso -olo
- nel numerare la catena principale, il numero più basso possibile dovrà essere assegnato all'atomo di carbonio cui è legato il gruppo -OH.

Quando il gruppo -OH viene considerato un gruppo sostituito, prende il nome di "idrossi-".

Chetoni

Sono composti organici che contengono il gruppo funzionale carbonile chetonico $\text{C}=\text{O}$ collegato a due radicali che possono essere alchilici (chetoni alifatici) o arilici (chetoni aromatici). Se i due radicali sono uguali, si parla di chetoni simmetrici o semplici, se sono diversi si parla di chetoni asimmetrici o misti. Essi si possono definire anche come composti derivanti dagli idrocarburi per sostituzione formale di due atomi di idrogeno metilenici

(chetoni) con un atomo di ossigeno. I loro nomi derivano da quelli degli idrocarburi con desinenze rispettivamente -ale, -diale, ecc. e -one, -dione, ecc.

Il più semplice dei chetoni è l'acetone o 2-propanone, CH_3COCH_3 (Fig. 7.14; 7.15).

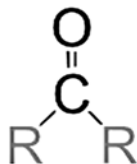


Fig. 7.14. Modello strutturale dell'acetone

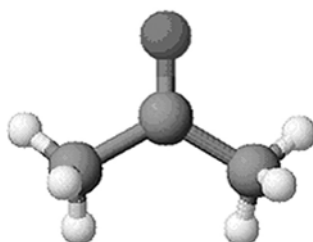


Fig. 7.15. modello molecolare dell'acetone

I chetoni alifatici sono liquidi incolori, volatili, solubili in acqua; quelli superiori e quelli aromatici sono solidi e insolubili in acqua. In generale, la solubilità diminuisce con l'aumentare del numero di atomi di carbonio nella molecola. I chetoni sono meno reattivi (e in particolare meno esposti all'ossidazione) delle aldeidi. Il principale metodo di biosintesi dei chetoni consiste nell'ossidazione degli alcoli secondari; un altro metodo classico si basa sulla distillazione secca dei sali di calcio degli acidi carbossilici.

Eteri

Gli eteri sono composti organici aventi formula bruta $\text{C}_n\text{H}_{(2n + 2)}\text{O}$, in cui l'atomo di ossigeno è legato a due gruppi alchilici o arilici. A temperatura e pressione ambiente tendono ad essere più volatili degli alcoli, questo perché, a differenza di questi ultimi, non possono formare legami a idrogeno tra loro. La possibilità di formare legami a idrogeno con l'acqua conferisce agli eteri più leggeri una buona miscibilità in essa. Sono composti in genere poco reattivi, questo li rende utili come solventi per molte reazioni.

L'esempio più comune è l'etere etilico, o dietiltere, avente formula di struttura $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, usato in passato come anestetico.

Eteri ciclici particolari, quali il tetraidrofurano e il 1,4-diossano sono solventi particolarmente utili perché polari, quindi in grado di sciogliere composti polari e ionici. Tutti gli eteri ciclici in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini sono chiamati epossidi e hanno caratteristiche e reattività specifiche.

Capitolo 8

Metodi

8.1. Caratterizzazione dei carbonati

La caratterizzazione dei carbonati è stata effettuata attraverso l'osservazione delle microfacies, tramite microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione, analisi diffrattometriche e microanalisi in EDS.

Le analisi chimiche puntuali sono state effettuate usando un microscopio elettronico a scansione (SEM) FEI-Philips ESEM-FEG Quanta 200F interfacciato ad una microsonda a dispersione di energia (EDS) EDAX Genesis 4000. Le superfici dei campioni analizzati sono state lucidate con polvere di diamante a granulometria di 0,25 µm, successivamente attaccate con una soluzione di acido acetico (0,1%) e metallizzate con un film di carbonio (circa 250 Å). Le condizioni di lavoro sono 20 KeV, gun current 3 nA, working distance 10 mm e angolo di take off 32.01.

Per le osservazioni in fluorescenza sono state utilizzate sezioni sottili non coperte al fine di mettere in evidenza la distribuzione della materia organica (Dravis & Yurewicz, 1985; Machel et al., 1991; Neuweiler & Reitner, 1995; Russo et al., 1997). Le immagini sono state ottenute con un microscopio Axioplan II imaging (Zeiss), dotato di una lampada a vapori di Hg e filtri BP 436/10 nm/LP 470 nm, per la luce verde, e BP 450-490 nm/LP 520 nm, per la luce gialla.

8.2. Caratterizzazione della materia organica

Il contenuto e la quantità di materia organica è stato stimato combinando i dati della petrografia organica (palinofacies), delle analisi geochimiche globali (pirolisi Rock Eval T6 e analisi elementari Leco) e delle analisi molecolari sui lipidi in Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS).

8.2.1. Palinofacies

Lo studio petrografico organico è stato effettuato sulla frazione insolubile della materia organica (kerogene), isolata dalla fase silicatica e carbonatica dei sedimenti tramite trattamento acido idrocloridrico e idrofluoridrico (Durand & Nicaise, 1980). Tale metodo

permette l'identificazione delle differenti frazioni di materia organica (palinofacies) usando il microscopio ottico in luce trasmessa e osservazioni in epifluorescenza.

Per l'estrazione della fase organica insolubile è stata seguita la seguente procedura: i campioni sono stati polverizzati e pochi grammi (2-5 g) di polveri sono stati sottoposti a trattamento acido con HCl (36%) per dissolvere i carbonati, e HF (50%) per rimuovere i silicati. Il residuo solido così ottenuto è stato sciacquato con acqua distillata quindi centrifugato e la sospensione è stata rimossa. Questa operazione è stata ripetuta diverse volte fin quando non è stato ottenuto un pH neutro. Successivamente sono state realizzate, con pochi microlitri (300-500 µl) di residuo, una prima serie di sezioni chiamate "sezioni totali". Il residuo rimasto è stato quindi trattato con KOH (10%) per mettere in soluzione la materia organica, e con HNO₃ (63%) per ossidare la materia organica e sciogliere i sali potassici formati dal trattamento precedente. Dopo tali trattamenti acidi e separazione densimetrica, per rimuovere essenzialmente la pirite, sono state fatte una seconda serie di sezioni chiamate preparati residuali. I preparati totali sono stati utilizzati per osservazioni generali sui residui organici preservati, mentre i preparati residuali sono stati utilizzati per identificare la materia organica strutturata ed in particolar modo i resti di fitoplancton.

8.2.2. Pirolisi Rock-Eval

La pirolisi Rock-Eval T6 è stata effettuata al fine di valutare la quantità, la qualità e l'origine della materia organica sedimentaria (Espitalié et al., 1977; Lafargue et al., 1998).

I parametri Rock-Eval utilizzati in questo lavoro sono:

- 1) Carbonio organico totale (TOC, %), che rappresenta la quantità di materia organica presente nei sedimenti;
- 2) la temperatura massima di pirolisi, che è indice dell'evoluzione della materia organica in sedimenti geologici (Espitalié et al., 1985b) e rappresenta la temperatura registrata al top del picco S2, che corrisponde al rilascio massimo di prodotti idrocarboniosi durante la pirolisi;
- 3) l'indice dell'idrogeno (HI, in mg HC/g TOC) che indica l'ammontare di prodotti idrocarboniosi (HC) rilasciati durante la pirolisi (picco S2), normalizzati rispetto al TOC;
- 4) l'indice dell'ossigeno (OI, in mg O₂/g TOC) che fornisce il contenuto in ossigeno della materia organica ed è calcolato a partire dalla quantità in carbonio organico (S3-CO) e anidride carbonica CO₂ (S3-CO₂) rilasciata durante la pirolisi, normalizzati rispetto al TOC.

Per tale analisi è stata utilizzata una quantità di campione polverizzato compresa tra 50 e 100mg, in funzione della stima del contenuto in materia organica. Si è ritenuto opportuno iniziare il programma di pirolisi con una isoterma di 3 min a 200°C. Successivamente è stata incrementata di 30°C/min fino 650°C, e lasciata per tre minuti a questa temperatura. La fase di ossidazione, eseguita in un secondo forno sotto flusso d'aria, è iniziata con un'isoterma di 400°C, seguita da un aumento di temperatura fino 850°C a 30°C/min e tenuta alla temperatura finale per 5 minuti. I picchi S1 ed S2 sono stati quantificati con un rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID - flam ionization detector), mentre il picco S3 è stato quantificato con un rilevatore ad infrarossi.

8.2.3. Analisi elementari

Le analisi elementari, al fine di determinare il contenuto in carbonio totale (TC), azoto (N) e zolfo (S), sono state eseguite su campioni polverizzati con apparato LECO® CNS-2000. Tali analisi sono state importanti per stabilire il contenuto in zolfo totale, infatti in base a tali dati, considerando la bassa percentuale di zolfo, non sono state eseguite tecniche di desulfurizzazione per dell'estrazione dei biomarkers lipidici.

8.2.4. Biomarker lipidici

La preparazione per le analisi dei lipidi prevede le seguenti fasi: (i) estrazione; (ii) separazione; (iii) misurazione. I composti ottenuti sono stati identificati e quantificati tramite Gas Cromatografia (GC-FID) e/o Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS).

Estrazione – tre grammi di sedimento secco polverizzato sono stati trattati, per tre volte, agli ultrasuoni con una mistura diclorometano/metanolo (1:1). Il residuo è stato centrifugato ad ogni trattamento e la fase in sospensione raccolta, quindi essiccata a secco con azoto.

Separazione – la frazione acida è stata separata dagli estratti totali in fase solida eseguita su colonna di silice. I composti neutri sono stati eluiti con una mistura di diclorometano/metanolo (1:1) mentre i composti acidi sono stati eluiti con etere dopo acidificazione con acido etilico/formico (9:1). Prima delle analisi gli acidi grassi sono stati disattivati usando acetile cloridrico in metanolo anidro. La frazione neutra è stata ulteriormente separata tramite flash cromatografia su colonna di silice disattivata (5% acqua) con solventi a polarità crescente in accordo con Ternois et al. (1997). Con tale metodologia sono state raccolte 6 frazioni: idrocarburi alifatici, aromatici, eteri, chetoni, alcoli e steroli. A tali frazioni prima dell'analisi in GC-FID e/o GC-MS, è stato aggiunto, come standard, colestano.

Misurazione - Gli acidi grassi, *n*-alcani, fitano e pristano sono stati misurati in Gas Cromatografia tramite un rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID) utilizzando un GC TRACE (ThermoFinnigan).

La Gas Cromatografia è stata eseguita con una colonna capillare Rtx®-5Sil MS (30 m di lunghezza x 0.25 mm di diametro e 0.25 µm di spessore) con 5 m di colonna di guardia. Il programma di temperatura è il seguente: temperatura iniziale di 40°C per 1 min; quindi incremento da 40°C a 120°C a 30°C/min, da 120°C a 300°C a 5°C/min e temperatura finale ad una isoterma di 300°C per oltre 20 min.

Le misure semiquantitative degli alkilbenzeni, sterani e opanoidi sono state effettuate in Gas Cromatografia–Spettrometria di Massa utilizzando un TRACE-PolarisGCQ (Thermofinnigan) con condizioni operative uguali a quelle in GC-FID. Lo Spettrometro di Massa è stato utilizzato con una energia di ionizzazione di 70 eV in modalità a ionizzazione di elettroni (EI) i quali sono stati scanditi da 50 a 650 Dalton.

I vari componenti sono stati successivamente identificati tramite confronto con spettri di massa e relativi tempi di ritenzione già pubblicati. La misurazione semiquantitativa di alkilbenzeni, sterani e opanoidi è stata fatta confrontando l'area dello standard 5 α -colestano, sulla Corrente Ionica Totale, con i picchi registrati nei cromatogrammi degli ioni specifici, rispettivamente con m/z 91+105 per gli alkilbenzeni, m/z 215+217+231 per gli sterani e m/z 191 per gli opani.

Capitolo 9

Risultati

9.1. Microfacies: osservazioni al microscopio ottico ed al SEM e microanalisi in EDS

Le osservazioni al microscopio ottico delle microfacies hanno messo in evidenza che gli strati carbonatici, rappresentati prevalentemente da mudstones-wackestones e subordinatamente da packstones, sono caratterizzati da un fabric peloidale e dalla totale assenza di tracce di scheletri di metazoi (Fig. 9.1). I peloidi sono caratterizzati da un ampio spettro dimensionale compreso tra 20 e 500 μm . Essi sono generalmente raggruppati in corpi scuri, con forma da cilindrica a subcilindrica, o diffusamente dispersi in una matrice chiara con dimensione dei cristalli che variano tra 5 e 10 μm .

La forma, la composizione mineralogica, le dimensioni e il contesto generale suggerisce che la maggior parte dei peloidi può essere interpretata come fecal pellets di organismi di incerta attribuzione sistematica (Fig. 9.1). I fecal pellets mostrano una straordinaria uniformità nella morfologia e nelle dimensioni. Tale uniformità può essere spiegata in termini di una bassa diversità nella fauna a metazoi che li ha prodotti.

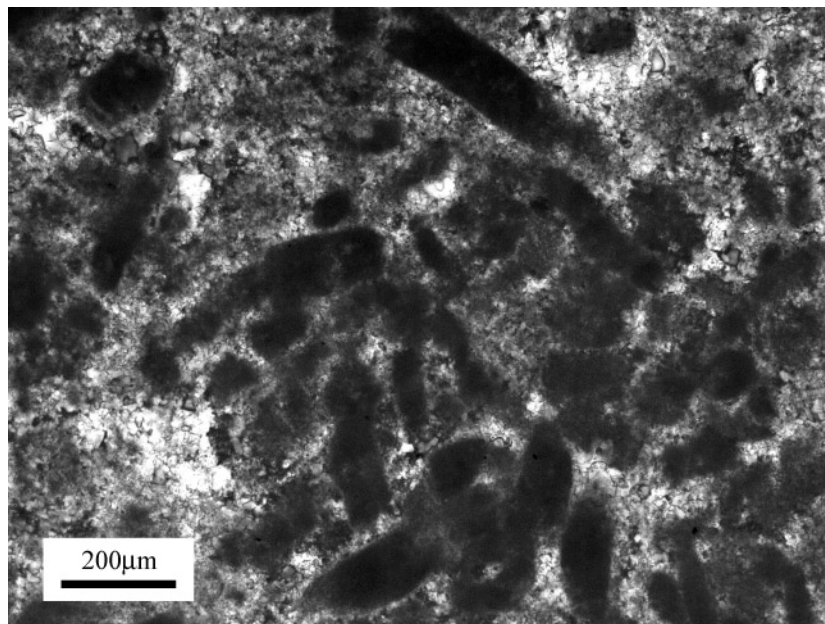


Fig. 9.1. Microfacies peloidale. Sono evidenti numerosi fecal pellets immersi in una matrice micritica/microsparitica.

La microfacies peloidale coprolitica è quella dominante in tutte le sezioni campionate e mostra una straordinaria omogeneità in tutti i campioni analizzati (Fig. 9.2).

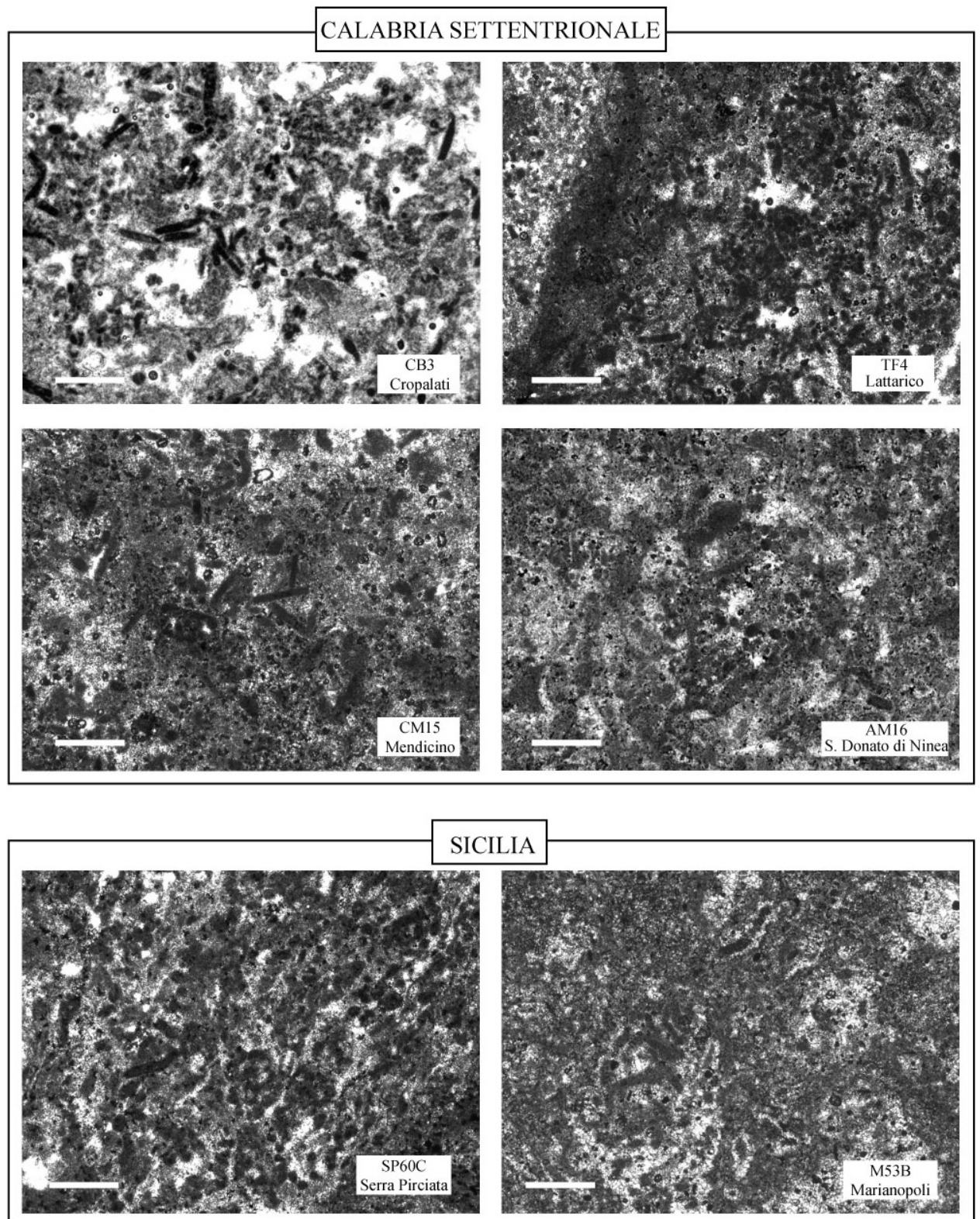


Fig. 9.2. Confronto fra le facies peloidali coprolitiche caratterizzanti i campioni delle serie carbonatiche pre-evaporitiche affioranti in Calabria Settentrionale ed in Sicilia (scala della barra: 500µm).

Le diffrattometrie e le microanalisi in EDS rivelano che la fase carbonatica più comune, per la sezione di Cropalati, è l'aragonite e che i fecal pellets contengono oltre la fase carbonatica anche una discreta frazione terrigena (Fig. 9.3). Nelle cavità sono presenti frequenti riempimenti di celestina (Fig. 9.3). Tali fasi mineralogiche sono messe in evidenza anche da mappe in EDS che mostrano la distribuzione, nei fecal pellets e nella micrite, dei principali elementi (Fig. 9.4).

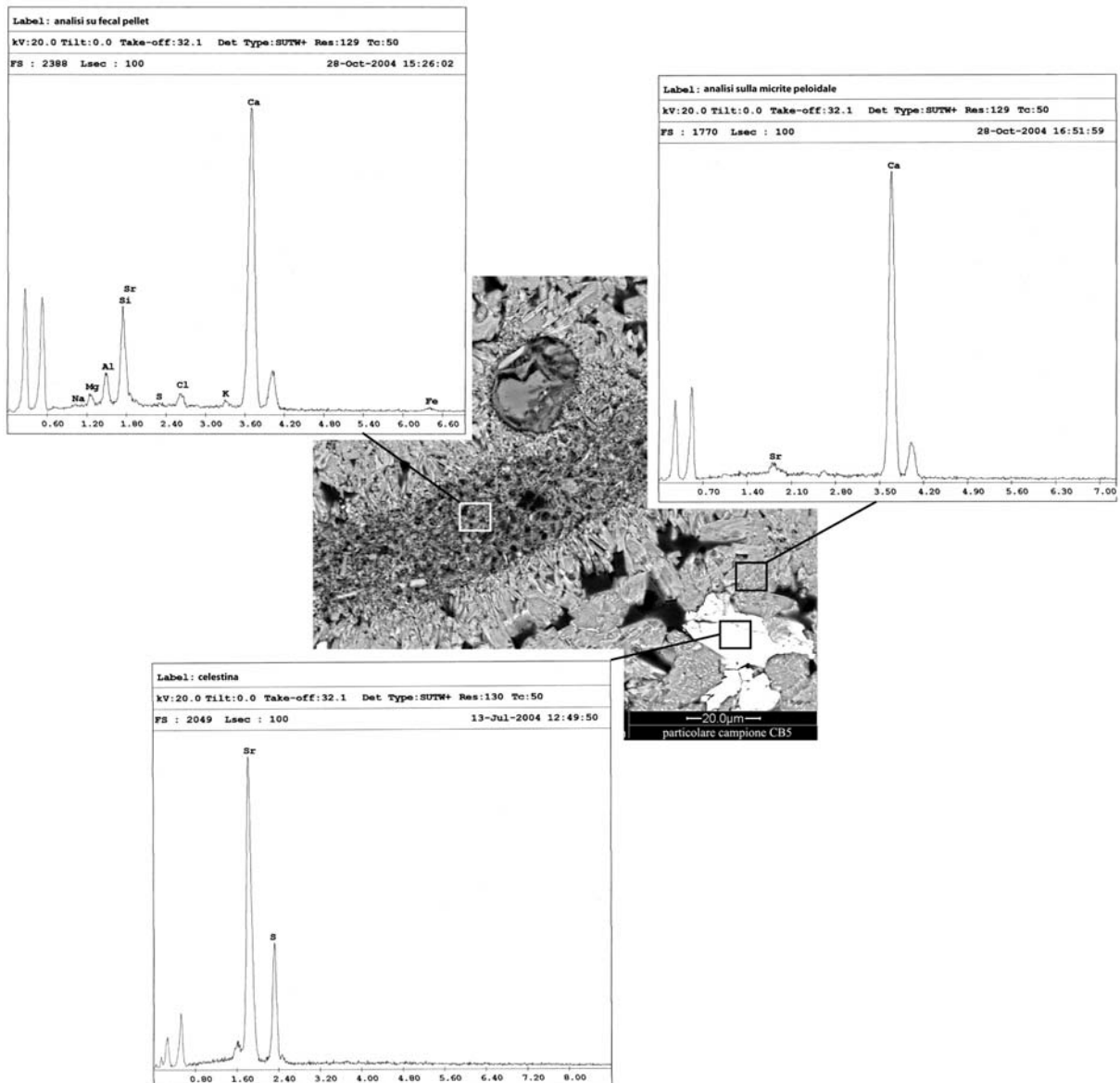


Fig. 9.3. Particolare del campione CB5 e relative microanalisi in EDS sulla micrite (aragonite), sui fecal pellets (matrice aragonitica con frazione silicoclastica) e sulla celestina.

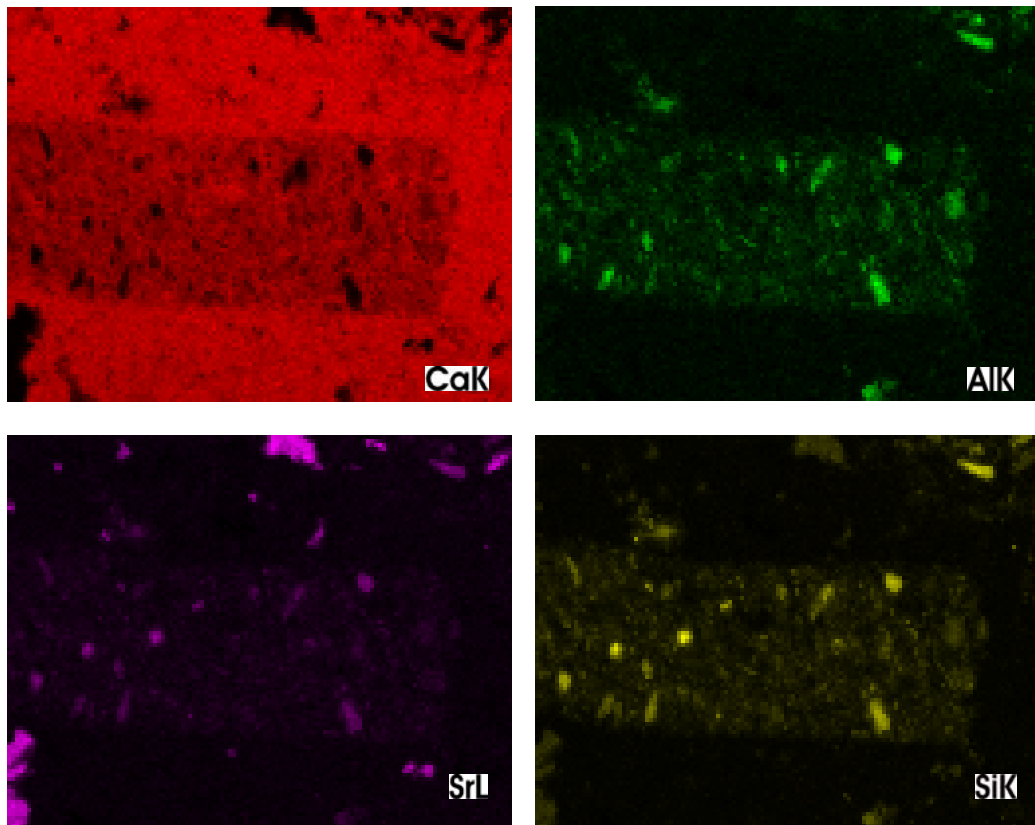
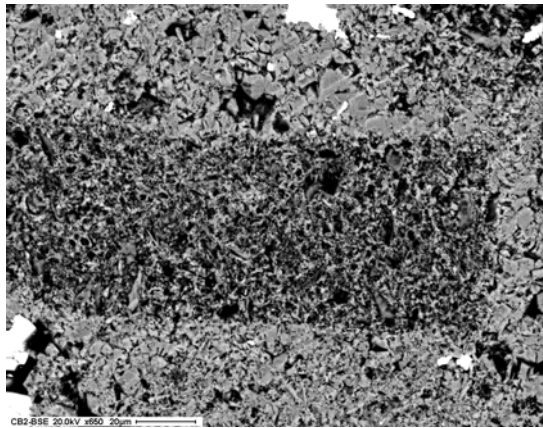


Fig. 9.4. Mappa EDS che mostra la distribuzione, nei fecal pellets e nella micrite, dei principali elementi.

Osservazioni al SEM rivelano la presenza di cementi primari che orlano la maggior parte dei fecal pellets (Fig. 9.5).

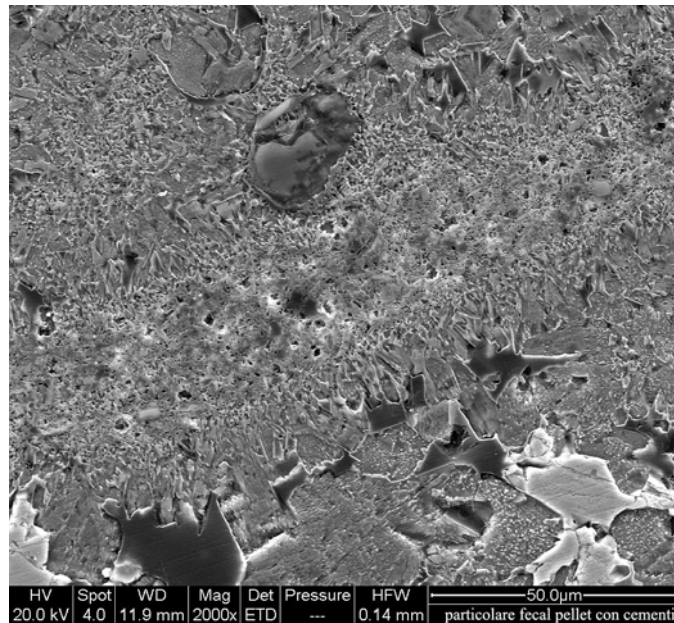


Fig. 9.5. Immagine al SEM mostrante i cementi primari che orlano i fecal pellets (campione CB5).

La micrite aragonitica presenta quantità di stronzio variabile tra 15,000 e 20,000 ppm. Questo dato associato ai cementi primari e alla microstruttura sferulitica dell'aragonite (Fig. 9.6) conferma il basso grado diagenetico di tali sedimenti.

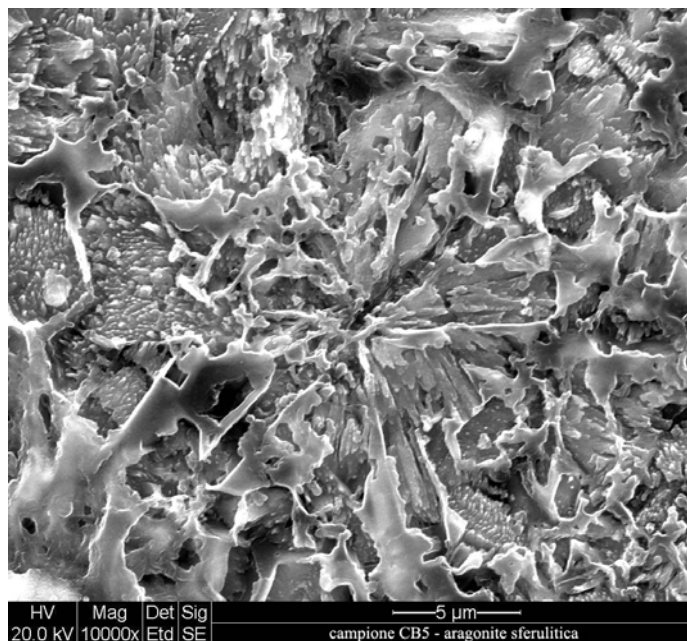


Fig. 9.6. Particolare del campione CB5 (Sezione Cropolati) illustrante la microstruttura sferulitica della micrite.

Le osservazioni al SEM ad alti ingrandimenti, rivelano due tipi di fecal pellets: quelli contenenti prevalentemente particelle silicoclastiche e quelli che inglobano coccolitoforidi e con minoritari componenti terrigeni (Fig. 9.7). Ciò farebbe ipotizzare che prosperavano nell'ambiente deposizionale due tipi di organismi: detritivori/depositivori, ai quali sono associati i fecal pellets ricchi in componenti silicoclastici, e sospensivori o planctonici, ai quali sono associati i fecal pellets che inglobano coccolitoforidi.

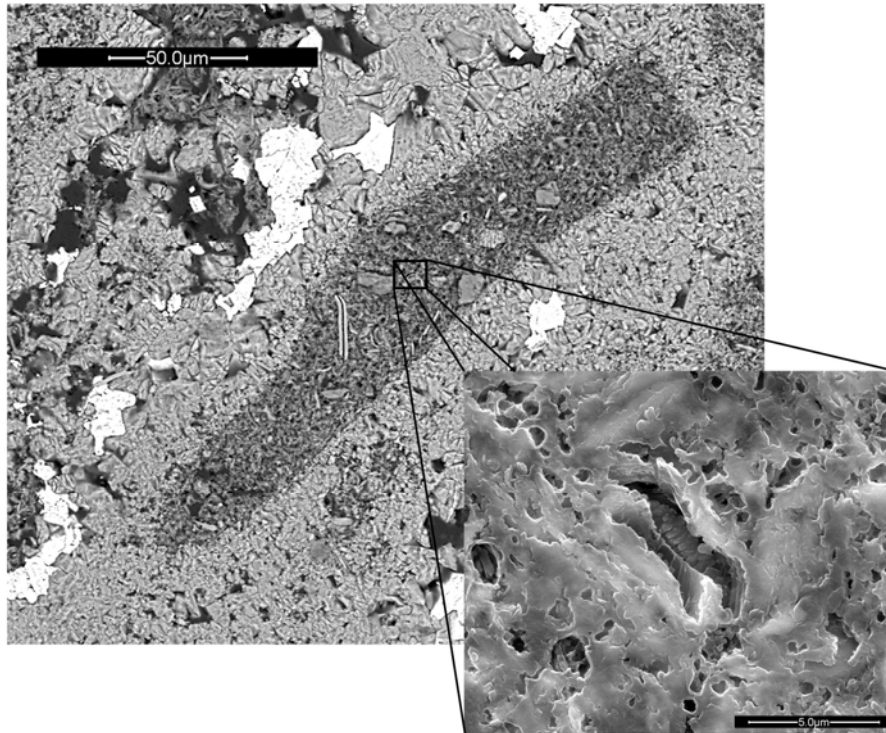


Fig. 9.7. Particolare al SEM di un fecal pellet con tracce di coccolitoforidi (CB1).

Sottoposta ad eccitazione UV la microfacies peloidale coprolitica evidenzia un alto contenuto di materia organica (MO) espresso dall'alta autofluorescenza dei fecal pellets ed in misura inferiore anche della micrite che li ingloba (Fig. 9.8b).

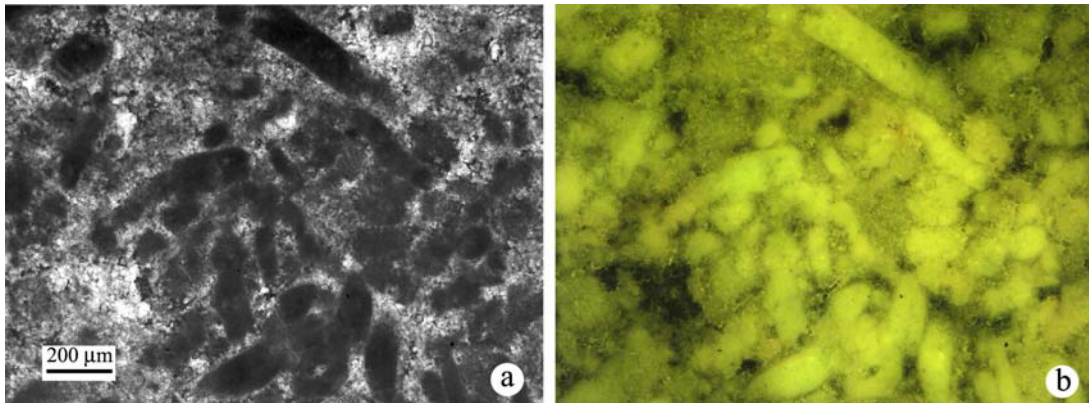


Fig. 9.8. Microfacies peloidale (coprolitica). (a) Lluce trasmessa; (b) epifluorescenza UV (CB2).

Il contenuto di MO è messo in evidenza anche dalla colorazione con acridina arancio. Infatti tale composto, che ha la proprietà di legarsi alle molecole organiche e di emettere un'alta fluorescenza, rivela un cospicuo contenuto di MO nei fecal pellets, ma allo stesso tempo rivela una componente organica minoritaria, diffusa in modo omogeneo anche nella matrice che li ingloba (Fig. 9.9).

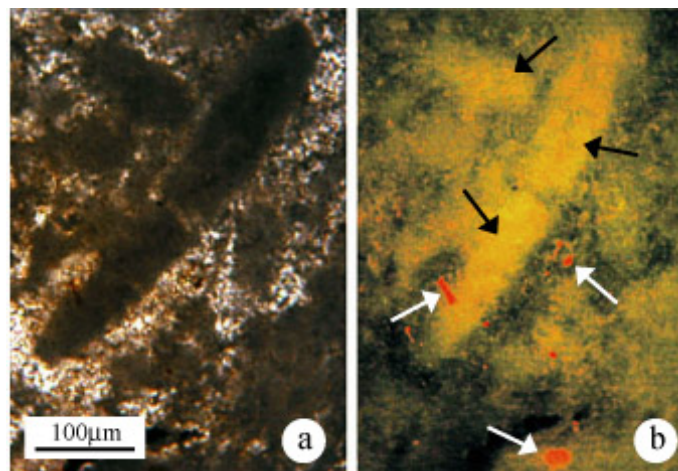


Fig. 9.9. Particolare della microfacies coprolitica colorata con acridina arancio. a) Luce trasmessa. b) Epifluorescenza; detriti organici insolubili (frece bianche); frazione organica solubile (frece nere) (CB5).

La colorazione con acridina arancio mostra essenzialmente due tipi di MO: 1) elementi molto fluorescenti a spigoli vivi, attribuibili a resti organici insolubili (Fig. 9.9b); 2) una frazione a fluorescenza omogenea, concentrata soprattutto nei fecal pellets ma presente anche nella matrice, attribuibile alla materia organica solubile (Fig. 9.9b).

Oltre alle microfacies peloidali coprolitiche sono state riconosciute altre due microfacies molto meno frequenti: 1) detritica e 2) microbialitica/stromatolitica.

La microfacies detritica (Fig. 9.10) è caratterizzata da grani prevalentemente carbonatici organizzati in sottili lamine gradate, spesso bioturbate (Fig. 9.11). Tale microfacies è spesso alternata, con contatti irregolari, a quella microbialitica (Fig. 9.10).

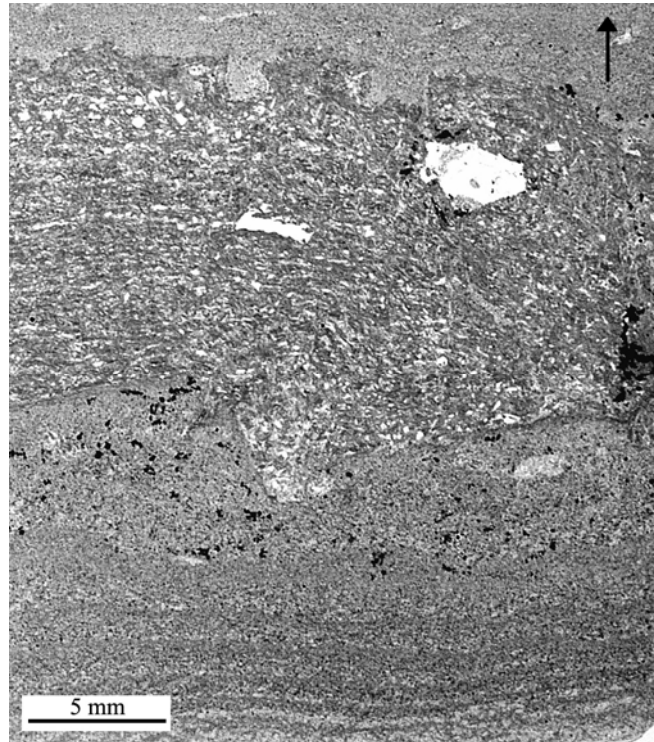


Fig. 9.10. Particolare della sezione CB4 in cui è evidente l'alternanza tra la microfacies detritica e quella microbialitica.

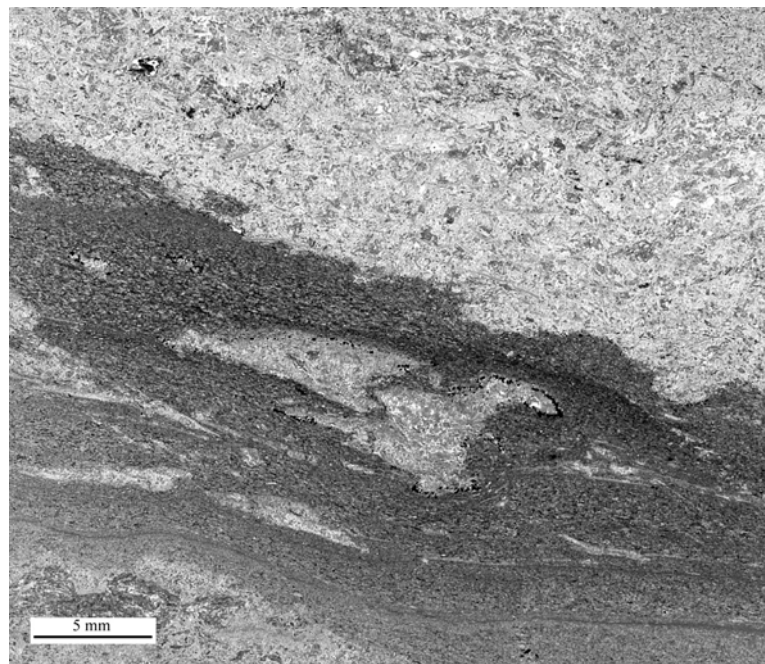


Fig. 9.11. Particolare della microfacies detritica che presenta sottili laminazioni scure, e tracce di bioturbazioni.

Le laminazioni delle microfacies stromatolitiche si presentano regolari o molto grinzose il che fa ipotizzare una loro origine dall'azione diretta o indiretta di batteri o cianobatteri (Fig. 9.12). Tale ipotesi è confermata dall'alta fluorescenza delle laminazioni scure, indicativa della loro genesi *via* degradazione microbica della MO (Fig. 9.13).

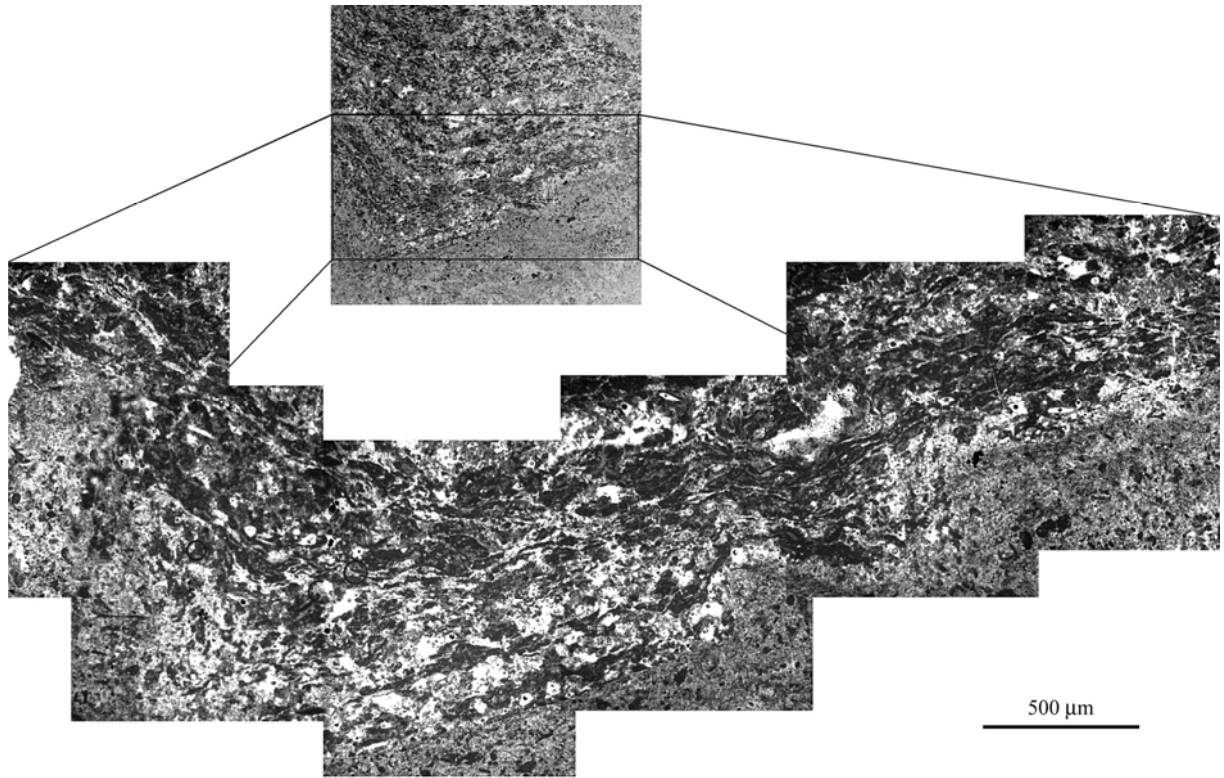


Fig. 9.12. Microfacies microbialitica/stromatolitica (CB5).

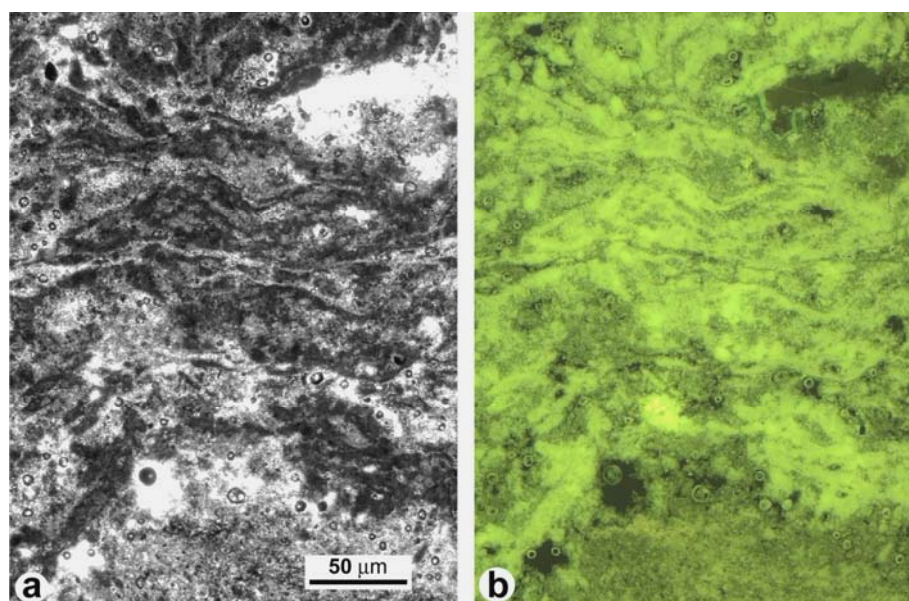


Fig. 9.13. Particolare della microfacies stromatolitica. (a) luce trasmessa; (b) epifluorescenza UV.

9.2. Materia organica sedimentaria

Il contenuto e la quantità di materia organica (MO) è stato stimato combinando i dati della petrografia organica (palinofacies), i dati delle analisi geochimiche globali (pirolisi Rock Eval T6 e analisi elementari Leco) e i dati delle analisi molecolari sui lipidi (Gas Cromatografia – Spettrometria di Massa).

I dati di geochimica e petrografia organica ottenuti su campioni provenienti dalle serie pre-evaporitiche messiniane, affioranti in Calabria e in Sicilia, hanno portato alla caratterizzazione della natura e dell'origine degli apporti organici preservati in questi livelli.

9.2.1. Pirolisi Rock-Eval ed analisi Leco

Le percentuali di accumulo della materia organica (OM) sono state stimate utilizzando i valori del carbonio organico totale (TOC). In generale possiamo dire che sono tre i fattori che controllano l'accumulo della materia organica: 1) input di materia organica (produttività primaria); 2) diluizione della materia organica a nella fase mineralogica; 3) preservazione/degradazione durante la diagenesi (Tyson, 1995).

CALABRIA

Sezione di Cropalati (CB, TR)

Le analisi Leco hanno messo in evidenza valori molto bassi per lo zolfo (0,01% - 0,094%) così come per l'azoto (0,017% - 0,073%) (Tab. 9.1; Fig. 9.14)

Campione	S (%)	N (%)
CB6	0,011	0,017
CB5	0,02	0,02
CB4	0,025	0,03
CBM	0,022	0,036
CB3	0,028	0,022
CB2	0,031	0,035
CB1	0,01	0,073
TR6	0,094	0,05
TR5	0,018	0,034

Tab. 9.1. Percentuali in zolfo e azoto nei campioni della sezione di Cropalati.

Per quanto riguarda la sezione di Cropalati i valori del carbonio organico totale (TOC) variano da 0,06% a 0,19% per i campioni carbonatici, da 0,21% a 0,88% per i campioni diatomitici e marnosi della formazione del Tripoli e ha valore 0,27% per il campione marnoso intercalato ai banchi carbonatici (Tab. 9.2; Fig. 9.14).

I valori molto bassi del TOC suggeriscono di trattare con cautela i dati della pirolisi Rock-Eval poiché questi non sono sufficientemente diagnostici. Per questa ragione i valori della temperatura massima di pirolisi (Tmax) non possono essere considerati come indici di maturità, nonostante ciò possono essere estrapolate alcune indicazioni sulla natura e la genesi della materia organica preservata.

I valori del TOC non variano significativamente e non mostrano un particolare trend, tuttavia è possibile notare un maggiore contenuto in TOC negli strati marnosi e diatomitici rispetto ai banchi carbonatici (Tab. 9.2; Fig. 9.14).

I valori dell'indice dell'idrogeno (IH) variano da 306 a 417 mg HC/g TOC per i campioni carbonatici, da 22 a 143 mg HC/g TOC per i campioni diatomitici e marnosi della formazione del Tripoli e 67 mg HC/g TOC per il campione marnoso intercalato ai banchi carbonatici (Tab. 9.2; Fig. 9.14).

I valori dell'indice dell'ossigeno (OI) variano da 105 a 312 mg CO₂/g TOC per i campioni carbonatici, da 57 a 556 mg CO₂/g TOC per i campioni diatomitici e marnosi della formazione del Tripoli e 185 mg CO₂/g TOC per il campione marnoso intercalato ai banchi carbonatici (Tab. 9.2; Fig. 9.14).

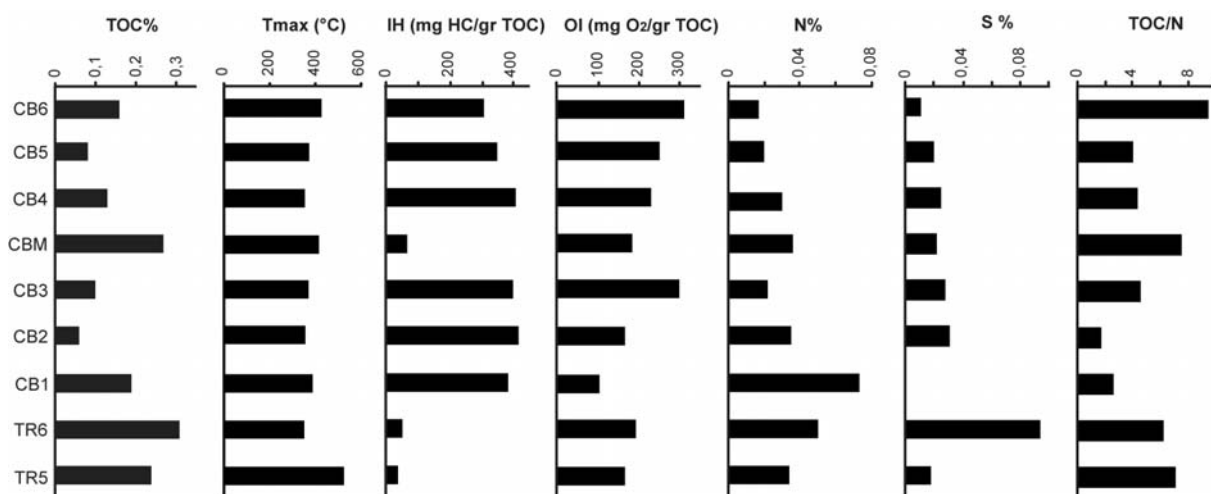


Fig. 9.14. Istogramma del carbonio organico totale (TOC), temperatura massima di pirolisi (Tmax), Indice dell'idrogeno (IH), indice dell'ossigeno (OI), Azoto (N) e zolfo (S) per i campioni della sezione di Cropalati.

campione	TMAX (°C)	TOC (%)	IH (mg HC/g TOC)	OI (mg O2/g TOC)	S1 (mg HC/gr roccia)	S2 (mg HC/gr roccia)	Quantità di camp. (mg)	Temp. Iniz. Piro. (°C)	Isoterma Piro. (min)	Grad. Piro. (°C/min)	Temp. Fin. Piro. (°C)	Temp. Iniz. Ossid. (°C)	Isot. Ossid. (min.)	Grad. Ossid. (°C/min)	Temp. Fin. Ossid. (°C)
CB1	388	0,19	384	105	0,13	0,73	53,7	300	3	30	650	400	3	30	850
CB2	356	0,06	417	167	0,05	0,25	97,7	300	3	30	650	400	3	30	850
CB3	370	0,1	400	300	0,08	0,4	56,1	300	3	30	650	400	3	30	850
CBM	416	0,27	67	185	0,04	0,18	124	300	3	30	650	400	3	30	850
CB4	354	0,13	408	231	0,09	0,53	63,6	300	3	30	650	400	3	30	850
CB5	373	0,08	350	250	0,05	0,28	89,3	300	3	30	650	400	3	30	850
CB6	424	0,16	306	312	0,06	0,49	96	300	3	30	650	400	3	30	850
TR1	436	0,21	57	333	0,01	0,12	129	300	3	30	650	400	3	30	850
TR2	432	0,67	76	104	0,05	0,51	111,1	300	3	30	650	400	3	30	850
TR3	588	0,09	22	556	0,01	0,02	128	300	3	30	650	400	3	30	850
TR4	410	0,88	143	57	0,2	1,26	103	300	3	30	650	400	3	30	850
TR5	525	0,24	38	167	0,03	0,09	150	300	3	30	650	400	3	30	850
TR6	351	0,31	48	194	0,05	0,15	114	300	3	30	650	400	3	30	850
CB4D	388	0,03	200	667	0,04	0,06	124	300	3	30	650	400	3	30	850
CB4M	382	0,03	133	1000	0,03	0,04	144	300	3	30	650	400	3	30	850

Tab. 9.2. Dati della pirolisi Rock-Eval T6 per i campioni della sezione di Cropalati.

I dati della pirolisi Rock-Eval T6 per i campioni carbonatici del “Calcere di Base”, plottati su un diagramma pseudo Van-Krevelen (Tissot and Welte, 1984), indicano una combinazione di sorgenti organiche (Fig. 9.15). Infatti i kerogeni tipo II/III suggeriscono una composizione transizionale tra il tipo II ed il tipo III rivelandone una mistura di materia organica terrestre e marina. Inoltre, nei carbonati, i valori dell'indice dell'idrogeno (IH) mostrano una diminuzione sia verso l'alto nei singoli banchi carbonatici sia verso l'alto nell'intera sezione. La diminuzione dell'IH è accompagnata da un aumento dell'indice dell'ossigeno (OI). Entrambe queste tendenze possono essere attribuite a variazioni degli input continentali, correlabili a fasi di stazionamento basso del livello marino in corrispondenza del top dei banchi carbonatici.

I campioni della formazione del Tripoli (TR) ed il campione di marne (CBM) intercalato al Calcere di Base mostrano valori più bassi dell'indice dell'idrogeno (IH) e valori estremamente variabili dell'indice dell'ossigeno (OI) (Fig. 9.12). Ciò potrebbe indicare una materia organica più evoluta rispetto a quella preservata nei livelli carbonatici (Fig. 9.15).

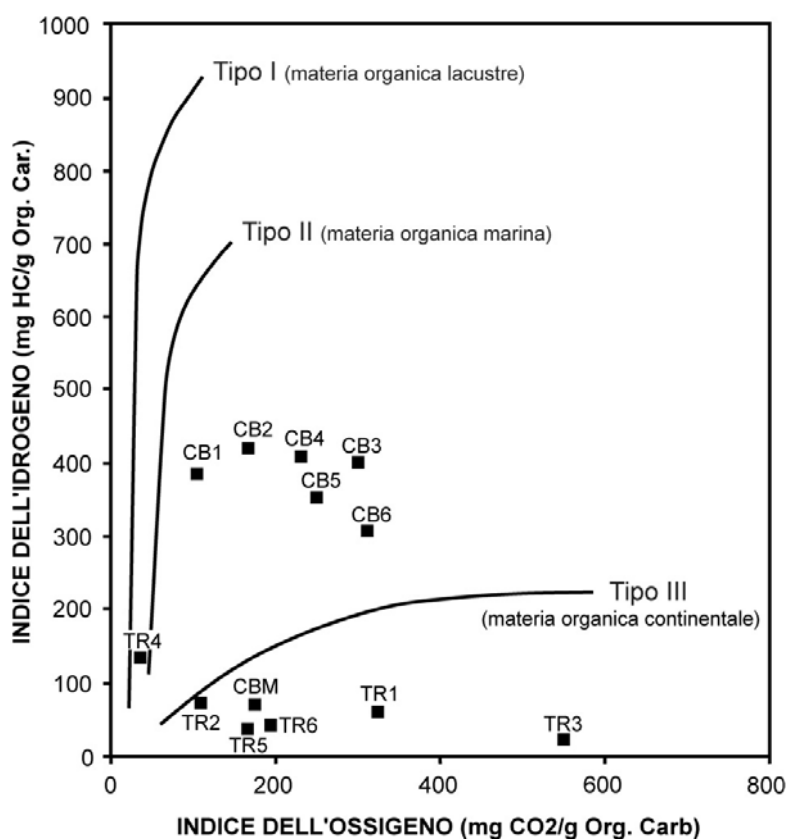


Fig. 9.15. Valori dell'indice dell'idrogeno (IH) e dell'indice dell'ossigeno (OI) nella sezione di Cropalati plottati in un diagramma pseudo Van Krevelen su cui sono indicati i tre principali tipi di kerogene.

Le analisi Leco hanno registrato quantità molto basse di zolfo e di azoto elementare (Tab. 9.1). Tali elementi tendono a diminuire verso l'alto dei singoli banchi carbonatici. Questo trend è in accordo con la diminuzione dell'indice dell'idrogeno e ciò è presumibilmente dovuto ad una diminuzione degli input di origine marina/algale nella materia organica (Fig. 9.14).

Nei campioni analizzati i valori bassi del carbonio organico (TOC) possono essere messi in relazione con il basso contenuto in zolfo. Al contrario le analisi sulla materia organica sedimentaria, depositata in condizioni sulfurizzanti delle evaporiti messiniane in Italia e Spagna, mostrano un alto contenuto in carbonio organico (Schaeffer et al., 1995a, 1995b; Sinninghe Damsté et al., 1995; Kenig et al., 1995; Gelin et al., 1995; Keely et al., 1995; Russel et al., 1997; Schaeffer-Reiss et al., 1998). Questa discrepanza di dati riflette ovviamente diverse condizioni geochimiche nei due contesti ambientali. Infatti, in ambienti ipersalini e/o anossici, con abbondante zolfo, la preservazione delle misture lipidiche sembra essere favorita dalla formazione di composti sulfurei. Il basso contenuto in carbonio organico nei campioni carbonatici analizzati potrebbe indicare un ambiente deposizionale di acqua bassa ben aerato, mentre i valori leggermente alti negli strati marnosi e diatomitici potrebbero indicare una deposizione in condizioni meno ossigenate o una migliore preservazione della MO dovuta alla matrice argillosa molto fine che inibisce i processi diagenetici.

Sezione di Mendicino (CM)

I campioni della sezione di Mendicino mostrano valori del carbonio organico totale molto bassi (0,01% - 0,06%), valori dell'indice dell'idrogeno (IH) compresi tra 50 e 300 mg HC/gr TOC e valori dell'indice dell'ossigeno molto alti, compresi tra 667 e 2000 mg HC/gr TOC (Tab. 9.3). I valori bassi del carbonio organico non permettono di interpretare tali dati in termini di condizioni deposizionali. I valori estremamente alti dell'indice dell'ossigeno potrebbero, in parte, derivare da un'errata programmazione della temperatura del forno di pirolisi che ha portato alla registrazione (per quando concerne il picco S3) non solo della CO₂ della frazione organica ma anche di quella connessa alla fase minerale. Ciò ha portato ad una sovrastimazione della ricchezza in ossigeno della materia organica (Tab. 9.3).

campioni	TMAX (°C)	TOC (%)	IH (mg HC/g TOC)	OI (mg O2/g TOC)	S1 (mg HC/gr roccia)	S2 (mg HC/gr roccia)	Quantità di camp. (mg)	Temp. Iniz. Piro. (°C)	Isoterma Piro. (min)	Grad. Piro. (°C/min)	Temp. Fin. Piro. (°C)	Temp. Iniz. Ossid. (°C)	Isot. Ossid. (min.)	Grad. Ossid. (°C/min)	Temp. Fin. Ossid. (°C)
CM13	359	0,02	200	1500	0,02	0,04	142	300	3	30	650	400	3	30	850
CM15	374	0,06	300	667	0,04	0,18	104	300	3	30	650	400	3	30	850
CM17	311	0,02	50	1000	0,01	0,01	117	300	3	30	650	400	3	30	850
CM18A'	289	0,01	100	2000	0,01	0,01	123	300	3	30	650	400	3	30	850
CM20	308	0,01	200	2000	0,01	0,02	118	300	3	30	650	400	3	30	850
CM23	384	0,02	50	1000	0,01	0,01	122	300	3	30	650	400	3	30	850
CM26	343	0,01	100	1000	0	0,01	138	300	3	30	650	400	3	30	850
CM28	606	0,02	250	1000	0,01	0,05	120	300	3	30	650	400	3	30	850

Tab. 9.3. Dati della pirolisi Rock-Eval per i campioni della sezione di Mendicino.

Sezione di San Donato di Ninea (AM)

I campioni della sezione di San Donato di Ninea mostrano valori del carbonio organico totale (TOC) compreso tra 0,27% e 0,35%, per i campioni marnosi della parte basale e valori molto bassi, compresi tra 0,01% e 0,1%, per i campioni carbonatici della parte media e alta della sezione (Tab. 9.4). L'indice dell'idrogeno (IH) varia tra 100 e 410 mg HC/gr TOC mentre l'indice dell'ossigeno (OI) varia tra 103 e 185 mg O₂/gr TOC, per i livelli marnosi della parte basale della sezione, e tra 800 e 2500 mg O₂/gr TOC per gli strati carbonatici (Tab. 9.4). Nel diagramma pseudo Van Krevelen (Fig. 9.16) sono stati plottati i valori di IH e OI relativi ai soli campioni marnosi della parte basale della sezione poiché, come per i campioni della sezione di Mendicino, si ritiene che la quantità in ossigeno organico dei campioni carbonatici sia stata sovrastimata. Nonostante ciò, considerato che per i campioni marnosi i valori dei picchi S2 (Fig. 9.17), relativi ai composti idrocarboniosi rilasciati durante la pirolisi, sono affidabili ed essendo i valori dell'IH molto vicino a quelli dei campioni carbonatici, è ragionevole supporre anche per questi ultimi una natura mista, marina/terrestre, degli apporti organici.

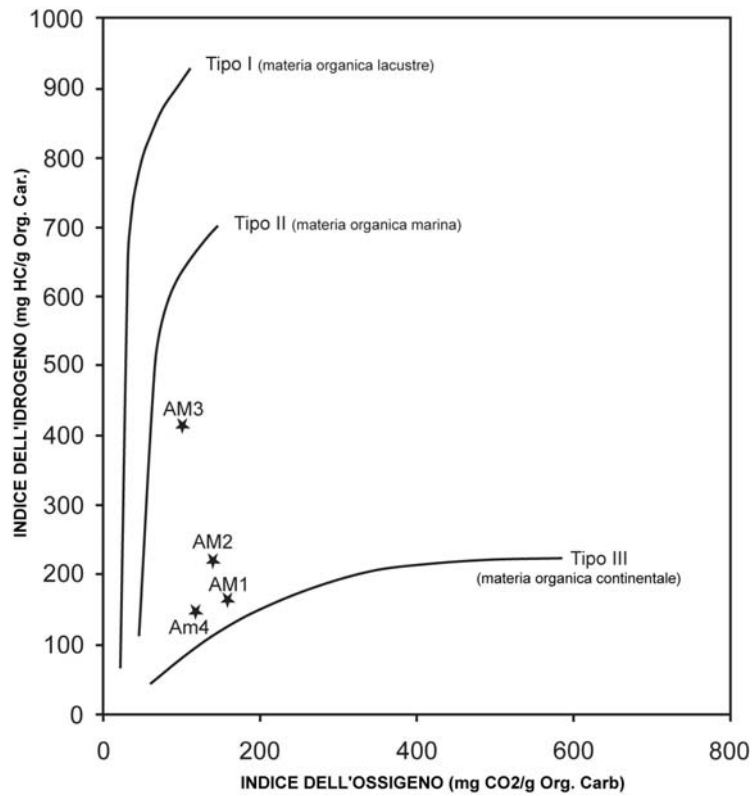


Fig. 9.16. Valori dell'indice dell'idrogeno (IH) e dell'indice dell'ossigeno (OI) nella sezione di San Donato di Ninea plottati in un diagramma pseudo Van Krevelen.

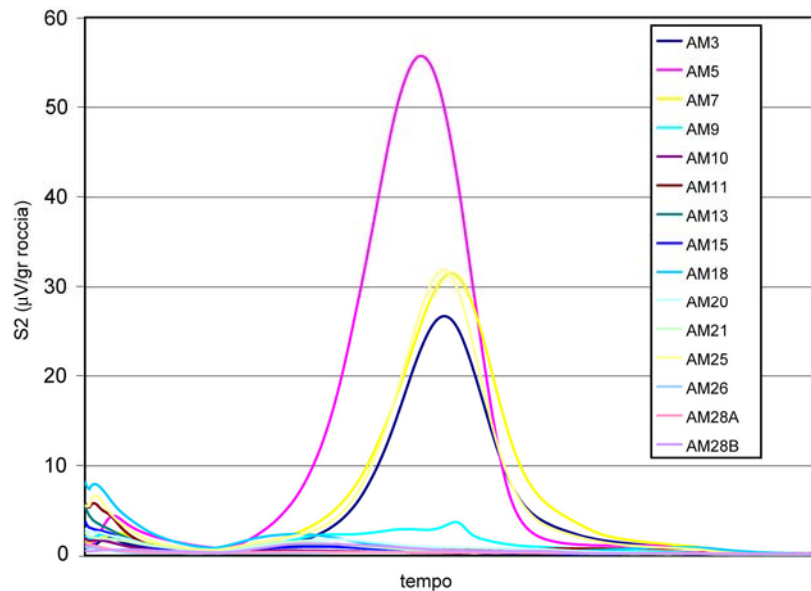


Fig. 9.17. Composti idrocarboniosi (picchi S2), dei campioni della sezione di San Donato di Ninea, liberati durante la pirolisi.

campione	TMAX (°C)	TOC (%)	IH (mg HC/g TOC)	OI (mg O2/g TOC)	S1 (mg HC/gr roccia)	S2 (mg HC/gr roccia)	Quantità di camp. (mg)	Temp. Iniz. Piro. (°C)	Isotherma Piro. (min)	Grad. Piro. (°C/min)	Temp. Fin. Piro. (°C)	Temp. Iniz. Ossid. (°C)	Isot. Ossid. (min.)	Grad. Ossid. (°C/min)	Temp. Fin. Ossid. (°C)
AM1	429	0,27	163	185	0,02	0,44	137	300	3	30	650	400	3	30	850
AM3	426	0,34	215	147	0,02	0,73	144	300	3	30	650	400	3	30	850
AM5	410	0,39	410	103	0,06	1,6	123	300	3	30	650	400	3	30	850
AM7	431	0,65	146	138	0,03	0,95	117	300	3	30	650	400	3	30	850
AM9	435	0,1	150	800	0,03	0,15	114	300	3	30	650	400	3	30	850
AM10	299	0,02	150	2500	0,02	0,03	137	300	3	30	650	400	3	30	850
AM11	343	0,03	267	1667	0,06	0,08	117	300	3	30	650	400	3	30	850
AM13	315	0,03	167	1667	0,04	0,05	124	300	3	30	650	400	3	30	850
AM15	330	0,03	133	1000	0,03	0,04	150	300	3	30	650	400	3	30	850
AM18	319	0,05	220	1200	0,09	0,11	124	300	3	30	650	400	3	30	850
AM20	343	0,06	133	1667	0,03	0,08	116	300	3	30	650	400	3	30	850
AM21	314	0,04	125	2000	0,03	0,05	125	300	3	30	650	400	3	30	850
AM26	377	0,01	100	4000	0,01	0,01	102	300	3	30	650	400	3	30	850
AM28A	327	0,02	100	1000	0,01	0,02	123	300	3	30	650	400	3	30	850
AM28B	323	0,03	167	1667	0,01	0,05	140	300	3	30	650	400	3	30	850

Tab. 9.4. Dati della pirolisi Rock-Eval T6 per i campioni della sezione di San Donato di Ninea.

Sezione di Lattarico (TF)

I dati della pirolisi Rock-Eval T6 sui campioni della sezione di Lattarico mostrano: valori del carbonio organico totale (TOC) molto bassi, compresi tra 0,01% e 0,02%; valori dell'indice dell'idrogeno (IH) compresi tra 0 e 100 mg HC/gr TOC; valori dell'indice dell'ossigeno (OI) estremamente alti. La quasi totale assenza di composti idrocarboniosi non ha consentito ulteriori analisi di dettaglio sulla MO.

SICILIA

Sezione di Serra Pirziata (SP) e di Marianopoli (M)

La sezione di Serra Pirziata mostra valori del carbonio organico totale (TOC) compresi tra 0,05% e lo 0,21%, valori dell'indice dell'idrogeno (IH) compresi tra 86 e 520 mg HC/gr TOC e valori dell'indice dell'ossigeno (OI) compresi tra 95 e 500 mg O₂/gr TOC (Tab. 9.5).

La sezione di Marianopoli mostra valori del carbonio organico totale compresi tra 0,05% e 0,19%, valori dell'indice dell'idrogeno compresi tra 121 e 467 mg HC/gr TOC e valori dell'indice dell'ossigeno compresi tra 278 e 400 mg O₂/gr TOC (Tab. 9.5).

I dati dell'IH e dell'OI, plottati su un diagramma pseudo Van Krevelen (Tab. 9.4), rivelano un kerogene misto tra il tipo II e il tipo III ossia una MO mista marina/continentale come per i campioni della Calabria Settentrionale (Fig. 9.18).

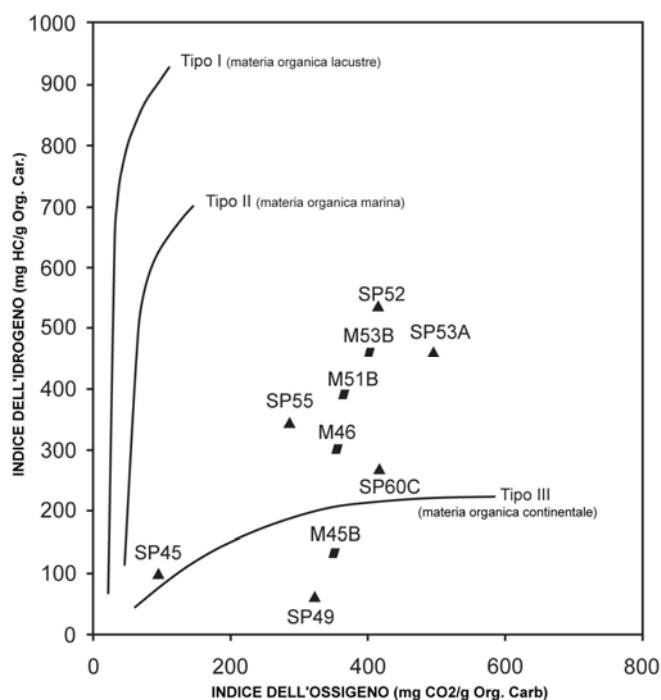


Fig. 9.18. Valori dell'indice dell'idrogeno (IH) e dell'indice dell'ossigeno (OI) per i campioni delle sezioni di Serra Pirziata (SP) e Marianopoli (M) plottati in un diagramma pseudo Van Krevelen.

SICILIA	campione	TMAX (°C)	TOC (%)	IH (mg HC/g TOC)	OI (mg O2/g TOC)	S1 (mg HC/gr roccia)	S2 (mg HC/gr roccia)	Quantità di camp. (mg)	Temp. Iniz. Piro. (°C)	Isoterma Piro. (min)	Grad. Piro. (°C/min)	Temp. Fin. Piro. (°C)	Temp. Iniz. Ossid. (°C)	Isot. Ossid. (min.)	Grad. Ossid. (°C/min)	Temp. Fin. Ossid. (°C)
Serra Pirciata	SP45	417	0,21	100	95	0,05	0,21	96,6	300	3	30	650	400	3	30	850
	SP49	582	0,14	86	286	0,04	0,12	99	300	3	30	650	400	3	30	850
	SP52	423	0,05	520	400	0,06	0,26	79	300	3	30	650	400	3	30	850
	SP53A	363	0,04	475	500	0,04	0,19	134	300	3	30	650	400	3	30	850
	SP55	422	0,07	343	286	0,05	0,24	89,4	300	3	30	650	400	3	30	850
	SP60C	607	0,12	267	417	0,08	0,32	55,3	300	3	30	650	400	3	30	850
Marianopoli	M45B	468	0,19	121	345	0,26	0,23	118	300	3	30	650	400	3	30	850
	M46	416	0,05	300	278	0,02	0,15	127	300	3	30	650	400	3	30	850
	M53B	450	0,05	460	400	0,05	0,23	78,6	300	3	30	650	400	3	30	850
	M51B	432	0,06	467	333	0,06	0,28	84,4	300	3	30	650	400	3	30	850

Tab. 9.5. Dati della pirolisi Rock-Eval T6 per i campioni delle sezioni di Serra Pirciata e Marianopoli (Sicilia).

9.2.2. *Palinofacies*

L'esame dei preparati palinologici in luce trasmessa e in fluorescenza e dei separati densimetrici in luce riflessa hanno permesso di distinguere la natura dei detriti organici preservati nei sedimenti analizzati.

CALABRIA

Sezione di Cropalati (CB, TR)

Nei campioni carbonatici (CB) il contenuto in detriti organici insolubili (kerogene) è molto basso, mentre è maggiore nei campioni marnosi del Tripoli e nelle marne intercalate ai banchi carbonatici (Fig. 9.19). Di conseguenza non è stato possibile effettuare una stima quantitativa, ma solo delle osservazioni qualitative sulle principali frazioni e sulle loro variazioni nella sezione.

Il kerogene in questa sezione mostra due principali tipi di componenti: materia organica amorfa (AOM) e micro-detriti organici strutturati, comprendenti sia materiali di origine terrestre (detriti vascolari, spore e pollini) sia resti di organismi fitoplanctonici. In generale, le osservazioni confermano l'origine mista della materia organica, dedotta dall'analisi Rock-Eval. Sono state individuate due famiglie di materia organica amorfa: una scura alterata e una giallina preservata (Fig. 9.19a, b; Tav. 1, figs. 1, 3, 8). L'assenza di strutture in questo materiale rende difficile l'identificazione della sua origine e natura. Comunque la correlazione osservata tra la presenza di questi elementi e i valori alti dell'indice dell'idrogeno (IH), suggerisce un'origine batterica e/o algale. Inoltre, l'intensa fluorescenza della AOM preservata conferma l'alto potenziale in idrogeno. Oltre a queste famiglie di AOM sono presenti anche particelle strutturate di origine vascolare terrestre (Fig. 9.19d; Tav. 2, figs. 2, 7, 10, 11). Il materiale terrestre è stato diviso in due gruppi. Il primo gruppo include materiale traslucido comprendente sia tessuti ligno-cellulosi giallini sia particelle gelificate rossicce (Fig. 9.19d, h; Tav.3, fig. 7), derivanti probabilmente da materiale pedogenetico (Bourdon et al., 2000; Sebag et al., 2006). Il secondo gruppo consiste in detriti opachi di piccola dimensione con forma tabulare o equidimensionale (Fig. 9.19c; Tav. 3, figs. 1, 4), identificati come materiale terrestre ossidato. Alcuni di questi detriti mostrano strutture residuali come celle opache e cavità vuote. Questo materiale è stato identificato come frammenti vascolari carbonizzati. Gli elementi strutturati sono rappresentati anche da spore, pollini (Fig. 9.19e; Tav. 4, figs. 6-8; Tav. 5, figs. 1-4) e resti di organismi fitoplanctonici (Fig. 9.19f; Tav. 4, figs.

1a, 2b; Tav. 5, fig. 5). Questi ultimi hanno forma subsferica e dimensioni mediamente intorno ai 10 μm . La parete di questi organismi è molto esile, spesso pieghettata e non presenta aperture. È da notare che alcune forme mostrano talvolta una parete ispida con numerosi e corti processi. Molto probabilmente tali organismi sono i precursori della materia organica amorfa a cui sono associati.

La presenza di spore e pollini ben preservati e fluorescenti indica che questi elementi non hanno subito degradazione e/o ossidazione, ciò suggerisce un ambiente sedimentario caratterizzato da una colonna d'acqua con periodiche condizioni disossiche/subossiche al fondo. Tale ipotesi è confermata dalla presenza di sottili laminazioni scure, ricche in materia organica, osservate nelle microfacies detritiche.

Altri elementi frequenti nelle palinofacies sono gli zooclasti, rappresentati da frammenti dell'esoscheletro di piccoli artropodi, probabilmente attribuibili a copepodi (Fig. 9.19g; Tav. 3, fig. 8b; Tav. 4, fig. 2a; Tav. 6, figs. 1, 5).

Questi micro-detriti organici sono presenti in tutte le palinofacies dei campioni della sezione di Cropalati, ma in proporzioni diverse. I campioni tripolacei sono costituiti prevalentemente da materia organica amorfa e da materiale di origine terrestre. Quest'ultima è presente nel campione TR5 prevalentemente sottoforma di frammenti ossidati e molto evoluti. Il campione TR6 mostra la stessa composizione kerogenica del campione TR5 ma con un incremento di materia organica amorfa, una diminuzione di frammenti ossidati e la presenza di piccoli frammenti silicei tabulari che potrebbero derivare da scheletri di diatomee.

Le palinofacies dei campioni carbonatici sono caratterizzate da una predominanza di materia organica amorfa. Diversamente dai livelli tripolacei, queste palinofacies sono ricche di membrane di forma subsferica, traslucide e altamente fluorescenti, derivanti da fitoplancton. Abbondanti sono i frammenti dell'esoscheletro di copepodi.

In generale si nota una tendenza, verso l'alto nei singoli banchi carbonatici, di un aumento dei detriti di origine terrestre (Fig. 9.19). Questa tendenza è in accordo con i dati della pirolisi Rock-Eval e testimonierebbe periodici abbassamenti del livello marino con conseguente aumento della fase erosiva e quindi degli apporti terrestri. Le palinofacies del campione CBM (marne intercalate ai banchi carbonatici) mostrano una composizione simile a quella dei campioni tripolacei ma con un notevole aumento della frazione organica terrestre prevalentemente rappresentata da materiale pedogenetico.

L'esame del separato densimetrico per il solo campione CB2 ha messo in evidenza frammenti di vitrinite e di inertinite, di dimensione diversa e detriti grigiastri immaturi assimilabili a particelle di huminite. Nello stesso preparato sono stati osservati zooclasti,

filamenti presumibilmente di origine batterica e numerosi elementi amorfi di aspetto gelatinoso attribuibili alla matrice micritica organominerale. Tali elementi possono essere attribuiti a sostanza organica solubile, di origine batterica o algale, legata a matrice minerale.

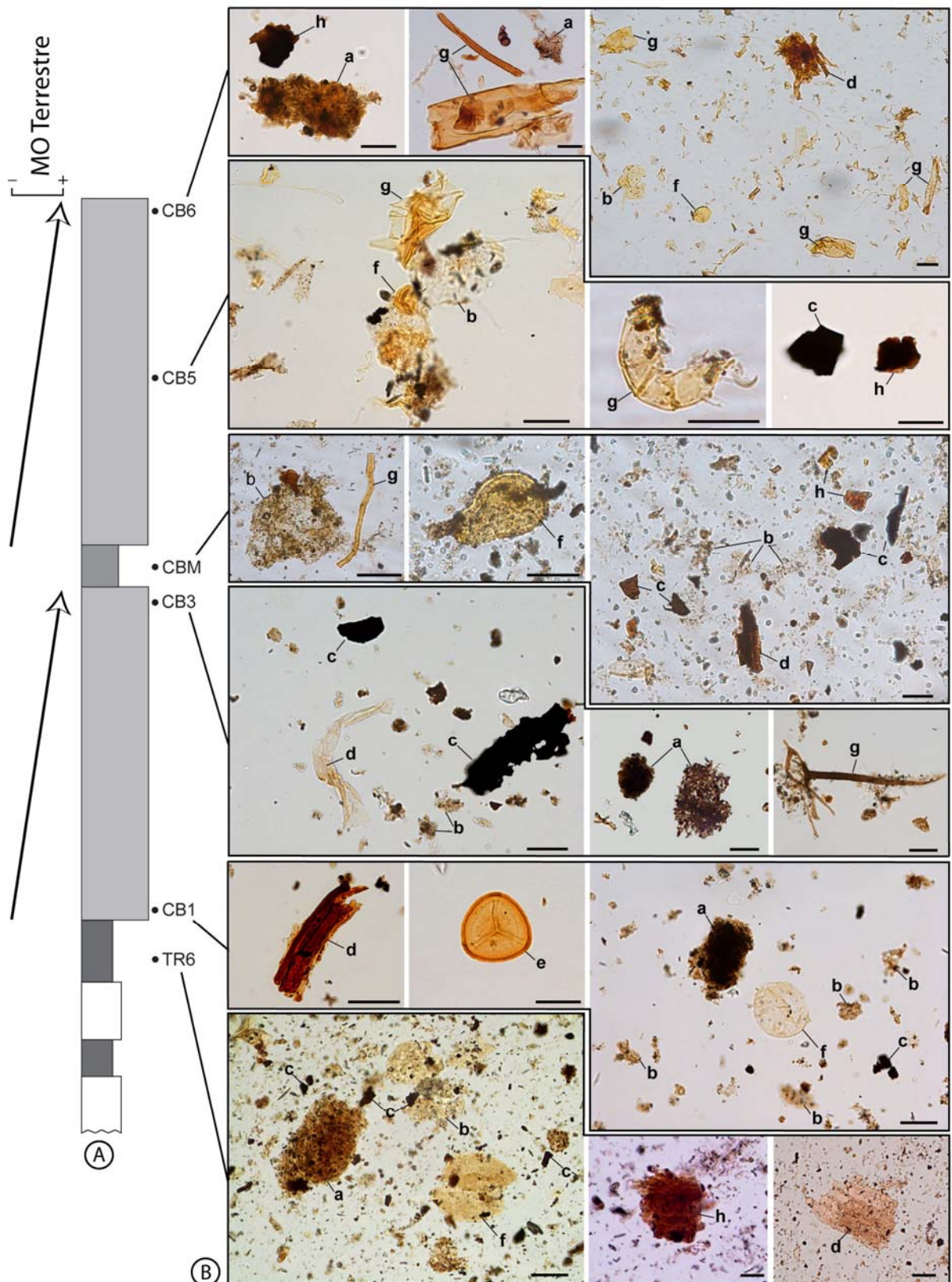


Fig. 9.19. (A) Colonna stratigrafica semplificata con l'ubicazione dei campioni selezionati. (B) Distribuzione delle principali palinofacies nei campioni analizzati. Sono riportate solo le palinofacies più ricche in micro detriti organici. (a) Materia organica amorfa alterata (AOM); (b) AOM preservata; (c) detriti terrestri carbonizzati o ossidati; (d) tessuti ligno-cellulosi derivati da piante superiori; (e) grani di spore e pollini; (f) organismi fitoplanctonici; (g) esoscheletri di piccoli artropodi (copepodi); (h) detriti terrestri gelificati; (scala della barra 20 μ m).

Sezione di San Donato di Ninea (AM), di Lattarico (TF) e di Mendicino (CM)

Rispetto i campioni della sezione di Cropalati le palinofacies delle sezioni di San Donato di Ninea, Lattarico e Mendicino sono caratterizzate da numerosi elementi amorfi di origine algale o batterica (Tav. 1, figs. 2, 6, 7). Tali elementi sono sempre associati a resti di organismi fitoplanctonici, di colore giallino o trasparenti e molto fluorescenti (Tav. 4, fig. 9).

Tra i detriti di origine terrestre sono presenti: grossi elementi tabulari a struttura reticolare o fibroso-parallela di colore marrone e non fluorescenti (Tav. 2, figs. 1, 4, 6, 12); membrane di forma e dimensione variabile, traslucide o di colore giallino omogeneo, leggermente fluorescenti e attribuibili a cuticole. Queste membrane sono presenti in percentuale maggiore nei campioni della sezione di Mendicino (CM).

Altri elementi di origine terrestre sono rappresentati da: frammenti tabulari o equidimensionali completamente opachi, di piccole dimensioni e non fluorescenti (Tav. 3, fig. 2); elementi opachi con bande rossicce in cui non è possibile osservare le microstrutture interne probabilmente a causa dell'intensa gelificazione; piccoli frammenti di resina e tracheidi.

SICILIA

Sezione di Serie Serra Pirciata (SP)

Nella sezione di Serra Pirciata i bassi valori del carbonio organico totale, ottenuti con la pirolisi Rock-Eval, riflettono il basso contenuto in elementi organici osservati nei preparati palinologici. Il campione SP45, prelevato nella parte basale della sezione, presenta un alto contenuto in elementi amorfi di origine algale o batterica (Tav. 1, fig. 4), così come testimoniato dalla presenza di organismi fitoplanctonici a forma subcircolare e ad alta fluorescenza (Tav. 5, fig. 2). Tra i detriti di origine terrestre sono invece presenti: elementi di forma irregolare e a spigoli vivi, opachi e non fluorescenti (Tav. 3, fig. 6); membrane vegetali; elementi strutturati di colore marroncino non fluorescenti (Tav. 2, fig. 6). Gli zooclasti rappresentano la frazione minoritaria (Tav. 6, fig. 4).

I campioni SP52, SP55 e SP60C mostrano un aumento della frazione detritica di origine terrestre, rappresentata sia da elementi di piccole dimensioni, tabulari o equidimensionali, evoluti e molto probabilmente rimaneggiati, sia da frammenti di maggiore dimensione, di colore marrone e con struttura fibroso-parallela o reticolare. L'aumento verso l'alto della sezione della frazione detritica terrestre e la diminuzione della MO di origine marina è

testimoniata dalla diminuzione della materia organica amorfa (AOM) associata alla progressiva scomparsa degli organismi fitoplanctonici.

Sezione di Marianopoli (M)

Così come per le altre sezioni anche nella sezione di Marianopoli i dati geochimici e i preparati palinologici indicano una materia organica mista di origine continentale e marina.

Nelle palinofacies sono presenti tre gruppi principali:

1) materia organica amorfa di colore marroncino chiaro che presenta piccole inclusioni di minerali completamente opachi; l'origine di tali elementi è incerta, ma probabilmente algale o batterica, in quanto sono associati ad organismi fitoplanctonici subcircolari ed a filamenti verosimilmente batterici (Tav. 1, fig. 5);

2) grossi frammenti di elementi tabulari o equidimensionali, traslucidi o giallini, in cui è difficile riconoscere le microstrutture; in alcuni si osservano strutture fibroso parallele o a celle rettangolari che farebbero pensare ad una loro origine da vegetali terrestri (Tav. 2, figs. 3, 5, 8);

3) elementi di forma e dimensione variabile, generalmente a spigoli vivi, opachi e non fluorescenti, attribuibili a frammenti di vegetali terrestri molto evoluti. Tali elementi rappresentano detriti probabilmente rimaneggiati (Tav. 3, figs. 3, 5).

Tra gli elementi minoritari sono da indicare gli zooclasti (Tav. 6, fig. 6). Nel separato densimetrico eseguito sul campione M53B sono stati osservati numerose particelle attribuibili a vitrinite e ad inertinite. Ulteriori micro-detriti sono rappresentati da flocculi composti da una matrice minerale tenuta insieme da una sostanza colloidale di colore marroncino e altamente fluorescente. Tali elementi possono essere attribuiti a sostanza organica amorfa solubile, di origine batterica o algale.

9.2.3. Gas Cromatografia – Spettrometria di Massa

Le analisi in Gas Cromatografia – Spettrometria di Massa (GC-MS) hanno permesso di identificare i principali fossili molecolari (biomarkers).

I biomarkers sono fossili molecolari derivati da precursori biochimici prodotti da ogni organismo viventi. Essi forniscono informazioni sull'origine della materia organica e sulle condizioni ambientali durante la deposizione e il seppellimento (diagenesi). Indagini molecolari sono state effettuate solo sui campioni della sezione di Cropalati; tra i lipidi da essi estratti sono stati analizzati gli acidi grassi e gli idrocarburi alifatici e ciclici.

BIOMARKERS

Acidi grassi

Un esempio rappresentativo (campione TR5) della distribuzione degli acidi grassi è illustrato nella figura 9.20. I cromatogrammi ottenuti dalla frazione acida sono costituiti da una serie di acidi grassi a catena lineare, nel range 14 - 32 atomi di carbonio (Tab. 9.6).

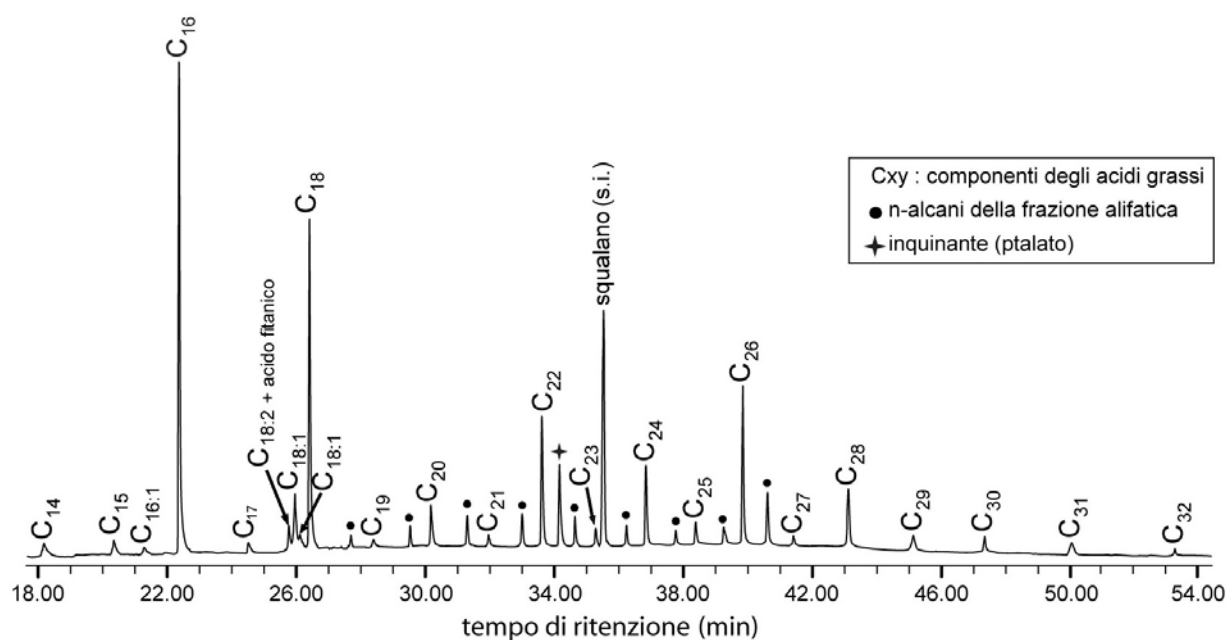


Fig. 9.20. Gas cromatogramma parziale della frazione acida del campione TR5 illustrante la distribuzione dei principali acidi grassi.

componente		nC14	nC15	nC16	nC17	nC18	nC19	nC20	nC21	nC22	nC23	nC24	nC25	nC26	nC27	nC28	nC29	nC30	nC31	nC32
tempo di ritenzione (min)		18,43	20,56	22,57	24,69	26,55	28,51	30,25	32	33,63	35,96	36,8	38,31	39,75	41,28	42,95	44,86	47,04	49,64	52,76
campione	TR5	0,116	0,1	1,882	0,064	1,203	0,062	0,167	0,042	0,456	0,069	0,318	0,088	0,548	0,036	0,288	0,037	0,065	0	0,022
	TR6	0,338	0,296	2,876	0,125	1,417	0,039	0,525	0,104	1,24	0,084	0,614	0,186	0,658	0,147	0,885	0,089	0,224	0,069	0,223
	CB1	0,002	0	0,158	0	0,347	0	0	0	0,101	0	0,017	0	0,152	0	0,169	0	0	0	0
	CB1S	0,094	0,151	1,607	0,148	2,447	0,392	1,31	0,883	3,113	2,086	6,912	1,31	5,919	0,575	2,029	0,284	0,642	0,259	0,168
	CB3	0,003	0	0,33	0	0,678	0	0,165	0	0,169	0	0,159	0	0,265	0	0,28	0	0	0	0
	CBM	0,029	0,068	0,459	0,032	0,911	0,064	0,324	0,11	0,958	0,281	2,066	0,517	2,752	0,544	2,127	0,492	0,98	0,462	0,511
	CB4D	1,106	0,475	25,44	0,936	27,9	0,21	0,742	0	0,59	0,151	0,373	0,28	0,452	0,306	0,835	0	0,212	0	0
	CB4M	0,021	0,046	2,167	0,147	5,488	0,009	0,233	0,018	0,109	0,019	0,147	0,056	0,151	0,005	0,068	0	0,181	0	0
	CB5	0,001	0	0,001	0	0,434	0	0	0	0	0	0,031	0	0,035	0	0,033	0	0	0	0
	CB6	0,006	0	0,321	0	0,514	0	0,105	0	0,096	0	0,098	0	0,175	0	0,26	0	0,181	0	0,034

Tab. 9.6. Valori quantitativi (GC-FID) e tempo di ritenzione degli acidi grassi saturi nella sezione di Cropolati.

La distribuzione degli acidi grassi mostra una forte predominanza di omologhi con numero pari in atomi di carbonio. Tale distribuzione è bimodale, con una prima moda centrata nel componente nC_{16} o nC_{18} e con una seconda moda all'interno dell'intervallo degli acidi grassi a catena lunga.

Nella frazione acida sono stati registrati anche l'acido grasso nC_{16} monoinsaturo ($C_{16:1}$) e l'acido grasso nC_{18} mono- ($nC_{18:1}$) e diinsaturo ($nC_{18:2}$) (Fig. 9.20; 9.21; Tab. 9.7). Componenti associati a materia organica di origine batterica.

componente		$nC_{16:1}$	$nC_{18:2}$ + acido fitanico	$nC_{18:1}$
tempo di ritenzione (min)		21,15	25,913	26,227
campioni	TR5	0,03171	0,11587	0,45911
	TR6	0,03002	0,16301	0,32493
	CB1	0	0,03145	0,15785
	CB1S	0,0539	0,22619	0,38875
	CB3	0	0	0,43381
	CBM	0,01975	0,30729	0,8499
	CB4D	0,32387	1,17232	4,0065
	CB4M	0,03178	1,57507	1,87797
	CB5	0	0,01529	0,12248
	CB6	0	0,04096	0,80826

Tab. 9.7. Valori quantitativi e tempo di ritenzione degli acidi grassi insaturi nella sezione di Cropalati.

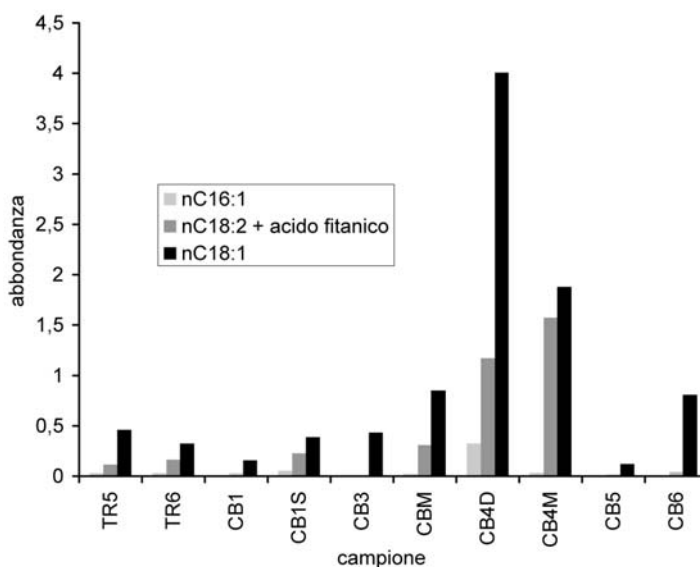


Fig. 9.21. Istogramma illustrante le variazioni in abbondanza degli acidi grassi insaturi nella sezione di Cropalati.

Le specie insature degli acidi grassi sono registrati in sedimenti recenti depositati in condizioni da marine normali (Chuecas and Riley, 1969; Grimalt and Albaigés, 1990; Volkman et al., 1980) a sistemi ipersalini (Barbé et al., 1990; Grimalt et al., 1992). Questi componenti non sono registrati in sedimenti più vecchi di 6 Ma (Rhead et al., 1971). Comunque, in alcuni casi essi possono essere preservati (Parker, 1969; Russel et al., 1997) e la loro presenza nella sezione di Cropalati costituisce uno di questi casi inusuali. La preservazione di questa firma algale/batterica è particolarmente significativa nel campione carbonatico CB4M, nel quale sono evidenti chiare strutture microbialitiche/stromatolitiche.

Non sono presenti acidi grassi a catena ramificata, quali le forme iso e anteiso, e le forme cicliche, mentre è presente acido fitanico. Poiché questo componente coeluisce, nelle nostre condizioni analitiche, con il componente $nC_{18:2}$ la sua presenza è stata certificata tramite analisi in GC-MS.

Gli omologhi saturi a catena corta sono i componenti più abbondanti in tutti i campioni, ad eccezione dei campioni CB1S e CBM dove sono subordinati alle catene lunghe (Fig. 9.19). Tra le catene corte, il componente nC_{16} è quello dominante nei campioni tripolacei, mentre il componente nC_{18} è quello più abbondante nei campioni del Calcare di Base. Questi due componenti caratterizzano le distribuzioni degli acidi grassi saturi dei campioni CB4D e CB4M (Fig. 9.22).

I componenti a catena lunga mostrano la stessa distribuzione nei sedimenti siltitici (CB1S) e nelle marne (CBM). Inoltre è ben evidente, nella distribuzione degli acidi grassi, l'aumento dei componenti terrestri ($>C_{22}$) dal basso verso l'alto in ogni banco carbonatico (Fig. 9.22).

I componenti insaturi sono significativamente abbondanti nei campioni CB4D e CB4M (Fig. 9.21). Il componente $nC_{18:1}$ è quello prevalente ed è l'unico acido grasso insaturo nel campione CB3. Segue in abbondanza il componente $nC_{18:2}$ il cui picco si sovrappone a quello dell'acido fitanico, per cui l'abbondanza dei due componenti risulta sommata. Questi biomarkers sono abbondanti nella campione stromatolitico CB4M. Il componente $C_{16:1}$ è meno abbondante ma è presente sia nei campioni tripolacei sia in quelli carbonatici.

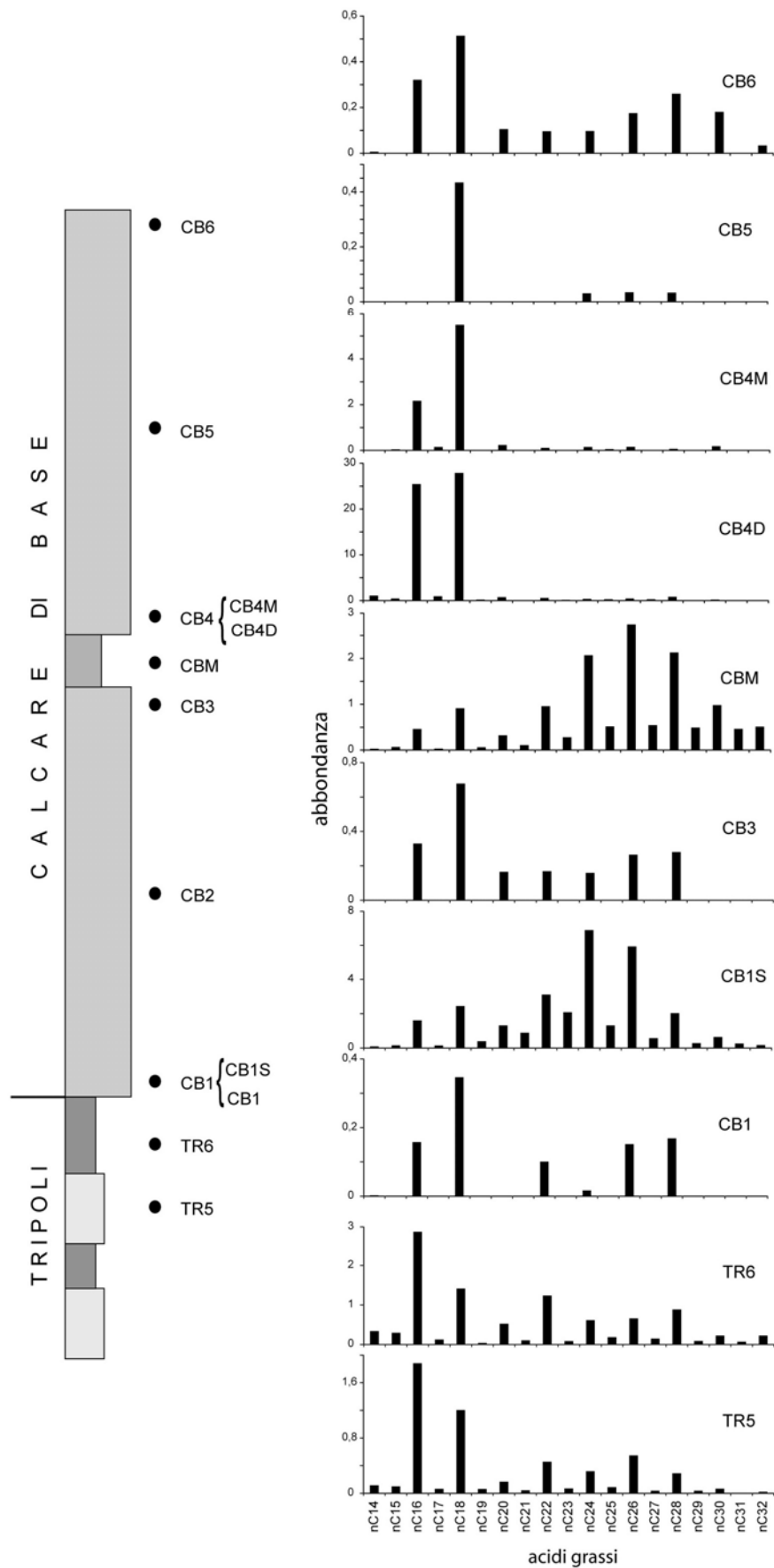


Fig. 9.22. Istogrammi illustranti la distribuzione e le variazioni in abbondanza degli acidi grassi saturi nella sezione di Cropalati.

La distribuzione degli acidi grassi permette una chiara discriminazione tra la sorgente autoctona ($<C_{22}$) e quella alloctona ($>C_{22}$). Gli acidi carbossilici a catena corta, registrati negli ambienti sedimentari sono generalmente attribuiti ad un'origine autoctona, poiché essi sono stati osservati ubiquitariamente in organismi acquatici, così come batteri e alghe. Componenti ad alto peso molecolare sono invece costituenti caratteristici delle cere di piante vascolari (Eglinton and Hamilton, 1967).

Nei campioni tripolacei, la distribuzione degli acidi grassi della frazione autoctona, in cui prevale il componente $C_{16:0}$, è connessa prevalentemente al contributo da diatomee. Al contrario nei campioni carbonatici, la distribuzione degli acidi grassi in cui predomina il componente $C_{18:0}$ è connessa all'attività batterica (Volkman et al., 1980; Russel et al., 1997).

Idrocarburi alifatici

Grazie alla loro bassa suscettibilità alla degradazione microbica rispetto alle altre famiglie molecolari, gli idrocarburi alifatici sono generalmente considerati ottimi indicatori dell'origine della materia organica. Le analisi sui campioni della sezione di Cropalati mostrano una prevalenza di alcani e subordinatamente alchilbenzeni, opani e sterani. Inoltre è presente anche una serie di alcani ramificati tra i componenti a catena lunga lineari.

Alcani

I cromatogrammi m/z 57+71+85+99+113 mostrano una serie di n -alcani nell'intervallo da nC_{16} a nC_{35} (Fig. 9.23; Tab. 9.8). Questa classe di composti mostra una distribuzione bimodale. La prima nel range nC_{16} - nC_{20} e la seconda con moda nel range nC_{25} - nC_{31} delle catene lunghe e numero dispari in atomi di carbonio. Sovrapposta a queste, un'altra distribuzione modale si massimizza in nC_{26} (exacosano) la quale non mostra predominanza in numero di omologhi dispari su quelli pari (Fig. 9.23).

I campioni tripolacei (TR5 e TR6) sono caratterizzati da una distribuzione degli n -alcani dominata dalle catene lunghe con omologhi a numero dispari in atomi di carbonio (Fig. 9.23). Questi campioni sono contraddistinti da una distribuzione unimodale nel range nC_{20} - nC_{35} , centrata in nC_{28} . Tale ripartizione interferisce con quella degli n -alcani originati da materia organica terrestre rappresentata dai componenti nC_{25} , nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} (Fig. 9.23; 9.24). I componenti con catena corta, nel range nC_{16} - nC_{22} , sono meno abbondanti, e mostrano un massimo in nC_{16} .

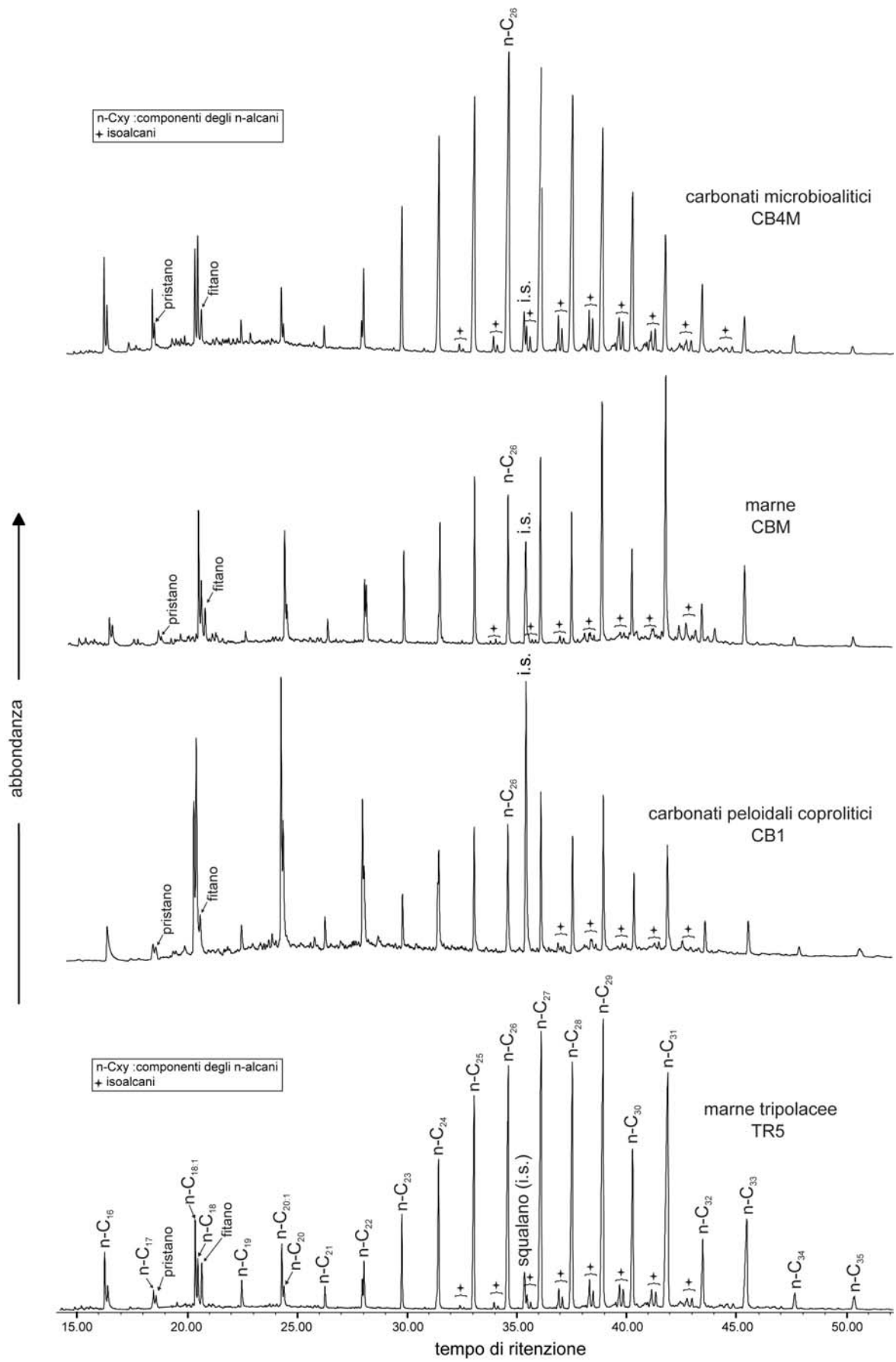


Fig. 9.23. Gas cromatogrammi parziali delle frazioni degli idrocarburi illustranti la distribuzione dei principali *n*-alceni, iso-alceni ed idrocarburi isoprenoidi. .

I campioni carbonatici mostrano la stessa distribuzione degli *n*-alcani dei campioni tripolacei, con un aumento degli omologhi con catena corta, aventi massimi in nC_{18} o nC_{20} (Fig. 9.24). Nel range degli omologhi ad alto peso molecolare, la distribuzione unimodale delle catene pari mostra un massimo in nC_{26} . Gli omologhi con numero dispari in atomi di carbonio sono massimizzati nei campioni con frazione silicoclastica (CB1S, CB4D e CBM) (Fig. 9.24).

Sono stati individuati anche una serie di alcani ramificati (isoalcani) eluenti nel range nC_{22} - nC_{33} e massimizzati tra gli omologhi nC_{27} e nC_{30} (Fig. 9.23). Questo pattern di componenti comunque non sembra avere un particolare trend evolutivo lungo la sezione ma è una ulteriore conferma della presenza di materia organica di origine batterica..

La distribuzione degli *n*-alcani indica un pattern bimodale, con moda nel range nC_{16} - nC_{20} , attribuibile a materia organica di origine algale o batterica, e nel range nC_{27} - nC_{31} , attribuibile ad una origine da piante vascolari. Tali dati quindi confermerebbero l'origine mista, marina/continentale, della materia organica.

La distribuzione modale in nC_{26} , senza predominanza in numero di atomi di carbonio pari o dispari, suggerisce una sorgente algale o batterica (Thiel et al., 1997; Baranger and Disnar, 1987; Baranger et al., 1989; Meinschein, 1969; Johnson and Calder, 1973). La presenza di tale distribuzione nella microfacies stromatolitica (campione CB4M) ne conferma l'origine batterica/cianobatterica. Ulteriormente rafforzata dagli isovalcani ripartiti tra gli *n*-alcani nC_{22} – nC_{33} .

componente	<i>n</i> C16	<i>n</i> C17	<i>n</i> C18	<i>n</i> C19	<i>n</i> C20	<i>n</i> C21	<i>n</i> C22	<i>n</i> C23	<i>n</i> C24	<i>n</i> C25	<i>n</i> C26	<i>n</i> C27	<i>n</i> C28	<i>n</i> C29	<i>n</i> C30	<i>n</i> C31	<i>n</i> C32	<i>n</i> C33	<i>n</i> C34	<i>n</i> C35	
tempo di ritenzione (min)	16,06	17,65	19,8	21,91	23,94	25,91	27,71	29,62	31,29	33,04	34,66	36,23	37,73	39,2	40,65	42,26	44,07	46,08	48,48	51,33	
campione	TR5	1,217	0,104	0,969	0,538	0,327	0,432	0,924	1,694	3,265	5,146	6,851	8,655	6,981	9,754	4,73	7,336	2,001	3,726	0,495	0,439
	TR6	0,668	0,083	0,491	0,088	0,17	0,174	0,41	0,385	0,773	1,598	2,967	5,935	6,973	10,51	6,377	7,907	2,26	2,29	0,626	0,463
	CB1	0,195	0,073	0,972	0,119	0,484	0,135	0,496	0,187	0,526	0,417	0,52	0,525	0,424	0,563	0,305	0,492	0,147	0,183	0,055	0,026
	CB1S	0,054	0,15	0,287	0,511	0,385	0,544	0,798	1,095	1,251	1,613	1,427	1,776	1,351	2,101	0,94	2,228	0,499	0,746	0,18	0,196
	CB3	0,072	0,026	0,265	0,042	0,183	0,113	0,486	0,36	0,703	0,927	1,125	1,156	0,91	1,008	0,63	0,752	0,22	0,186	0,038	0,039
	CBM	0,151	0,008	0,321	0,063	0,121	0,114	0,273	0,368	0,601	0,711	0,694	0,819	0,598	1,228	0,464	1,573	0,217	0,538	0,069	0,084
	CB4D	0,044	0,207	0,637	0,283	0,206	0,066	0,54	0,377	0,686	0,909	1,187	1,229	1,061	1,278	0,824	1,218	0,449	0,537	0,164	0,122
	CB4M	1,502	0,853	1,86	0,39	0,293	0,279	1,365	3,08	6,049	8,338	11,28	10,99	9,381	7,406	4,681	3,416	2,01	1,115	0,563	0,288
	CB5	0,291	0,041	0,307	0,03	0,913	0,055	0,09	0,25	0,735	1,237	2,911	4,919	7,015	7,855	6,035	3,642	1,875	0,923	0,505	0,276
	CB6		0	0	0	0,231	0	0,083	0,087	0,192	0,247	0,394	0,398	0,419	0,453	0,361	0,271	0,13	0,101	0,043	0

Tab. 9.8. Valori quantitativi (GC-FID) e tempo di ritenzione degli *n*-alcani nella sezione di Cropolati.

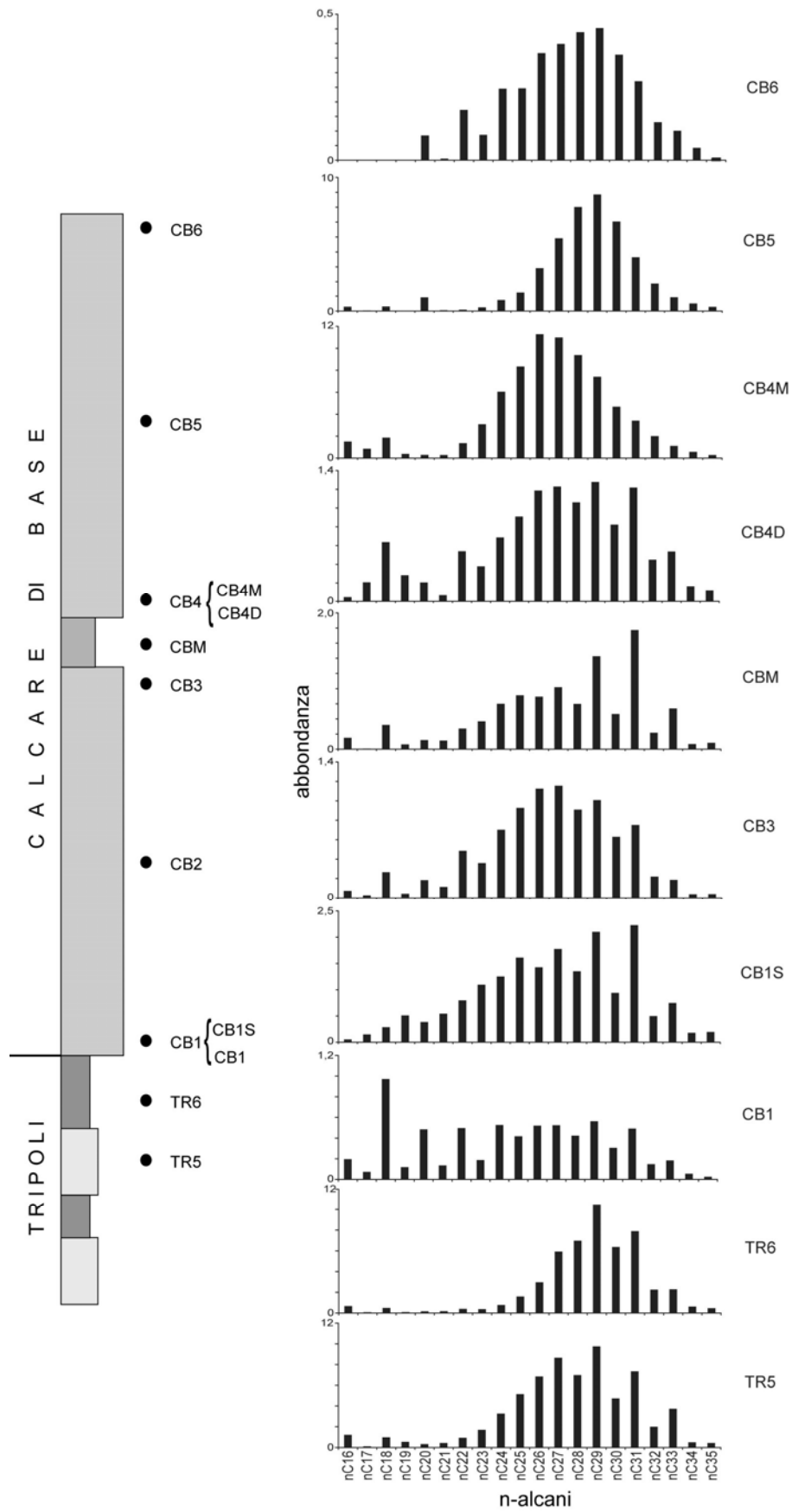


Fig. 9.24. Istogrammi illustranti la distribuzione e le variazioni in abbondanza degli *n*-alcane nella sezione di CROPALATI.

Sterani

Gli sterani sono stati registrati e quantificati tramite analisi in Gas Cromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS) sui cromatogrammi degli ioni specifici m/z 215+217+231. Essi sono stati identificati in accordo con Brassell et al. (1986) e Wolff et al. (1986). Gli sterani registrati si distribuiscono nel range C_{27} - C_{30} con isomeri distinti (Fig. 9.25).

I dismetil-sterani presenti si distribuiscono tra gli isomeri C_{27} , C_{28} e C_{29} e presentano configurazione $5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)(20R)$. Gli isomeri $5\beta(H),14\alpha(H),17\alpha(H)$ sono poco rappresentati. I componenti 4α -metil e 4β -metil sterano sono stati registrati utilizzando il cromatogramma dello ione specifico m/z 231. Entrambi questi isomeri sono stati registrati grossolanamente all'interno di tutta la sezione. Non è stata fatta la distinzione tra 4-metil,dimetil sterani (dinosterano) e 4-metil,etil sterani per l'isomero C_{30} . Inoltre non sono presenti diasterani ad eccezione dei campioni CB1 e CB3 in cui sono presenti $13\beta,17\alpha$ (20S-20R), e $13\alpha,17\beta$ (20R-20S) C_{27} diasterano (Fig. 9.25).

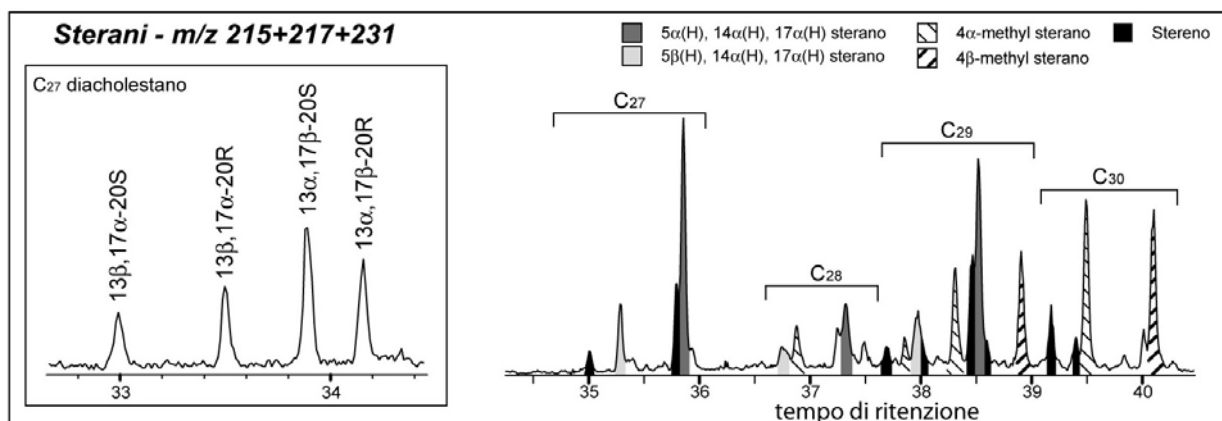


Fig. 9.25. Gas cromatogramma parziale delle frazione degli idrocarburi illustranti l'identificazione e la distribuzione dei principali sterani nei campioni analizzati.

L'omologo C_{27} è fortemente dominante in tutti i campioni eccetto per il campione CB1S, dove è subordinato agli omologhi C_{29} e C_{30} (Fig. 9.26; Tab. 9.9). I componenti totali C_{27} , C_{28} e C_{29} sono stati plottati su un diagramma ternario dal quale può essere ricavata la composizione e la probabile origine degli sterani regolari (Fig. 9.27). In tale diagramma sono stati individuati due principali gruppi: il primo è caratterizzato da alti valori in C_{27} e bassi valori in C_{28} e C_{29} , il secondo è caratterizzato da valori più alti del componente C_{29} . Il primo gruppo è costituito dai campioni carbonatici del Calcare di Base e da quelli della formazione del Tripoli, mentre il secondo è formato dai campioni silicoclastici del Calcare di Base (CB1S e CBM). Altro dato rilevante è l'assenza, nella frazione alifatica, di pregnano ed omopregnano.

isomeri		C27	C28	C29	C30	% C27
campioni	TR5	185091	21864	14340	2759	83,64
	TR6	194294	14035	24105	10996	83,59
	CB1	52947	7792	8424	521	76,55
	CB1S	226592	101953	280194	296547	37,22
	CB3	33272	3746	3902	1027	81,31
	CBM	134873	36056	79705	65307	53,8
	CB4D	11611	362	2966	65	77,72
	CB4M	31198	1938	6834	1855	78,05
	CB5	10607	550	1054	262	86,86
	CB6	3847	467	42	0	88,31

Tab. 9.9. Valori relativi (somma delle aree degli isomeri di ogni componente in GC-MS) e percentuali sul totale C27+C28+C29 degli sterani nella sezione di CROPALATI.

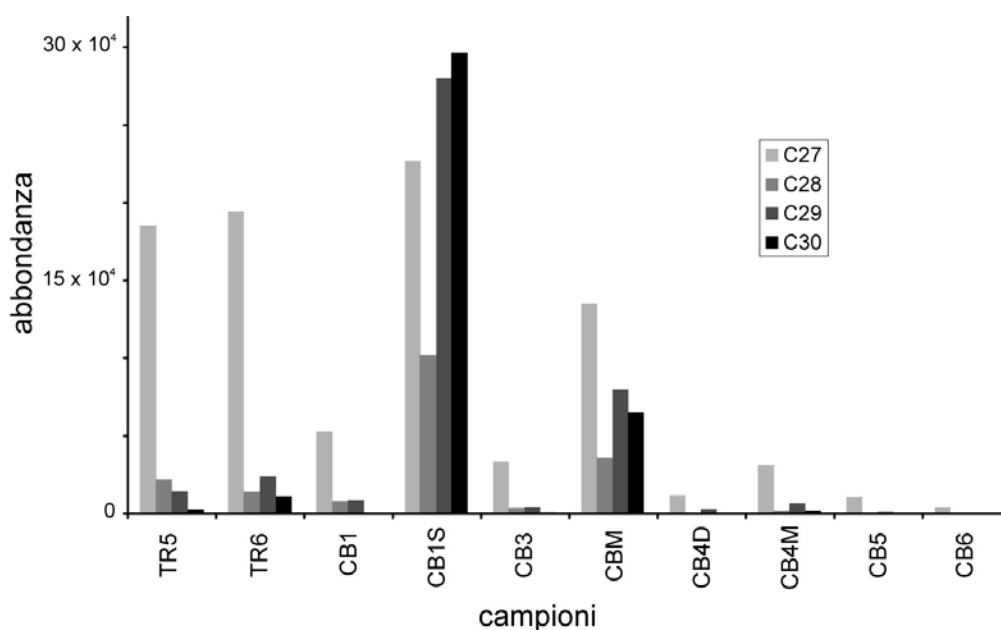


Fig. 9.26. Istogramma illustrante le variazioni in abbondanza degli sterani nella sezione di CROPALATI.

Gli idrocarburi steroidici, registrati nei sedimenti marini, derivano principalmente da organismi fotosintetici primari che prosperano nella parte alta della colonna d'acqua (Summons, 1993; Brassell, 1994). La prevalenza dell'omologo C₂₇ riflette un contributo fitoplanctonico nella materia organica (Volkman, 1986). Simili distribuzioni degli sterani sono riportati anche in altri campioni messiniani in Italia (Schaeffer et al., 1995a; Sinninghe

Damsté et al., 1995; Kening et al., 1995). Questi componenti potrebbero quindi riflettere la presenza di dinoflagellati nell'ambiente deposizionale (Volkman et al., 1980b).

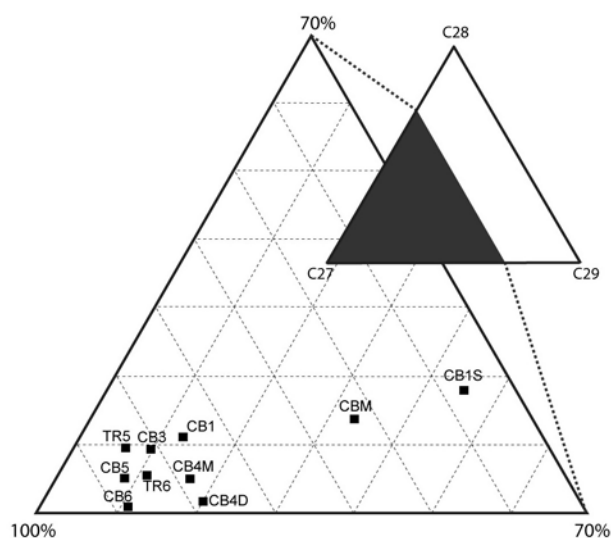
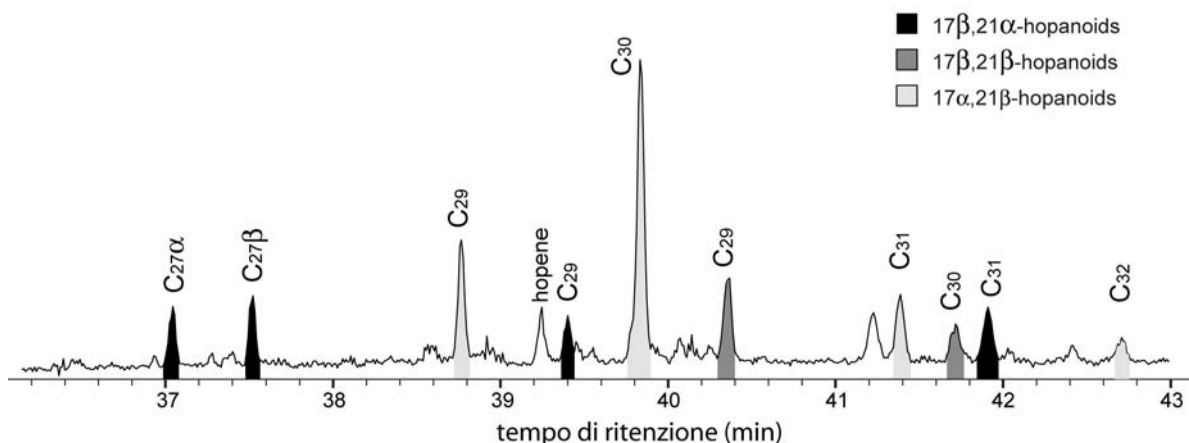


Fig. 9.27. Diagramma ternario illustrante l'abbondanza relativa degli sterani regolari C27, C28 e C29 nella frazione lipidica dei campioni della sezione di Cropalati.

L'assenza di pregnano ed omopregnano nei campioni analizzati corrobora l'ipotesi di condizioni marine normali per la deposizione del Calcarea di Base. Questi componenti sono stati infatti riportati in campioni evaporitici della successione messiniana degli Appennini (ten Haven et al., 1985), e molto probabilmente, secondo gli autori, essi sono connessi a precursori di organismi sconosciuti che vivono esclusivamente in ambienti ipersalini.

Opanoidi

I cromatogrammi di massa m/z 191 delle frazioni degli idrocarburi, di cui se ne riporta un esempio in figura 9.28, mostrano la presenza e le relative variazioni nel contenuto in opanoidi. In generale gli opani sono poco rappresentati o assenti nelle frazioni libere. Ciò nonostante, sono presenti isomeri con configurazione sia $\alpha\beta$ che $\beta\alpha$ per molti dei composti e per gli omologhi C_{29} e C_{30} è presente anche la configurazione $\beta\beta$. La distribuzione degli opanoidi è dominata dagli opani non estesi, con predominanza del membro C_{30} ($17\alpha,21\beta$ -opano). Gli altri componenti, elencati in ordine di abbondanza, sono i seguenti: C_{29} ($17\alpha,21\beta$ -noropano), C_{27} (17β and 17α -trisoropano), C_{29} ($17\beta,21\alpha$ e $17\beta,21\beta$ -noropano), e C_{30} ($17\beta,21\beta$ -opane). Sono presenti anche i componenti C_{31} ($17\alpha,21\beta$ e $17\beta,21\alpha$ -omooopano) e C_{32} ($17\alpha,21\beta$ -bisomooopano). Inoltre sono state registrate piccole quantità di opani nei campioni TR5, TR6 e CBM (Fig. 9.28).



Fog. 9.28. Gas cromatogramma parziale delle frazione degli idrocarburi illustranti l'identificazione e la distribuzione dei principali opani nei campioni analizzati.

In generale gli opani sono ben rappresentati nei campioni tripolacei. Essi sono stati registrati in buona quantità nei campioni con significativi componenti silicoclastici (CB1S e CBM). Nei campioni carbonatici gli opani sono poco rappresentati o assenti (CB4D e CB6), e decrescono in abbondanza dal basso verso l'alto di ogni banco carbonatico. La distribuzione degli opani è significativa nella microfacies stromatolitica/microbialitica (CB4M).

Anche se gli opani non sono abbondanti, la loro distribuzione indica chiaramente un input di materia organica di origine batterica (Ourisson et al., 1987).

La configurazione stereochimica degli opani cambia irreversibilmente con lo stress termico dalla loro configurazione biologica $17\beta,21\beta$ ($\beta\beta$) alla configurazione $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ (Mackenzie et al., 1980; Seifert and Moldowan, 1980). La presenza nei campioni analizzati di composti con configurazione $\beta\beta$, indica che essi hanno subito un bassissimo stress termico.

Non sono stati registrati opani estesi ($>C_{33}$), gammacerano and isorenieratano, spesso associati con sedimenti altamente anossici e/o ipersalini (Moldovan et al., 1985, ten Haven et al., 1988; Adam et al., 1993). Questi biomarkers sono stati registrati nelle sequenze evaporitiche della Sicilia e degli Appennini e ciò conferma la loro validità come markers di ambienti stressati (Schaeffer et al., 1995a, 1995b; Sinninghe Damsté et al., 1995; Kenig et al., 1995; Gelin et al., 1995; Keely et al., 1995; Schaeffer-Reiss et al., 1998). La loro assenza nei campioni del Calcare di Base suggerisce condizioni ossiche/disossiche durante la sua deposizione.

Pristano e fitano

Gli idrocarburi isoprenoidi sono poco rappresentati nei campioni studiati. La media pristano/fitano è un parametro geochimico comunemente utilizzato per stabilire il grado di

ossicITÀ dell'ambiente deposizionale. Esso è basato su diversi tipi di reazioni durante la defunzionalizzazione del fitolo, la quale dipende dalla quantità di ossigeno disponibile nell'ambiente deposizionale (Didyk et al., 1978). Generalmente in condizioni ossidanti, il prodotto dominante della defunzionalizzazione è il pristano mentre in condizioni riducenti è il fitano. Tuttavia ci sono indicazioni che questa relazione non è così semplice, poiché ci sono di altre sorgenti oltre al fitolo che possono portare alla formazione di questi due componenti (ten Haven et al., 1987).

Nei campioni analizzati il pristano ed il fitano non mostrano un particolare trend evolutivo e la distribuzione è molto variabile (Fig. 9.23; Tab. 9.10). Il Pristano mostra un massimo nel campione CB4 mentre il fitano è generalmente il componente più abbondante in tutti i campioni eccetto che per il campione TR6 ed è massimizzato nei campioni CB1S, TR5 e CB4 (Fig. 9.29).

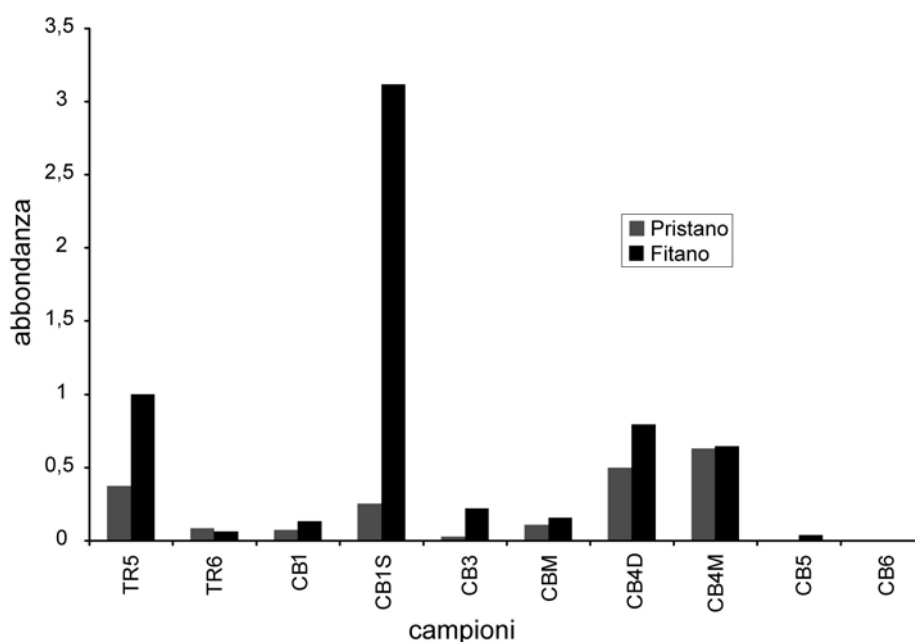


Fig. 9.29 Istogramma illustrante le variazioni in abbondanza degli idrocarburi isoprenoidi nella sezione di Cropalati.

componenti		Pristano	Fitano	Pr/nC17	Ph/nC18
campioni	TR5	0,37601	1,003201	3,619	1,035
	TR6	0,085286	0,06269	1,024	0,128
	CB1	0,074861	0,134048	1,032	0,138
	CB1S	0,255309	3,117661	1,707	10,859
	CB3	0,027884	0,221735	1,056	0,837
	CBM	0,108714	0,158436	12,927	0,494
	CB4D	0,499217	0,796115	2,408	1,251
	CB4M	0,632201	0,647361	0,741	0,348
	CB5	0	0,039736	0,1	0,129
	CB6	0	0	0,1	0,1

Tab. 9.10. Valori quantitativi (GC-FID) degli isoprenoidi pristano e fitano e loro rapporto con gli *n*-alcani *n*-C17 e *n*-C18.

Sia le medie isoprenoidi/*n*-alcani plottate su un diagramma Pr/*n*-C₁₇ vs Ph/*n*-C₁₈ (Peters et al., 1999a) (Fig. 9.30), sia la media pristano/fitano (0 - 1,36), mostrano una grande variabilità nelle condizioni redox dell'ambiente deposizionale. Questa variazione può essere spiegata in parte dall'azione dei microorganismi, che potrebbero avere alterato gli isoprenoidi, ed in parte dalle oscillazioni del contenuto in ossigeno nell'ambiente deposizionale.

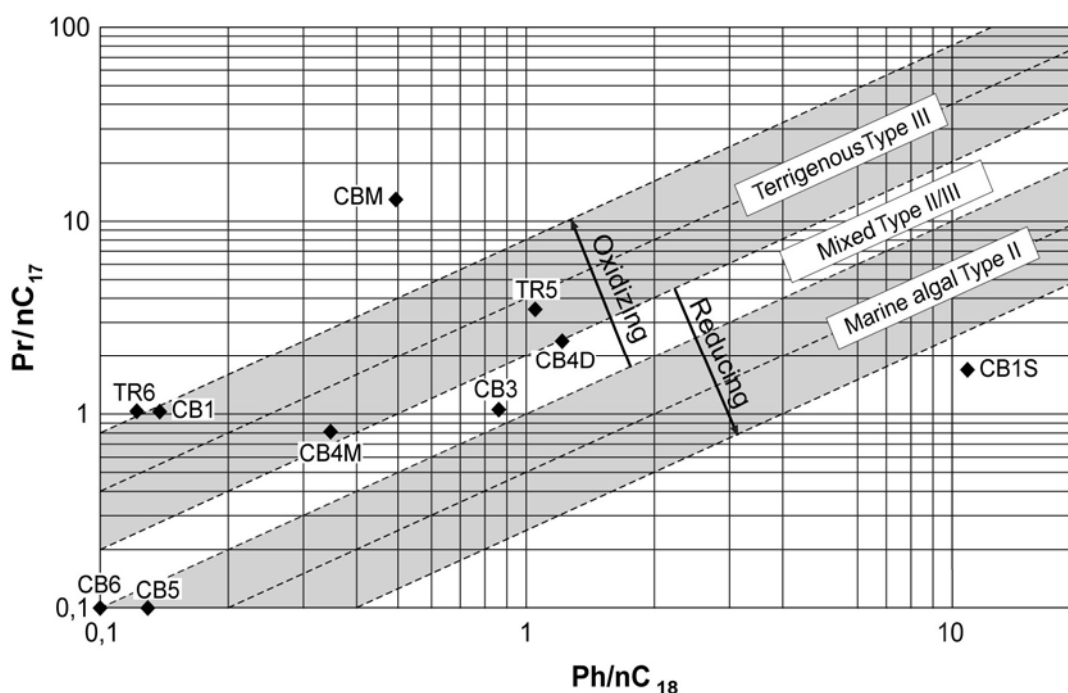


Fig. 9.30. Pristano/*n*C17 vs fitano/*n*C18 per la frazione lipidica estratta dai campioni della sezione di Cropolati.

Alchilbenzeni

I cromatogrammi degli ioni specifici m/z 91+105 mostrano una serie di composti caratterizzati da un picco base a m/z 91 o m/z 105 e ioni molecolari a m/z 232, 246, 260 o 274 (Fig. 9.31; 9.32). Dai dati di letteratura è stato possibile interpretare gli spettri di massa di questi composti come strutture di alchilbenzeni (Peters et al. 2005) (Fig. 9.32). Ogni ione molecolare è costituito da cinque composti, rispettivamente: pentil-alchilbenzene, butil-alchilbenzene, propil-alchilbenzene, etil-alchilbenzene e metil-alchilbenzene (Fig. 9.31).

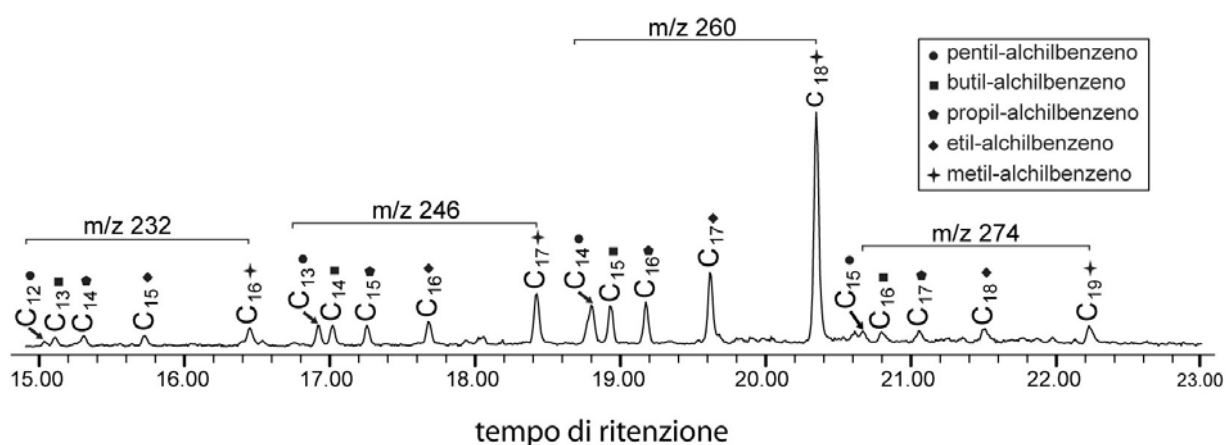


Fig. 9.31. Gas cromatogramma parziale delle frazione degli idrocarburi illustranti l'identificazione e la distribuzione dei principali alchilbenzeni nei campioni analizzati.

La distribuzione nel numero in atomi di carbonio degli alchilbenzeni, somiglia a quella degli n -alcani presenti negli stessi campioni, questo indicherebbe che gli alchilbenzeni potrebbero essersi formati dalla diretta ciclitizzazione e aromatizzazione degli n -alcani; a loro volta gli n -alcani potrebbero essersi formati dalla decarbossilizzazione degli acidi grassi. Detto ciò, la presenza di una serie di omologhi di pentil-alchilbenzene, butil-alchilbenzene, propil-alchilbenzene, etil-alchilbenzene, metil-alchilbenzene e acidi grassi nella stessa frazione lipidica indica gli acidi grassi come precursori nella formazione degli alchilbenzeni (Dong et al. 1993).

Gli alchilbenzeni con ione molecolare a m/z 260 sono i più abbondanti e gli omologhi metilici dominano questo gruppo. Gli alchilbenzeni sono massimizzati sia nella microfacies detritica che in quella stromatolitica/microbialitica (CB4D and CB4M) (Fig. 9.33).

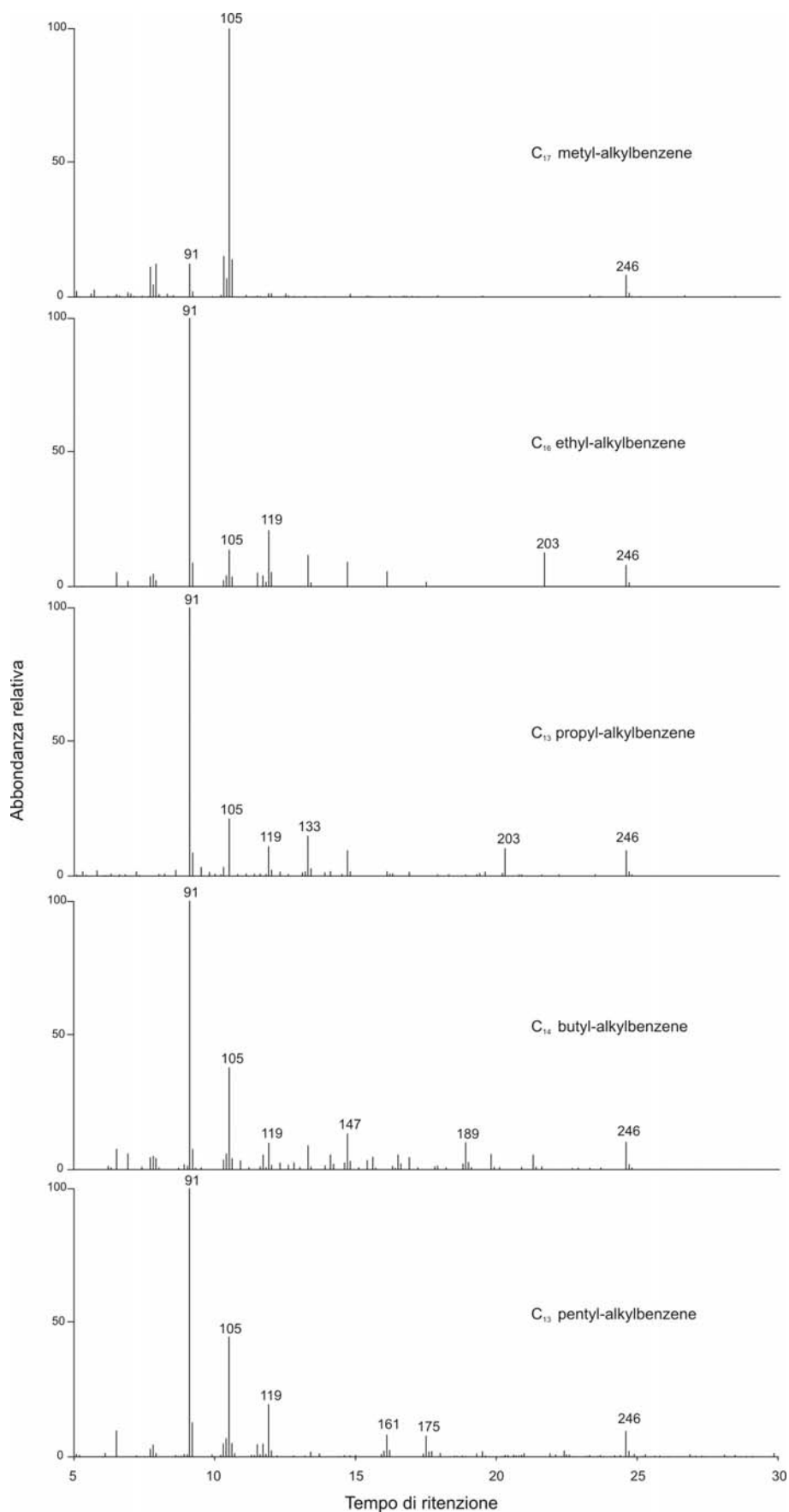


Fig. 9.32. Spettri di massa della serie degli alchilbenzeni con ione molecolare a m/z 246 (campione CB4M).

La presenza di alchilbenzeni lineari confermerebbero il contributo batterico nella materia organica. Questi composti potrebbero derivare infatti da batteri sulfurei verdi indicanti episodi periodici di anossia nell'ambiente deposizionale (Summons & Powell, 1988; Koopmans et al., 1996).

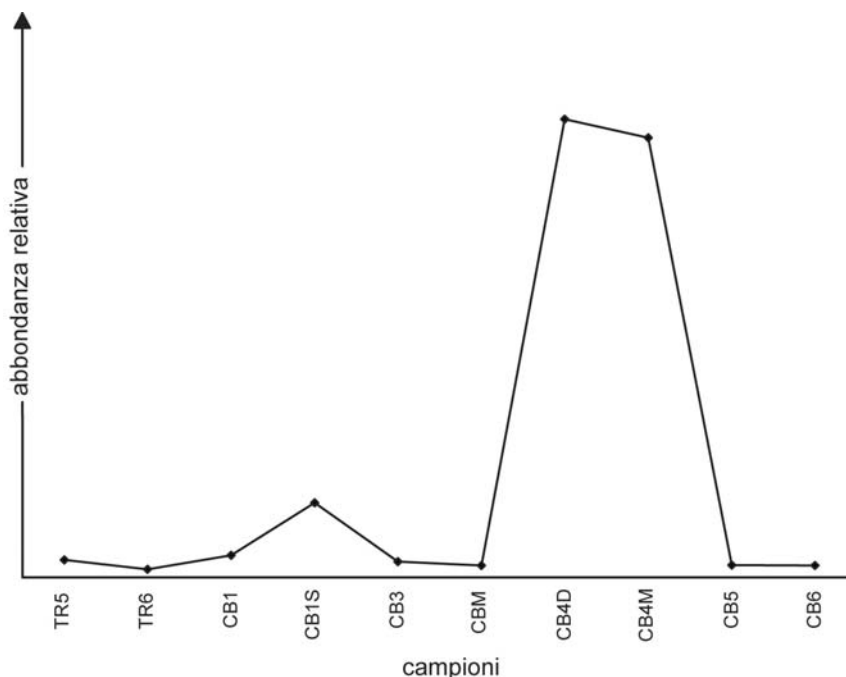


Fig. 9.33. Variazione in abbondanza degli alchilbenzeni totali nei campioni analizzati.

Alcoli

Nei campioni della sezione di Cropalati sono presenti tre alcoli a catena lunga e numero pari in atomi di ossigeno (C_{18} , C_{22} e C_{28}) (Fig. 9.34). Una distribuzione simile di questi componenti è stata riportata nei sedimenti dei sistemi di upwelling dei margini del Perù e del Benguela (Farrimoud et al., 1990; Marlow et al., 2001). Questi alcoli con una forte predominanza in numero pari di atomi di carbonio su quelli dispari sono associati ad una serie di *n*-alcani a catena lunga (C_{21} - C_{33}) con predominanza in numero dispari di atomi di carbonio su quelli pari. Entrambi questi componenti sono correlati a materia organica terrestre (de Leeuw, 1986; Eglinton & Hamilton, 1963).

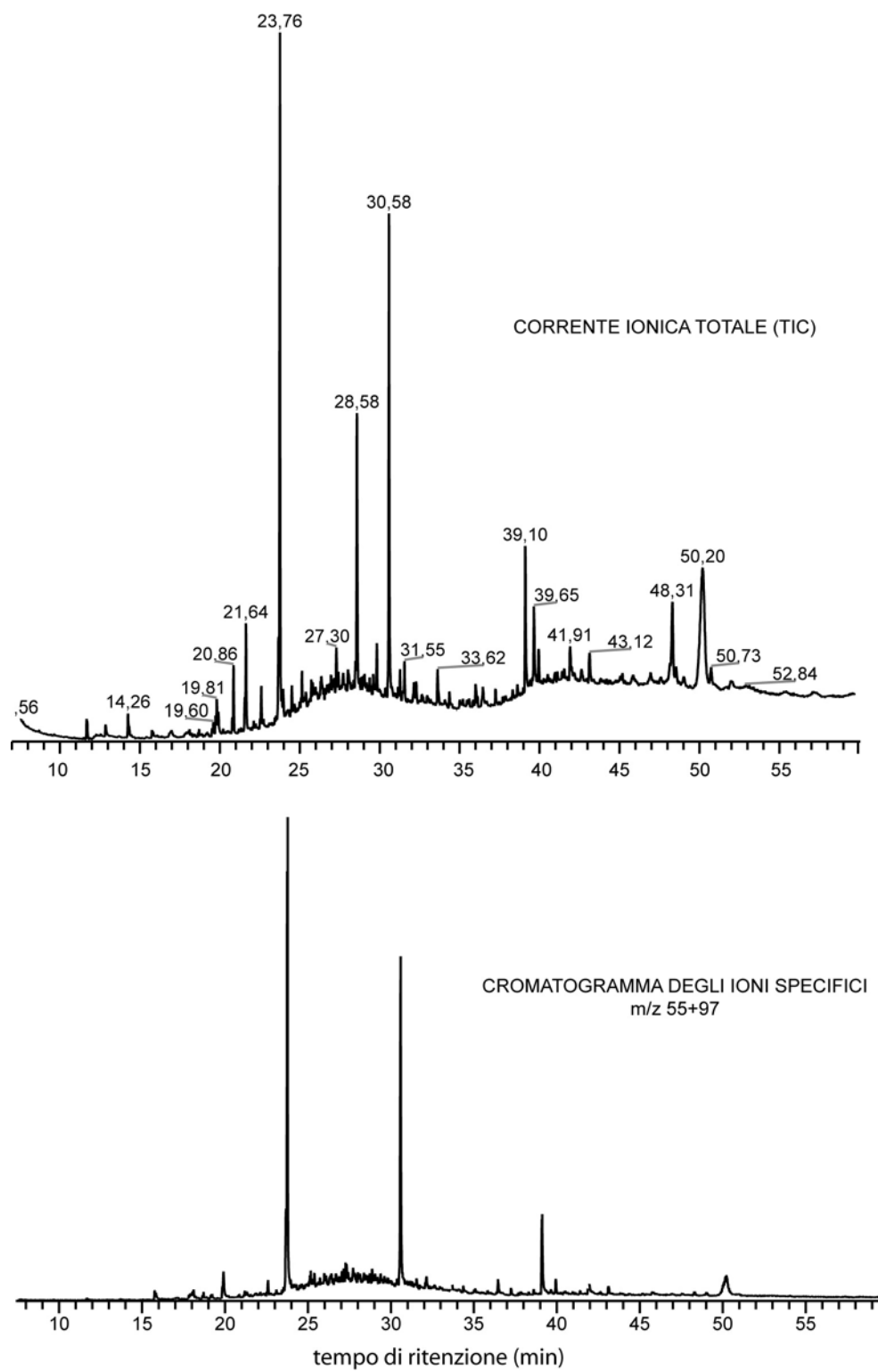


Fig. 9.34. Corrente ionica totale e cromatogramma degli ioni specifici m/z 55+97 illustrante la distribuzione dei principali alcoli nel campione CB2.

Chetoni

I chetoni, identificati con il cromatogramma di massa m/z 96, sono presenti prevalentemente con composti a catena lunga (Fig. 9.35). Essi sono stati registrati anche nei sistemi di upwelling del Benguela, dove la loro origine è stata interpretata come una degradazione microbiologica/chimica di stenoli a stereni (Marlow et al., 2000). Tuttavia essi possono derivare da dinoflagellati così come suggerito da Harvey et al. (1988). Chetoni insaturi a catena lunga (alchenoni) sono frequenti in sedimenti marini. Questi componenti (C_{37} - C_{38}) sono biomarkers di alghe aptofite e sono stati osservati in quantità considerevoli in coccolitoforidi attuali quali *Emiliana huxley* e *Gephyrocapsa oceanica*. Tali componenti non sono presenti nelle miscele lipidiche analizzate, ma la presenza di alghe aptofite nell'ambiente deposizionale è testimoniata dai resti di coccolitoforidi all'interno dei fecal pellets (Fig. 9.7).

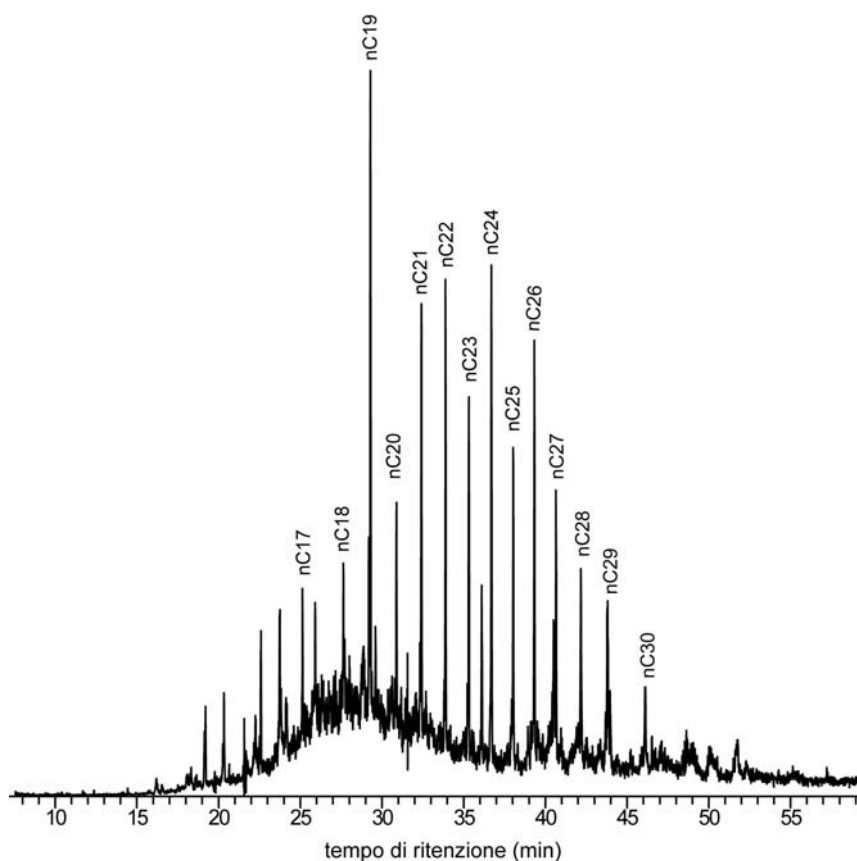


Fig. 9.35. Gas cromatogramma dello ione specifico m/z 96 illustrante la distribuzione dei principali chetoni nel campione CB2.

Eteri

I cromatogrammi di massa m/z 256 e m/z 236+255 mettono in evidenza componenti ad alto peso molecolare che sono stati tentativamente identificati dal loro tempo di ritenzione in GC e dai loro spettri di massa, come esteri di cere. L'origine di questi esteri è stata attribuita dubitativamente a zooplancton (Wakeham, 1982). Altri autori suggeriscono che le diatomee possono essere ulteriori sorgenti di tali composti.

Steroli

L'identificazione degli steroli è basata sul tempo di ritenzione e sul confronto con gli spettri di massa riportati in letteratura. Gli steroli sono presenti in tutti gli eucarioti nei quali costituiscono più della metà delle membrane lipidiche. Le concentrazioni degli steroli negli eucarioti sono simili a quelle degli opanoidi negli eubatteri.

I composti lipidici analizzati, presentano steroli distribuiti nel range C_{27} - C_{29} . I componenti C_{27} e C_{28} sono considerati i più abbondanti nel plancton e negli invertebrati marini, che rappresentano le principali sorgenti della materia organica marina (Huang & Meinschein, 1976, 1978; Nishimura & Koyama, 1976; Nishimura, 1977, 1978). Mentre, i componenti C_{29} and C_{27} sono considerati gli steroli predominanti in piante alte e animali (Huang & Meinschein, 1976; Nishimura & Koyama, 1977). Lo zooplancton è senza dubbio il principale produttore di colesteno in ambienti marini. Esso converte molti degli steroli prodotti dalle alghe in colesteno. La presenza di colesterolo + colesteno, nei sedimenti studiati deriva probabilmente da copepodi, poiché la maggior parte di copepodi viventi contiene questi composti come principali steroli (Volkman et al., 1986). Inoltre è noto che i copepodi secernono significative quantità di colesteno nei loro coproliti (più di 4ng/pellet; Volkman et al., 1980b; Prahl et al., 1984). Ciò rafforza l'ipotesi che essi dovevano rappresentare la principale fonte di questi biomarkers nel Calcare di Base.

Evoluzione dei principali biomarkers lungo la sezione di Cropalati.

L'evoluzione dei fossili molecolari lungo la sezione di Cropalati è illustrata in figura 9.36. Tra gli acidi grassi lineari, gli omologhi a catena corta sono i componenti più abbondanti in tutti i campioni, ad eccezione dei campioni CB1S e CBM dove essi sono subordinati agli acidi grassi con catena lunga (Fig. 9.36c). L'acido grasso nC_{16} è dominante nei campioni tripolacei, mentre il componente nC_{18} è il più abbondante nei campioni del Calcare di Base. Questi due componenti sono quasi gli unici acidi grassi nei campioni CB4D e CB4M. La media tra gli acidi grassi con catena corta (< 22) e quelli con catena lunga (> 22) è piuttosto bassa dalla

base della sezione fino al campione CBM, aumenta nel campione CB4D prima di decrescere nuovamente fino al top della sezione (Fig. 9.36d). I campioni CB1S e CBM mostrano un'alta percentuale di acidi grassi a catena lunga. I componenti insaturi degli acidi grassi sono abbondanti nei campioni CB4 (CB4D e CB4M) (Fig. 9.36e). Il componente $nC_{18:1}$ è il più abbondante e rappresenta l'unico omologo insaturo del campione CB3, segue in abbondanza $nC_{18:2}$, anche se la sua coeluzione con l'acido fitanico non permette una chiara quantificazione di tale componente. L'omologo $nC_{16:1}$ è meno abbondante ma è stato comunque registrato sia nei campioni tripolacei sia in quelli del Calcare di Base.

La distribuzione degli *n*-alcani nei campioni TR5 e TR6 è dominata dagli omologhi a catena lunga con numero dispari in atomi di carbonio associati con una distribuzione modale centrata su nC_{26} senza predominanza dispari/pari (Fig. 9.36f). Gli *n*-alcani con catena corta (nC_{16} - nC_{22}) sono meno abbondanti. Al contrario, tali componenti sono i più abbondanti nei campioni alla base di ogni banco carbonatico (CB1 e CB4D), dove il componente nC_{18} (o nC_{20}) domina sul componente nC_{16} . L'abbondanza degli *n*-alcani con catena lunga e numero dispari in atomi di carbonio è massimizzata nei campioni con significativa frazione silicoclastica (CB1S, CB4D), in concomitanza con basse proporzioni di *n*-alcani con catena corta (Fig. 9.36f).

Gli *n*-alcani nel campione CB4M sono caratterizzati dalla sola presenza della distribuzione modale centrata in nC_{26} senza predominanza dispari/pari. Tale distribuzione è diversa dalla microfacies detritica (CB4D) dove sono presenti anche *n*-alcani con catene lunghe e numero dispari in atomi di carbonio.

I valori del rapporto Pr/Ph non mostrano alcun peculiare trend evolutivo e ricadono nel range 0 – 1,36 in tutta la sezione.

Nella distribuzione degli sterani l'omologo C_{27} è fortemente dominante in tutti i campioni, ad eccezione dei campioni CB1S e CBM, dove è subordinato agli omologhi C_{29} e C_{30} (Fig. 9.36g). I 4-metil sterani sono ben rappresentati in tutti i campioni ma sembrano più abbondanti nei carbonati rispetto alle marne (Fig. 9.36h).

Gli opanoidi sono ben rappresentati sia nei campioni tripolacei sia nei campioni CB4M e CBM. Negli altri campioni carbonatici sono stati registrati solo in quelli che contengono componenti silicoclastici (CB1S).

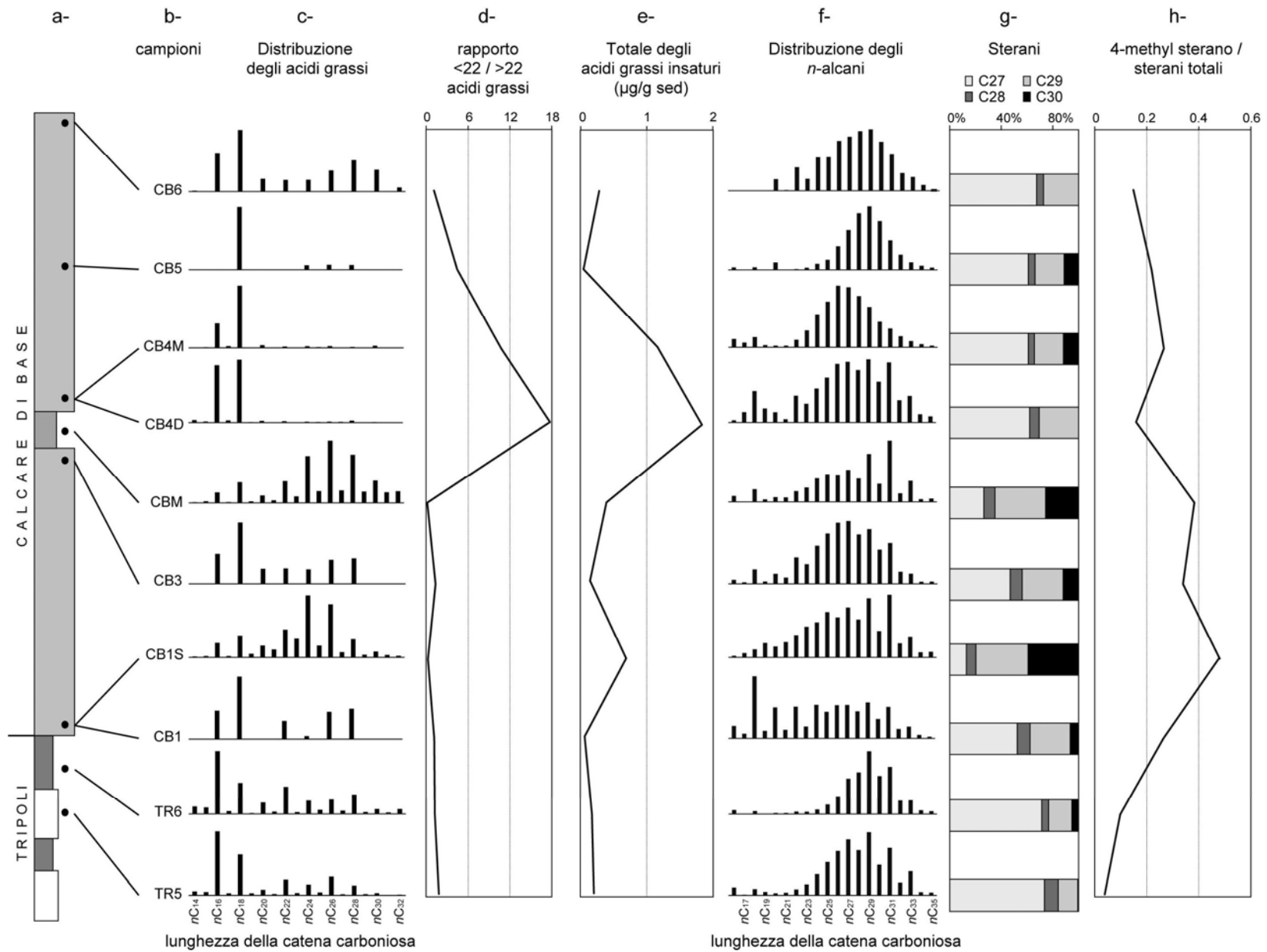


Fig. 9.36. Schema riassuntivo dei principali biomarker e della loro evoluzione nella sezione di Cropalati.

Interpretazione dei dati e conclusioni

Questa ricerca si è sviluppata con l'obiettivo di mettere a punto una nuova metodica per la caratterizzazione di sedimenti carbonatici di difficile interpretazione. A tal fine è stata studiata la materia organica associata ai sedimenti dell'enigmatica formazione del Calcere di Base. La caratterizzazione della materia organica ha permesso di ricostruire l'ambiente deposizionale, la biocenosi originaria e formulare un'ipotesi sui meccanismi della mineralizzazione dei carbonati (biomineralizzazione indotta da batteri).

La materia organica è stata caratterizzata con metodi di petrografia (osservazione e descrizione dei detriti organici insolubili) e geochimica organica (pirolisi Rock-Eval e analisi elementari Leco). I principali organismi sorgente sono stati identificati con lo studio dei fossili molecolari (biomarker) in Gas Cromatografia - Spettrometria di Massa (GC-MS).

Lo studio della fase mineralogica è stato effettuato attraverso l'analisi delle microfacies in microscopia ottica ed elettronica (SEM) e con indagini diffrattometriche e microanalitiche (EDS).

Per avere un quadro sufficientemente ampio sul Calcere di Base affiorante in Italia meridionale sono state prese in considerazione due sezioni in Sicilia (Serra Pirciata e Marianopoli) e quattro nella Calabria settentrionale (Cropalati; San Donato di Ninea, Catena Costiera; Lattarico; Mendicino). Tutte le successioni presentano una notevole omogeneità nelle microfacies, si tratta di *mudstones-wackestones* e subordinatamente *packstones* a peloidi. La maggior parte dei peloidi sono stati interpretati come coproliti.

La sezione di Cropalati è risultata la più adatta ad effettuare studi biochimici e petrografici di dettaglio. I carbonati che affiorano preservano infatti le microstrutture e la fase mineralogica (aragonite) originaria. Le altre sezioni, fortemente ricristallizzate, non hanno permesso tale approccio multidisciplinare.

Nella sezione di Cropalati sono stati riconosciuti due tipi *fecal pellets*, il primo, caratterizzato da componente silicoclastica, il secondo, da tracce di coccolitoforidi. È ragionevole attribuire i *fecal pellets* con componente terrigena ad organismi depositivori/detritivori ed i *fecal pellets* con tracce di coccolitoforidi ad organismi sospensivori o planctonici.

La presenza di frammenti dell'esoscheletro di artropodi, osservati nelle analisi palinologiche, indicherebbe che i coproliti sono stati prodotti prevalentemente da organismi zooplanctonici. Questa ipotesi sarebbe confermata da peculiari fossili molecolari. Infatti la presenza di colesterolo + colesstenolo nei sedimenti studiati è considerata marker di copepodi,

poiché la maggior parte di questi artropodi in vita contiene questi composti come principali steroli (Volkman et al., 1986). È noto che i copepodi secernono significative quantità di colesteno nei loro coproliti (più di 4ng/pellet; Volkman et al., 1980b; Prahl et al., 1984). Ciò farebbe pensare che essi dovevano rappresentare la principale fonte di questi biomarkers nel Calcare di Base.

La presenza di biomarker batterici nelle microfacies stromatolitiche rafforza il modello microbialitico per questi sedimenti, modello che prevede una deposizione indotta da comunità batteriche/cianobatteriche.

I bassi valori del carbonio organico totale (TOC) hanno imposto di elaborare con prudenza i dati della pirolisi Rock-Eval in quanto potrebbero essere affetti da errori sistematici. Tuttavia l'analisi integrata ha permesso di ricavare considerazioni affidabili sulla natura, sulla genesi e sul grado di maturità della materia organica.

L'indice dell'idrogeno (HI) e l'indice dell'ossigeno (OI), plottati su un diagramma pseudo Van Krevelen (Tissot & Welte, 1984), hanno messo in evidenza una materia organica di provenienza mista. Il kerogene tipo II/III suggerisce una composizione transizionale tra i tipi II e III, e rivela una natura duplice della materia organica, marina/continentale. Inoltre, nella sezione di Cropalati, l'indice dell'idrogeno tende a decrescere, mentre l'indice dell'ossigeno tende ad aumentare verso l'alto in entrambi i banchi carbonatici. Ciò indica incrementi degli apporti continentali nel bacino deposizionale, forse dovuti ad abbassamenti del livello marino con conseguente incremento della fase erosiva. Tale ipotesi è confermata dall'incremento dei detriti terrestri opachi verso l'alto degli strati carbonatici.

La materia organica associata ai carbonati mostra un bassissimo grado di maturazione, ciò è indicato da:

- alta quantità di composti polari, includenti anche omologhi insaturi;
- forte predominanza, in alcuni campioni, di *n*-alcani a catena dispari in atomi di carbonio;
- presenza di opani con configurazione $17\beta(H)$, $21\beta(H)$;
- presenza di componenti ramificati negli acidi grassi;
- presenza di detriti organici che mostrano un'alta fluorescenza;

Considerando i dati sopraccitati anche la temperatura massima di pirolisi (Tmax), compresa tra 354 e 424 °C, potrebbe essere correlata all'immatùrità della materia organica.

Le osservazioni delle palinofacies confermano il duplice apporto marino/continentale della materia organica e mettono in evidenza la presenza di due facies predominanti:

1) materia organica amorfa “AOM” e 2) detriti di origine terrestre. Sono stati osservati anche membrane, spore, pollini, organismi fitoplanctonici e zooclasti. La presenza di detriti organici, ben preservati e ad alta fluorescenza, indicherebbe un ambiente sedimentario caratterizzato da un corpo di acque con occasionali condizioni disossiche/subossiche al fondo, che avrebbe impedito la loro degradazione e/o ossidazione (Fig. 10b). Questa ipotesi è confermata dai dati dei fossili molecolari (opani) che registrano la presenza di ceppi batterici occupanti nicchie ecologiche stressate. Il limite O/R doveva oscillare posizionandosi, sporadicamente, all'interno della massa d'acqua e sotto l'interfaccia acqua/sedimento, per periodi di tempo più lunghi (Fig. 10a). L'instaurarsi di periodici momenti di scarsa ossigenazione al fondo è anche testimoniata dalla presenza di sottili laminazioni scure, molto fluorescenti e ricche di materia organica (Fig. 10b).

Il segnale marino/continentale della materia organica è ulteriormente confermato dalla composizione lipidica (Fig. 9.36). Nella frazione polare, la distribuzione degli acidi grassi permette una chiara discriminazione tra la sorgente autoctona ($<C_{22}$) e la sorgente alloctona ($>C_{22}$). Gli acidi grassi a catena corta sono generalmente attribuiti ad organismi marini, come batteri ed alghe. Diversamente, i componenti ad alto peso molecolare sono caratteristici di cere di piante vascolari (Eglinton & Hamilton, 1967). La loro presenza è analoga ai segnali continentali osservati nelle frazioni degli idrocarburi.

Gli acidi grassi insaturi sono massimizzati nei campioni carbonatici e la loro distribuzione è molto simile a quella comunemente registrata nelle alghe o nei cianobatteri (Chuecas & Riley, 1969; Russel et al., 1997). Le specie insature degli acidi grassi sono registrati in sedimenti recenti depositati in condizioni da marine normali (Chuecas & Riley, 1969; Grimalt & Albaigés, 1990; Volkman et al., 1980) a sistemi ipersalini (Barbé et al., 1990; Grimalt et al., 1992). Questi componenti non sono registrati in sedimenti più vecchi di 6 Ma (Rhead et al., 1971). In alcuni casi essi possono essere preservati (Parker, 1969; Russel et al., 1997) e la loro presenza nel Calcare di Base della sezione di Cropalti costituisce uno di questi casi inusuali. La preservazione di questa firma algale/batterica è particolarmente significativa nel campione carbonatico CB4M, nel quale sono evidenti strutture microbialitiche di tipo stromatolitico.

La distribuzione degli acidi grassi per la frazione autoctona è correlabile ad un contributo di diatomee per i campioni tripolacei, nei quali è più abbondante il componente $C_{16:0}$, e all'attività batterica per i campioni del Calcare di Base, in cui aumentano i componenti insaturi e il componente $C_{18:0}$ diventa il più abbondante tra quelli saturi (Volkman et al., 1980; Russel et al., 1997). Inoltre nei campioni carbonatici si osserva un incremento degli acidi

grassi a catena lunga di origine terrestre verso il top della sezione. Questo dato, che è in accordo con la distribuzione degli idrocarburi alifatici, con i dati della pirolisi Rock-Eval e delle palinofacies, rafforzerebbe l'ipotesi sulle oscillazioni del livello marino (Fig. 10).

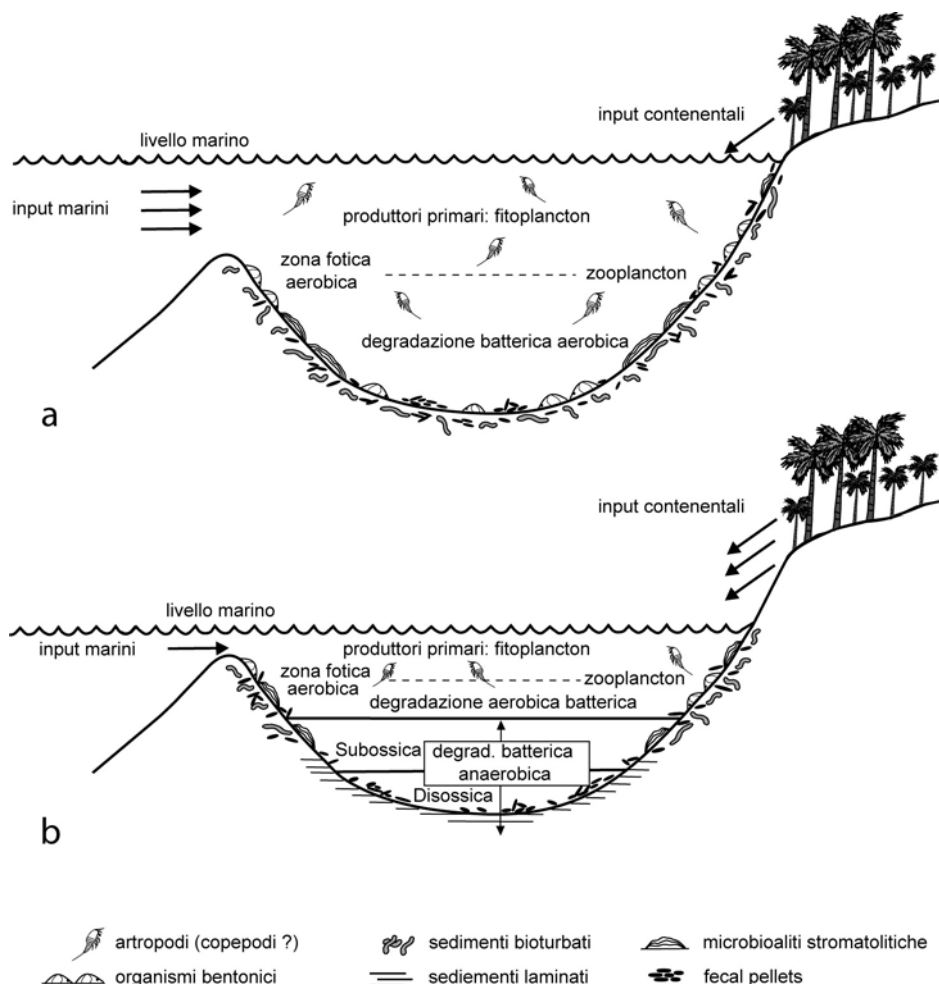


Fig. 10. Ricostruzione paleoecologica schematica dell'ambiente deposizionale del Calcareo di Base. (a) Condizioni aerobiche; (b) condizioni subossiche/disossiche della massa d'acqua.

Le analisi in GC-MS (m/z 57+71+85+99+113) hanno mostrato che tutte le frazioni alifatiche sono dominate da n -alcani compresi nel range nC_{16} – nC_{35} . La loro distribuzione ha confermato una natura mista della materia organica marina/continentale. Una simile distribuzione è riportata in letteratura con concentrazioni massime negli n -alcani nC_{16} – nC_{20} (range associato a materia organica derivata da plancton) e n -alcani nC_{25} – nC_{31} (range associato a piante vascolari). La predominanza di n -alcani con numero in atomi di carbonio dispari su quelli pari (nC_{25} , nC_{27} , nC_{29} , nC_{31}), rappresenta il segnale indicante apporti terrigeni nella materia organica (Eglinton & Hamilton, 1967).

Gli *n*-alcani mostrano una ulteriore distribuzione modale nel range dell'alto peso molecolare fra i componenti nC_{20} – nC_{35} , massimizzata nel componente nC_{26} (exacosano) senza predominanza in numero di atomi di carbonio dispari/pari. La crescita e la decrescita costante dei componenti intorno all'exacosano suggeriscono un singolo organismo come sorgente biologica di tale distribuzione, piuttosto che un'origine da input eterogenei. La presenza di tale distribuzione nella microfacies stromatolitica (campione CB4M) ne conferma l'origine batterica/cianobatterica. Ulteriormente rafforzata dagli isoalcani ripartiti tra gli *n*-alcani nC_{22} – nC_{33} .

La firma batterica nella materia organica è registrata anche dalla presenza di alchilbenzeni lineari. Infatti, questi composti possono derivare da ceppi batterici indicanti momentanee anossie della zona fotica (Summons & Powell, 1988; Koopmans et al., 1996). Questi composti, anche se sono presenti in molti olii crudi, solo raramente sono stati identificati nei sedimenti (Tapan K. D., 2005).

Gli opani sono stati valutati con il cromatogramma di massa m/z 191. Essi, anche se poco abbondanti, sono un'ulteriore prova di input batterici (Ourisson et al., 1987). La loro configurazione stereochimica cambia irreversibilmente con lo stress termico: dalla loro configurazione biologica $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ ($\beta\beta$) alla configurazione $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ (Mackenzie et al., 1980; Seifert & Moldovan, 1980). La presenza nei campioni analizzati di opani con configurazione $\beta\beta$ indica che i sedimenti carbonatici del Calcare di Base della sezione di Cropalati hanno subito un bassissimo stress termico.

Diversamente da quando osservato nelle sequenze evaporitiche della Sicilia e degli Appennini, nella distribuzione degli opanoidi sono assenti l'isorieratano ed il gammacerano (Schaeffer et al., 1995a, 1995b; Sinninghe Damsté et al., 1995; Kenig et al., 1995; Gelin et al., 1995; Keely et al., 1995; Schaeffer-Reiss et al., 1998). Questi composti sono sempre associati a condizioni altamente anossiche e/o sedimenti ipersalini (Moldovan et al., 1985, Ten Haven et al., 1988; Adam et al., 1993). Nei campioni analizzati sono assenti anche gli opani estesi, come il pentakisoomopano, un altro componente registrato nella formazione della Vena del Gesso (Kening F. et al., 1995). Questi dati, associati all'assenza di pregnano ed omopregnano, escludono una deposizione evaporitica per i sedimenti carbonatici analizzati.

La distribuzione degli sterani indica condizioni marine, anche se in via di stress. Infatti, gli sterani derivano prevalentemente da membrane di eucarioti (Summons, 1993; Brassell, 1994) e, nei sedimenti marini, provengono prevalentemente da organismi fotosintetici. La predominanza negli sterani dell'omologo C_{27} indica un contributo fitoplanctonico nella materia organica (Volkman, 1986). Il diagramma ternario comparativo degli sterani, con 27,

28 e 29 atomi di carbonio, mostrando una distribuzione omogenea dei campioni verso gli isomeri C₂₇, conferma un forte apporto fitoplanctonico nella materia organica.

Le analisi sulla materia organica associata a depositi messiniani evaporitici, caratterizzati da condizioni sulfurizzanti, mostrano un alto contenuto in carbonio organico. Infatti in ambienti anossici e/o ipersalini, con abbondante zolfo, la preservazione delle misture lipidiche sembra essere favorita dalla formazione di composti legati allo zolfo. Il basso contenuto in carbonio organico ed in zolfo, dei campioni carbonatici del Calcare di Base, indicano quindi un ambiente deposizionale caratterizzato da acque ossigenate e non in condizioni sulfurizzanti; ulteriore prova che escluderebbe un'origine evaporitica e/o diagenetica dei livelli carbonatici preevaporitici.

In sintesi i dati ottenuti permettono di trarre le seguenti conclusioni:

1. La presenza di coccolitoforidi nei fecal pellets, il basso contenuto in carbonio organico (OC) ed in zolfo (S), la predominanza degli sterani C₂₇ e l'assenza di biomarkers tipici di ambienti evaporitici e/o anossici (pregnano, omopregnano, opani estesi, gammacerano ed isorenieratano), escludono una deposizione evaporitica per i sedimenti del Calcare di Base. Tali dati, associati alla preservazione della fase mineralogica (aragonite) e delle microstrutture originarie (aragonite sferulitica, cementi primari, ...) e all'assenza di biomarkers indicativi di processi di solfato riduzione, escludono per tali carbonati anche un'origine diagenetica.
2. La diffusa e costante presenza di materia organica associata ai carbonati rilevata dallo studio petrografico e biochimico, suggerisce una deposizione indotta biologicamente per il Calcare di Base. In particolare gli abbondanti segnali microbici nella materia organica fanno ipotizzare una biomineralizzazione indotta da batteri.
3. Le microfacies carbonatiche, caratterizzate dalla costante presenza di una monotona associazione di fecal pellets, riflettono un'associazione oligotipica di metazoi marini, rappresentata da copepodi.
4. I dati sulla materia organica convergono su un modello deposizionale caratterizzato da irregolari inputs di acque continentali, che rendevano il sistema marino instabile e stressato.
5. L'uniformità della microfacies peloidale/coprolitica, in tutte le sezioni analizzate, fa supporre che il Calcare di Base rappresenti un evento paleoecologico monotono in tutta l'Italia meridionale, preludio della crisi di salinità messiniana.

TAVOLE PALINOFACIES

TAVOLA 1

Fig. 1-5. Materia organica amorfa alterata.

Fig. 6-8. Materia organica amorfa preservta.

TAVOLA 1

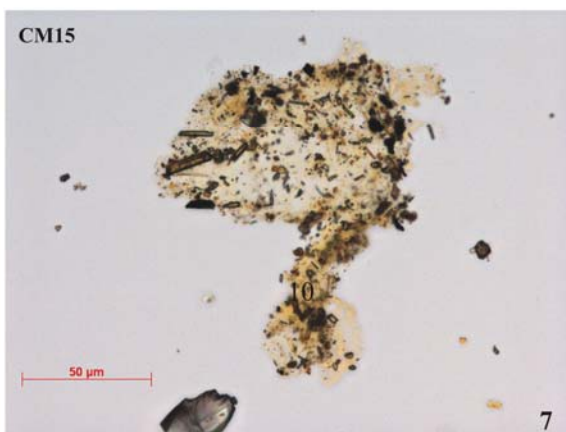
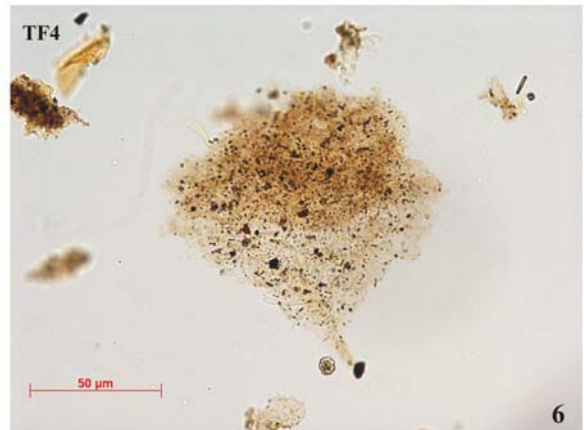
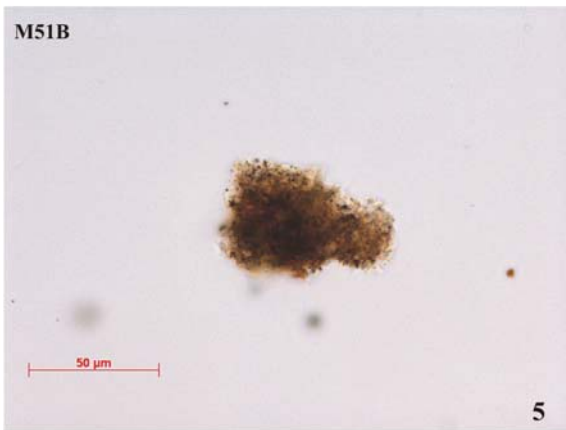
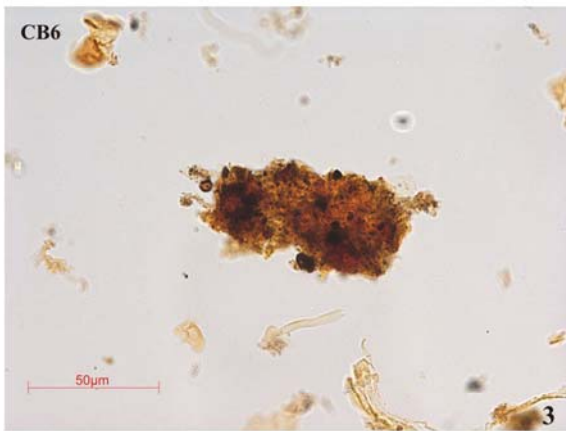
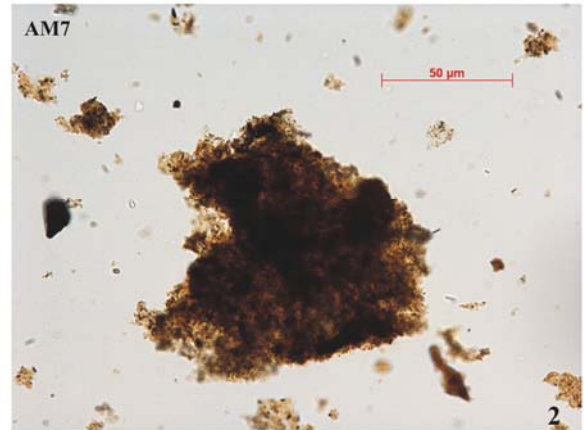
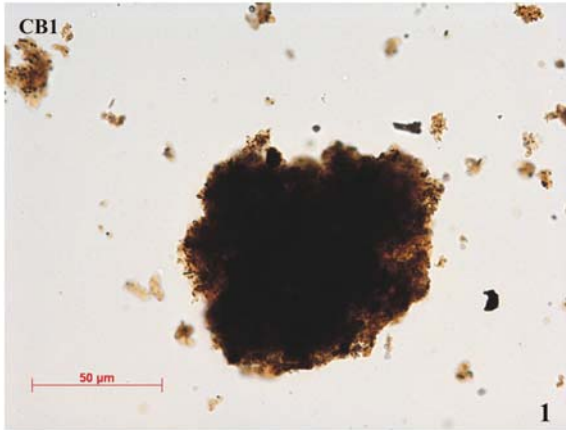


TAVOLA 2

Fig. 1-12. Materia organica di origine terrestre non ossidata
(scala barra: 25 μ m).

TAVOLA 2

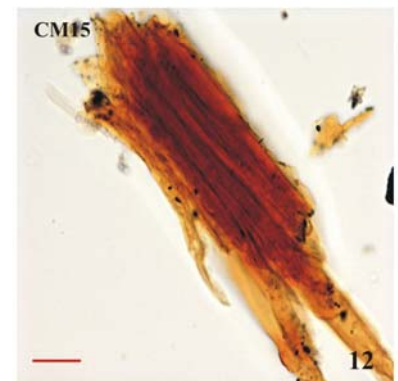
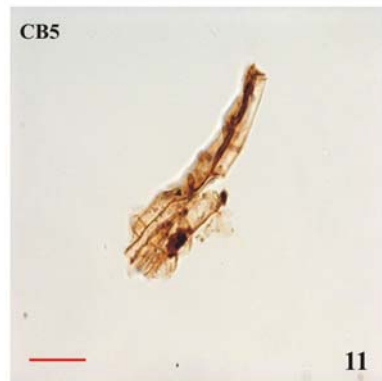
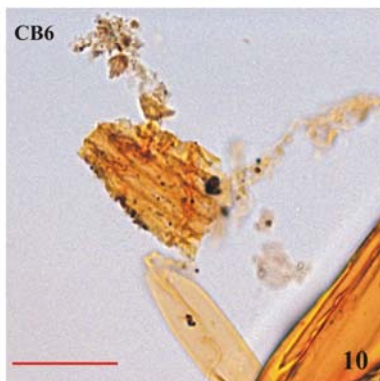
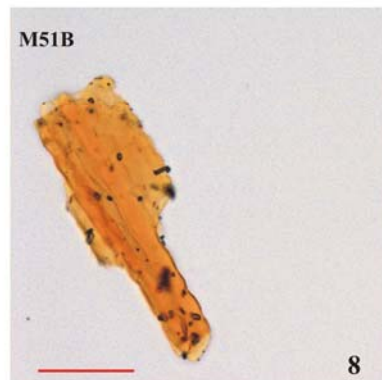
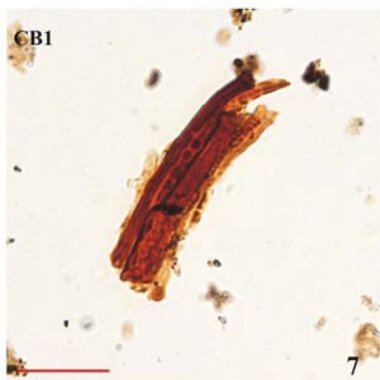
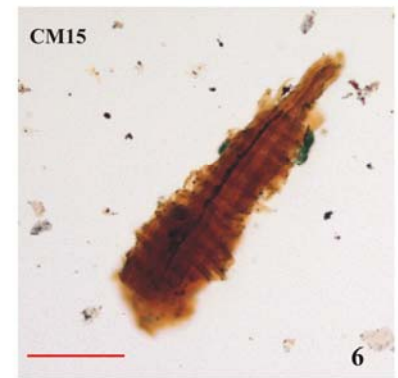
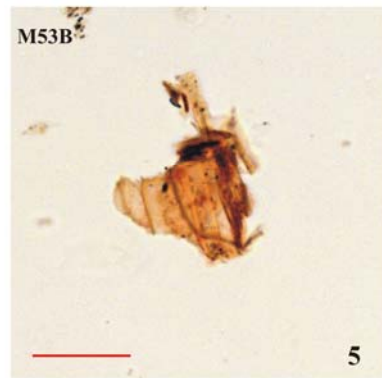
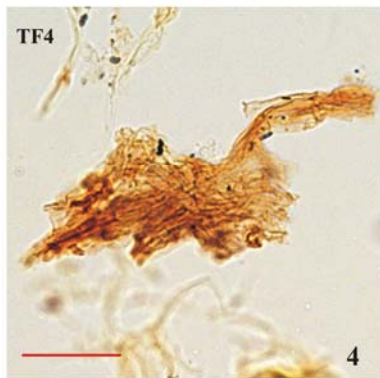
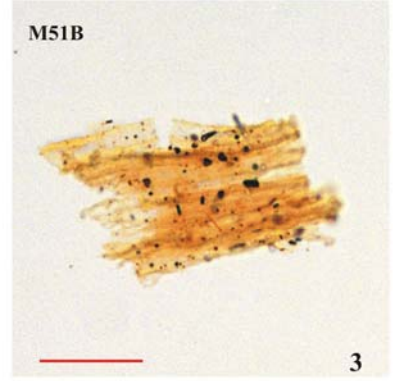
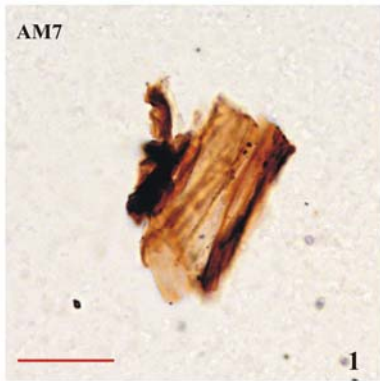


TAVOLA 3

Fig. 1-4. Detriti di origine terrestre carbonizzati o ossidati.

Fig. 5-6. Detriti ligno cellulosi gelificati.

Fig. 7. Resina.

Fig. 8. a) Materia organica amorfa preservata; b) zooclasto; c) spore.

TAVOLA 3

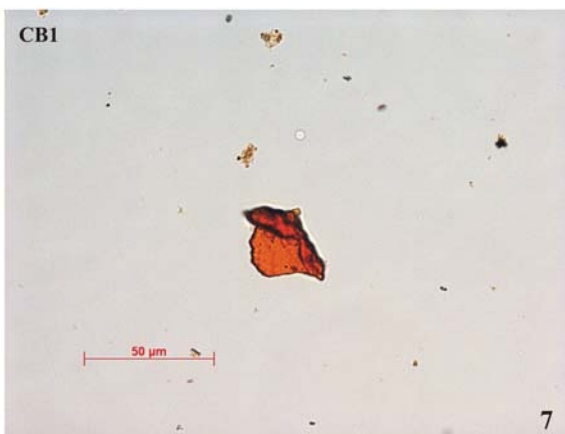
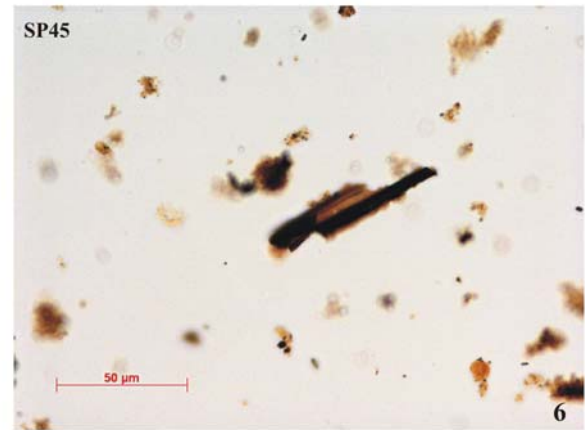
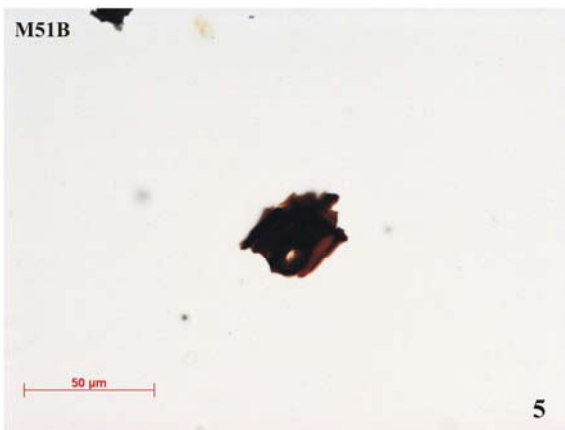
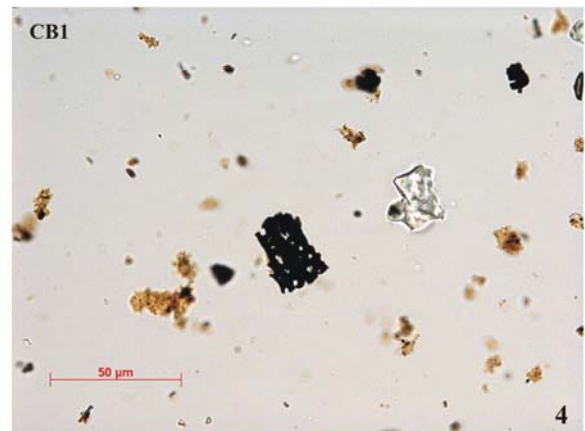
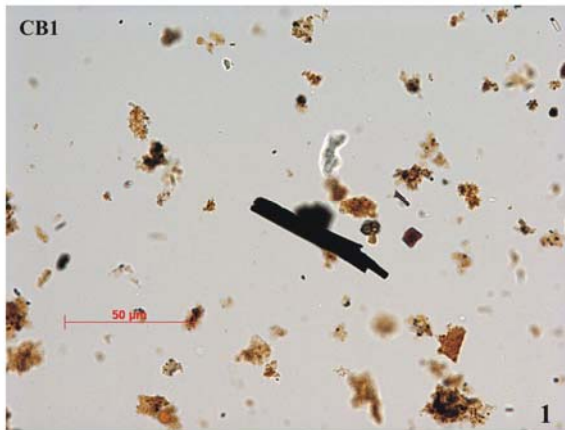


TAVOLA 4

Fig. 1. a) Materia organica amorfa alterata; b) organismo fitoplanctonico;
c) Detriti di origine terrestre carbonizzati o ossidati.

Fig. 2. a) zooclasto; b) organismo fitoplanctonico; c) materia organica amorfa preservata.

Fig. 3-5. Filamenti di incerta interpretazione (? funghi o batteri).

Fig. 6-8. Pollini.

Fig. 9. Organismo fitoplanctonico.

TAVOLA 4

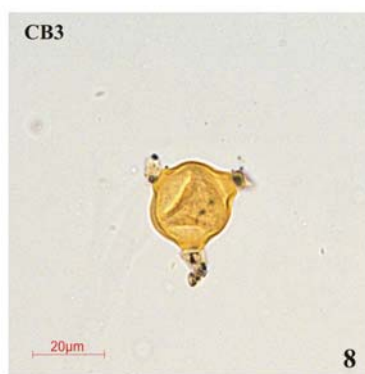
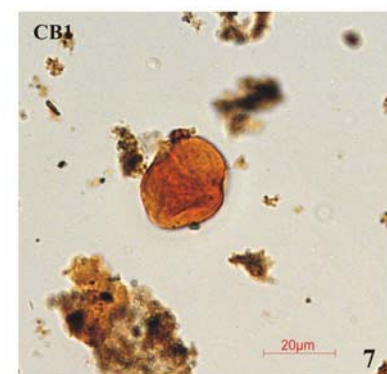
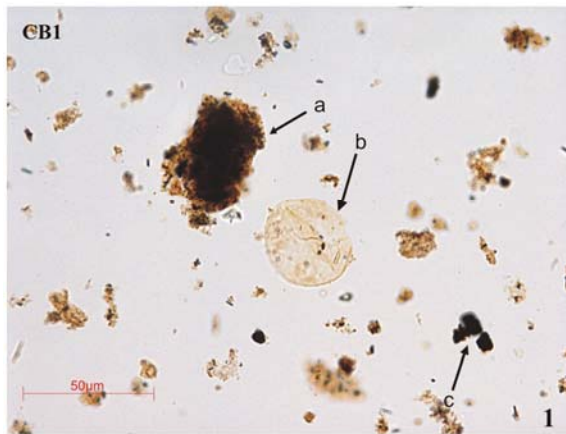


TAVOLA 5

Fig. 1, 3, 4, 6-12. Spore e pollini (scala barra: 10 μ m);

Fig. 2, 5. Organismi fitoplanctonici (scala barra: 10 μ m).

TAVOLA 5

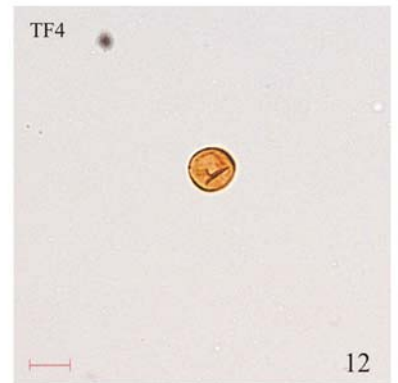
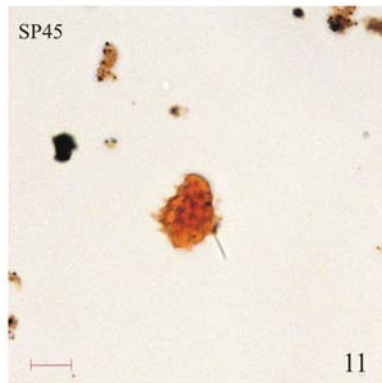
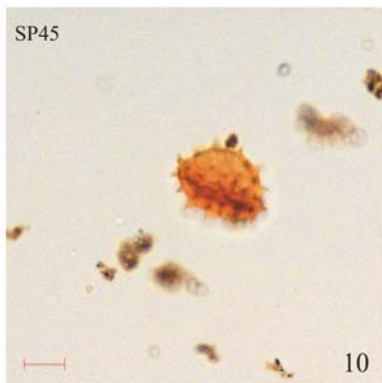
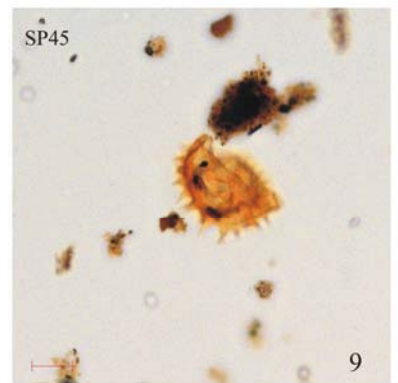
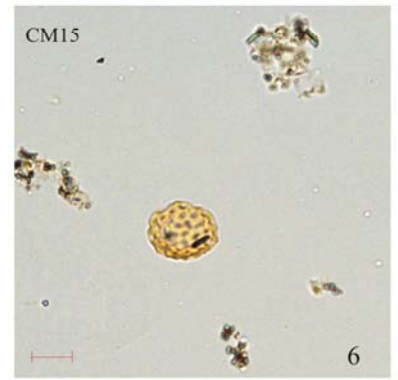
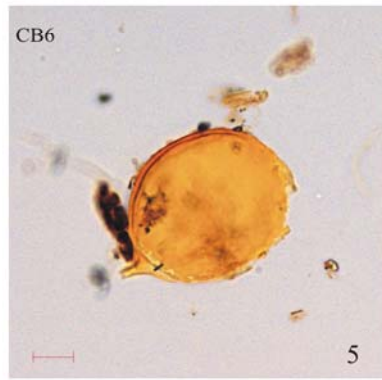
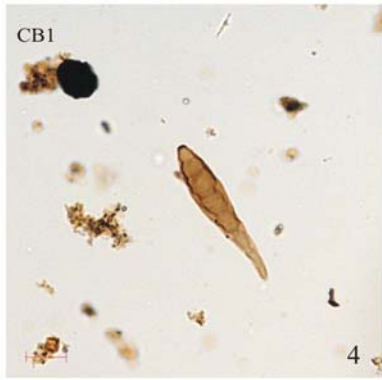
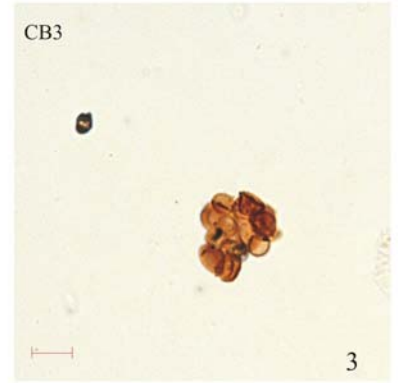
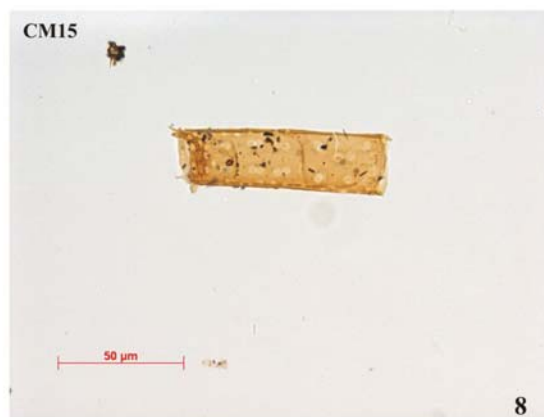
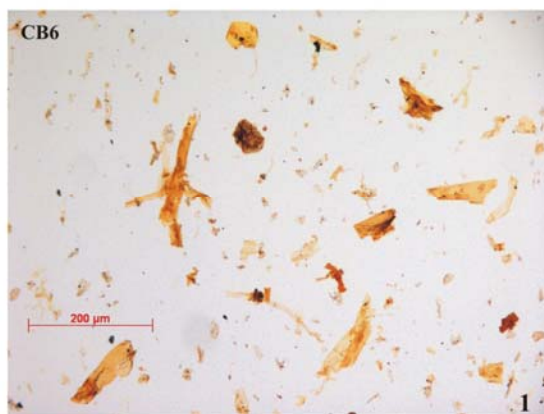


TAVOLA 6

Fig. 1-8. Zooclasti;

TAVOLA 6



Bibliografia

- Adam P., Schmid J.C., Mycke B., Strazielle C., Connan J., Huc A., Riva A. & Albrecht P. (1993). *Structural investigation of non polar sulfur cross-linked macromolecules in petroleum*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3395-3419.
- Albaiges J, Algaba J, Clavell E. & Grimalt J. (1986). *Petroleum geochemistry of the Taragona Basin (Spanish Mediterranean offshore)*. *Org. Geochem.* 10, 441-450.
- Alexander R., Kagi R. & Wodhouse G.W. (1981). *Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia*. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65, 235-50.
- Anadón P., Rosell L. & Talbot M.R. (1992). *Carbonate replacement of lacustrine gypsum deposits in two Néogene continental basins, eastern Spain*. *Sediment. Geol.* 78, 201-216.
- Azzaroli A. (1980). *Terrestrial mammals and land connections in the Mediterranean before and during the Messinian*. *Palaeog. Palaeoc. Palaeocol*, 29, 155-167.
- Baldacci L. (1886). *Descrizione geologica dell'Isola di Sicilia*. *Men. des. Carta Geol. d'It.*, 1, pp. 403.
- Baranger P. & Disnar J.R. (1988). *Non-aromatic biomarkers associated with a Paleogene salt formation (Bresse, France)*. *Org. Geochem.*, 13, 647-653.
- Baranger P., Disnar J.R., Farjanel G. & Fourmont P., 1989. *Confrontation de données géochimiques et optiques quantitatives et qualitatives sur la matière organique associée aux séries salifères de Bresse*. *Bull. Soc. Géol. France*, 8, 967-978.
- Barbè A., Grimalt J.O., Pueyo J.J. & Albaigés J. (1990). *Characterization of model evaporitic environments through the study of lipid compounds*. *Org. Geochem.*, 16, 815-828.
- Bathurst R.G.C. (1971). *Carbonate sediments and their diagenesis*. New York, Elsevier, pp. 620.
- Bellanca, A. & Neri, R., 1986. *Evaporite carbonate cycles of the Messinian, Sicily: stable isotopes, mineralogy, textural features, and environmental implications*. *J. Sediment. Petrol.*, 56, 614-621.
- Bellanca A., Caruso A., Ferruzza G., Neri R., Rouchy J.M., Sprovieri M., & Blanc-Valleron M.M. (2001). *Transition from marine to hypersaline condition in the Messinian Tripoli Formation from the marginal areas of the central Sicilian Basin*. *Sedimentary Geology*, 140, 87-105.
- Benson, R.H. (Ed.) (1976). *The biodynamic effects of the Messinian salinity crisis*. *Palaeog. Palaeoc. Palaeocol.*, 20, pp.170.
- Benson R.H. (2004). *Giuliano Ruggieri in the 60's and 70's and the Messinian salinity crisis*. in Benson, R.H., Hayek, L.A.C., Hodell, D.A & Rakic-el-Bied, K., 1995. *Extending the climatic precession curve back into the late Miocene by signature template correlation*. *Paleoceanography* 10, 5-20.
- Benson R.H. & Rakic-el Bied K. (1991). *Biodynamics, saline giants and late Miocene catastrophism*. *Carbonates and Evaporites*, 127-168.
- Berkeley C. (1919). *A study of marine bacteria*. *Straits of Georgia B.C. Proc. Trans. R. Soc. Can.*, 5, 15-43.
- Berry A.M., Harriott O.T. & Moreau R.A. (1993). *Hopanoid lipids compose the Frankia vesicle envelope, presumptive barrier of oxygen diffusion to nitrogenase*. *Proceedings of the National Academy of Science, Usa*, 90, 6091-6094.
- Bertrand P., Pitton J. L. & Bernaud C. (1985). *Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition*. *Adv. In Org. Geochemistry* 85.

- Blanc-Valleron M.-M., Pierre C., Caulet J.-P., Caruso A., Rouchy J. M. & Gespuglio G. (2002). *An American friend's point of view*. Boll. Soc. Paleontol. Ital. 43, 1–9.
- Blow W.H. (1969). *Late middle Eocene to recent planktonic foraminiferal biostratigraphy*. In Bronnimann P. & Renz H.H., *Proceedings of The First Planktonic Conference*. E.J. Brill, Leiden, pp. 199-422.
- Bommarito S. & Catalano R. (1973). *Facies analysis of an evaporitic messian sequence near Ciminna (Palermo, Sicily)*. In: Drooger C.W. (Ed.), *Messinian Events in the Mediterranean*. North Holland, Amsterdam, 172-177.
- Borchert H. & Miur R.O. (1964). *Salt Deposits: The Origin, Metamorphism and Deformation*. London, D. Van Nostrand, pp.338.
- Brassel S.C. (1994). *Isopentenoids and geochemistry*. In Nes W.D. (Ed.), *Isoprenoids and other natural products*. ACS Symposium Series 562, 2-30.
- Brassell S.C., Eglinton G., Mo F.J. (1986). *Biological marker compounds as indicators of the depositional history of the Maoming oil shale*. Org. Geochem., 10, 927-941.
- Brassel S.C., Wardroper A.M.K., Thompson I.D., Maxwell J.R. & Eglinton G. (1981). *Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments*. Nature, 290, 693-6.
- Brooks J.D., Gould K. & Smith J.W. (1969). *Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum*. Nature, 222, 257-259.
- Brooks J.D., Logan G.A., Buick R. & Summons R.E. (1999). *Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes*. Science, 285, 1033-1036.
- Buczynski C. & Chafetz H.S. (1991). *Habit of bacterially induced precipitates of calcium carbonate and the influence of medium viscosity on mineralogy*. J. Sediment. Petrol., 61, 226–233.
- Butler R.W.H. (1969). *Modern evaporite deposition and geochemistry of co-existing brines, The Sabkha, Trucial Coast, Arabian Gulf*. J. Sed. Petrology, 39, 281-293.
- Butler R.W.H., Harris P.M. & Kendall C.G. (1982). *Recent evaporites from the Abu Dhabi coastal flats*. In: Robertson, C. (Ed.), *Depositional and Diagenetic Spectra of Evaporites*. A Core Workshop. SEPM Core Workshop, vol. 3. SEPM, Calgary, Canada, 33-64.
- Butler R.W.H., Lickorish W.H., Grasso M., Pedley H.M. & Ramberti L. (1995). *Tectonic and sequence stratigraphy in Messinian basin, Sicily: constraints on the initiation and termination of the Mediterranean salinity crisis*. GSA Bulletin, 107, 425-439.
- Butler R.W.H., McClelland E., Jones R.E. (1999). *Calibrating the duration and timing of the Messinian salinity crisis in the Mediterranean: linked tectonoclimatic signals in thrust-top basins of Sicily*. J. Geol. Soc. (Lond.), 156, 827–835.
- Callot G., Guyon A. & Mousain D. (1985). *Inter-relations entre aiguilles de calcite et hyphes mycéliens*. Agronomie, 5, 209–216.
- Carmona V., Pueyo J.J., Taberner C., Chong G., Thirlwall M. (2000). *Solute inputs in the Salar de Atacama (N Chile)*. J. Geochem. Explor. 69-70, 449-452.
- Caruso A. (1999). *Biostratigrafia, ciclostratigrafia e sedimentologia dei sedimenti tripolacei e terrigeni del Messiniano inferiore, affioranti nel bacino di Caltanissetta (Sicilia) e nel bacino di Lorca (Spagna)*. Tesi di dottorato, Univ. Palermo-Napoli, Italia.
- Castanier S. (1984). *Etude de l'évolution quantitative et qualitative des populations bactérienne précipitant le carbonate dans différents cas artificiels de confinement réalisés a partir d'eau et de sédiment lagunaires méditerranéens*. Tesi, Univ. Aix-Marseille II, Marsiglia.

- Castanier S. (1987). *Microbiogéologie: processus et modalités de la carbonatogenèse bactérienne*. Tesi di dottorato, Univ. Nantes.
- Castanier S., Bernet-Rollande M.-C., Maurin A. & Perthuisot J.-P. (1993). *Effects of microbial activity on the hydrochemistry and sedimentology of Lake Logipi, Kenya*. *Hydrobiologia*, 267, 99-112.
- Castanier S., Le Métayer-Levrel G. & Perthuisot J.-P. (1997). *La carbonatogenèse bactérienne*. In: Causse, F., Gasse, F. (Eds.). *Hydrologie et géochimie isotopique*. ORSTOM, Paris, 197-218.
- Castanier S., Maurin A. & Perthuisot J.-P. (1988). *Les Cugnites: carbonates amorphes de Ca et Mg, précurseurs possibles de la dolomite*. *C. R. Acad. Sci.*, 306, 1231-1235.
- Castanier S., Maurin A. & Perthuisot, J.-P. (1989). *Production microbienne expérimentale de corpuscules carbonatés sphéroïdaux a structure fibro-radiale. Réflexions sur la définition des ooides*. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5, 589-595.
- Catalano R. (1979). *Scogliere ed evaporati messiniane in Sicilia. Modelli genetici ed implicazioni strutturali*. *Lav. Ist. Geol. Univ. Palermo*, 18.
- Catalano R. (1986a). *Northern Sicily Channel: structures from seismic reflection profiles*. Abs. In: *Studies on the Mesozoic and Tertiary Geodynamics of the Periadriac Region*. Sumeg. Hung., Sept. 1986.
- Catalano R. & Esteban M. (1978). *Messinian reefs of Western and Central Sicily*. Abs., *Meeting on geodynamic and biodynamic effects of Messinian salinity crisis in the Mediterranean*, n.4.
- Catalano R., Ruggieri G. & Sprovieri R. (1978). *Messinian evaporites in the Mediterranean*. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 16, pp. 385.
- Chafetz H.S. (1986). *Marine peloids: a product of bacterially induced precipitation of calcite*. *J. Sediment. Petrol.*, 56, 812-817.
- Chafetz H.S. & Folk R.L. (1984). *Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents*. *J. Sediment. Petrol.*, 54, 289-316.
- Chappe B., Albrecht P. & Michaeils, W. (1982). *Polar lipids of archaebacteria in sediments and petroleum*. *Science*, 217, 65-66.
- Chuecas L. & Riley J.P. (1969). *Component fatty acids of the total lipids of some marine phytoplankton*. *J. Mar. Biot. Assoc. U.K.*, 49, 97-116.
- Cita M.B. (1982). *The Messinian salinity crisis in the Mediterranean. A review*. *Alpine Mediterranean Geodynamics*. *Geodyn. Ser.*, 7, 113-140.
- Cita M.B. (1998). *Il disseccamento del Mediterraneo alla fine del Miocene*. *Scientiae Munus*. Estratto della conferenza 1998.
- Cita M.B. & Blow W.H. (1969). *The biostratigraphy of the Langhian, Serravallian and Tortonian stages in the type-sections in Italy*. *Riv. Ital. Paleont.*, 75, 549-603.
- Cita M.B. & Corselli C. (1993). *Messiniano: vent'anni dopo*. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 49, 145-164.
- Cita M.B. & Wright R.C. (Eds.) (1979/80). *Geodynamic and biodynamic effects of the Messinian salinity crisis in the Mediterranean*. *Palaeog. Palaeoc. Palaeoecol.*, 29, pp.222.
- Cita M.B., Ryan W.B.F. (Eds.) (1978). *Messinian erosional surfaces the Mediterranean*. *Mar. Geol.*, 27, pp.366.
- Cita M.B., Silva I.P. & Rossi R. (1965). *Foraminiferi planctonici del Tortoniano-tipo*. *Riv. Ital. Paleont.*, 71, 217-308.

- 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.-P., Marunteanu M., Rubino J.L., Marinescu F., Bertini A. & Jipa P. (2005). *Influence of the Mediterranean Sea eustasy over the Dacic Basin (Central Paratethys) in the Late Neogene*. *Basin Res.*, 17, 437–462.
- Colella A. (1995). *Sedimentation, deformational events and eustasy in the perityrrhenian Amantea Basin: preliminary synthesis*. *Giornale di Geologia*, 57, 179-193.
- Combaz A. (1964). *Les palynofaciès*. *Rev. Micropaleontol.*, 7, 205-218.
- Connan J., Restle A. & Albrecht P. (1980). *Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin*. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Vol.12 (A. G. Douglas and J.R. Maxwell, eds.), Pergamon Press, Oxford, pp. 29-50.
- Cornee A. (1982). *Bactéries des saumures et des sédiments des marais salés de Salin-de Giraud (Sud de France)*. *Annales de l'Université de Provence*, 9, 369-390.
- Correia M. (1967). *Relations possibles entre l'état de conservation des éléments figurés de la matière organique et l'existence de gisements d'hydrocarbures*. *Rev. Inst., Fr. Pétr.*, 22, 1285-1306.
- Cowie J.W & Bassett M.G. (1989). *Global Stratigraphic Chart: Supplemento a Episodes*, 12.
- Cranwell P.A., Eglinton G. & Robinson N. (1987). *Lipids of aquatic organism as potential contributors to lacustrine sediments. II*. *Organic Geochemistry*, 11, 513-27.
- Cunningham K.J., Benson R.H., Rakic-El Bied K. & McKenni L.W. (1997). *Eustatic implication of the late Miocene depositional sequences in the Melilla Basin, northeastern Morocco*. *Sed. Geol.*, 107, 147-165.
- Cunningham K.J., Farr M.R. & Kruna R.B. (1994). *Magnetostratigraphic dating of an Upper Miocene shallow-marine and continental sedimentary succession in northeastern Morocco and correlation to regional and global events*. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 127, 77-93.
- de Leeuw W.J., Slagboom P.E. & Vijg J. (1989). *Quantitative comparison of mRNA levels in mammalian tissues: 28S ribosomal RNA level as an accurate internal control*. *Nucleic Acids Research* 17 10137–10138
- de Leeuw J.W., Rijpstra W.I.C. & Schenck P.A. (1986). *The occurrence and identification of C30, C31 and C32 alkan-1,15-diols and alkan-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2281–2285.
- De Vrind J.E.W. & de Vrind J.P.M. (1997). *Algal deposition of carbonates and silica*. In: Banfiel, J.F., Nealson, K.H. (Eds.). *Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals*. Reviews in Mineralogy, 35, Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 267–307.
- Decima A. & Sprovieri R. (1973). *Comments on late Messinian Microfaunas in several sections from Sicily*. In Droger C.W. (Ed). *Messinian Events in the Mediterranean*. North Holland, Amsterdam 229-233.
- Decima A.E. & Wezel F.C. (1971). *Osservazioni sulle evaporati siciliane della Sicilia centro meridionale*. *Riv. Min. Sic.*, 132, 127-187.
- Decima A. & Wezel F. (1973). *Late Miocene evaporites of the Central Sicilian Basin*. In: Ryan W.B.F., Hsu K. J. & others (Ed.). *Initial Reportets of the Deep-Sea Drilling Project, Leg XIII*. Washington, D.C., U. S. Printing Office, 1234-1240.
- Decima A., McKenzie J.A. & Schreiber B.C. (1988). *The origin of "evaporative" limestones: an example from the Messinian of Sicily (Italy)*. *J. Sediment. Petrol.*, 58, 256-272.

- Dessau G., Gonfiantini R. & Tongiorgi E. (1959). *L'origine dei giacimenti solfiferi Italiani alla luce delle indagini isotopiche sui Carbonati della serie Gessoso-Solfifera della Sicilia*. Bollettino del Servizio Geologico d'Italia, 81, 313-348.
- Dessau G., Jensen M.L. & Nakai N. (1962). *Geology and isotopic studies of Sicilian sulphur deposits*. Econ. Geol., 57, 410-438.
- Di Nocera S., Ortolani F., Russo M. & Torre M. (1974). *Successioni sedimentarie messiniane e limite Miocene-Pliocene nella Calabria Settentrionale*. Boll. Soc. Geol. It., 93, 575-607.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. & Eglinton G. (1978). *Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation*. Nature 272, 216-222.
- Dong J.Z., Vorkink W.P., Lee M.L. (1993). *Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax*. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 837-849.
- Dormans-H.N.N., Huntjens F. J. & Van Krevelen D. W. (1957). *Chemical structure and properties of coal XX. Composition of the individual macerals (vitrinites, fusinites, micrinites and exinites)*. Fuel, 36, 321-339.
- Dravis J.J. & Yurewicz D.A. (1985). *Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy*. J. of Sed. Petr., 55, 795-804.
- Drew G.H. (1910a). *The action of some denitrifying bacteria in tropical and temperate seas, and the bacterial precipitation of calcium carbonate in the sea*. J. Mar. Biol. Assoc., 9, 142-155.
- Drew G.H. (1910b). *On the precipitation of calcium carbonate in the sea by marine bacteria, and on the action of denitrifying bacteria in tropical and temperate seas*. J. Mar. Biol. Assoc., 9, 479-523.
- Drooger C.W. (Ed.) (1973). *Messinian events in the Mediterranean*. Kon. Ned. Akad. Van Wetensch., Geodyn. Scient. Rep., 7, pp. 272.
- Durand B. & Nicaise (1980). *Kerogen - Insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris, Technip.
- Dyrkacz G.R., Bloonquist C.A.A., Ruscici L. & Horwitz E.P. (1984). *Variations in properties of coal macerals elucidated by density gradient separation*. In: Winans R.E. & Crelling J. C. (Eds). *Chemistry and Characterization of coal macerals*. ACS Symposium Series, 252, 65-77
- Eganhouse R.P. (1986). *Long-chain alkylbenzenes: their analytical chemistry, environmental occurrence and fate*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 26, 241-263.
- Eglinton T.I. (1994). *Carbon isotopic evidence for the origin of macromolecular aliphatic structures in Kerogen*. Organic Geochemistry, 21, 721-35.
- Eglinton G. & Calvin M. (1967). *Chemical fossils*. Scientific American, 216, 32-43.
- Eglinton G. & Hamilton R.J. (1967). *Leaf epicuticular waxes*. Science, 156, 1322-1335.
- Eglinton G., Hamilton R.J., Raphael R.A. & Gonzalez A.G. (1962). *Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey*. Nature, 193, 739-742.
- Ellis L., Kagi R.I. & Alexander R. (1992). *Separation of petroleum hydrocarbons using dealuminated mordenite molecular sieve. I. Monoaromatic hydrocarbons*. Org. Geochem., 18, 587-593.
- Ellis L., Singh R.K., Alexander R. & Kagi R.I. (1995). *Geosynthesis of organic compounds. III. Formation of alkyltoluenes and alkylxylenes in sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 5133-5140.
- Emig W.H. (1917). *Travertine deposits of Oklahoma*. Okla. Geol. Surv. Bull., 29.
- Epistalie J., Deroo G. & Marquis F. (1985a). *La pyrolyse rock éval et ses applications*. Rev. Inst. Fr. Pétr., 40, 563-579.

- Epistalie J., Deroo G. & Marquis F. (1985b). *La pyrolyse rock éval et ses applications*. Rev. Inst. Fr. Pétr., 40, 755-784.
- Espitalié J., Madec M., Tissot B. & Leplat P. (1977). *Source rock characterization method for petroleum exploration*. Proceedings of the Offshore Technology Conference, Maggio 2-5, 1977, Houston, TX, 439-444.
- Esteban M. (1979). *Significance of the Upper Miocene coral reefs in the western Mediterranean*. Palaeog. Palaeocl. Palaeoecol., 29, 169-188.
- Esteban M., Braga J.C., Martin J. & Santisteban C. (1996). *Western Mediterranean reef complexes*. In: Franseen E.K. (Ed.). *Models for Carbonate Stratigraphy from Miocene Reef Complexes of Mediterranean Regions*. Concepts in Sedimentology, 5, 55-62.
- Farrimond P., Poynter J.G. & Eglinton G. (1990). *Molecular composition of sedimentary lipids off the Peru margin, Leg 112*. In: Suess E., von Huene R., et al. Proc. ODP, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 539–546.
- Fisher J.H. (Ed.) (1977). *Reefs and evaporites – concepts and depositional models*. Am. Assoc. Pet. Stud. Geol. Tulsa, 5, pp.191.
- Folk R.L. (1993). *SEM imaging of bacteria and nanobacteria in carbonate sediments and rocks*. J. Sediment. Petrol., 63, 990–999.
- Fortuin A.R., Krijgsman W. (2003). *The Messinian of the Nijar Basin (SE Spain): sedimentation, depositional environment and paleogeographic evolution*. Sediment. Geol., 160, 213–242.
- Franseen E.K., Goldstein R.H. & Farr M.R. (1998). *Quantitative controls on location and architecture of carbonate depositional sequences: Upper Miocene, Cabo de Gata region, SE Spain*. J. Sediment. Res., 68, 283-298.
- Friedman G.M. (1972). *Significance of Red Sea in problem of evaporites and basal limestones*. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 56, 1072-1086.
- Friedman G.M. & Krumbein W.E. (Eds.) (1985). *Hypersaline Ecosystems. The Gavish Sabkha*. Ecological Studies, 53, pp. 484.
- Garrels R.M. & Mackenzie F.T. (1971). *Evolution of Sedimentary Rocks*. New York, W., Norton and Co., pp.397
- Gautier F., Clauzon G., Suc J.-P., Cravatte J. & Violanti D. (1994). *Age et durée de la crise de salinité Messinienne*. C.R. Acad. Sci., Paris, 318, 1103–1109.
- Gelin F., De Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S., et al. (1994). *The similarity of chemical structures of soluble aliphatic polyaldehyde and insoluble algaenan in the green microalga Botryococcus braunii race A as revealed by analytical pyrolysis*. Org. Geochem., 21, 423-35.
- Gelin F., Sinninghe Damsté J.S., Harrison W.N., Maxwell J. & De Leeuw J. W. (1995). *Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy): III. Stratigraphic changes in the molecular structure of kerogen in a single marl bed as revealed by flash pyrolysis*. Org. Geochem., 23, 555-566.
- Gerdes W.E., Krumbein W.E. & Holtkamp E.M. (1985). *Salinity and water activity related to zonation of microbial communities and potential stromatolites of the Gavish Sabkha*. In: Friedman G.M. & Krumbein W.E. (Eds.). *Hypersaline Ecosystems. The Gavish Sabkha*. Ecological Studies, 53, 228–266.
- Greenfield L.J. (1963). *Metabolism and concentration of calcium and magnesium and precipitation of calcium carbonate by marine bacterium*. Ann. N.Y. Acad. Sci., 109, 25-45.
- Gianotti A. (1953). *Microfauna della serie tortoniana del Rio Mazzapiedi-Castellania (Tortona-Alessandria)*. Riv. Ital. Paleont. Mem., 6, 167-308.

- Goodall I.G., Harwood G.M., Kendall A.C., McKie T. & Tucker M.E. (1992). *Discussion on sequence stratigraphy of carbonate-evaporite basins; models and application to the Upper Permian (Zechstein) of Northeast England and adjoining North Sea*. J. Geol. Soc. Lond., 149/6, 1050-1054.
- Goossens H., de Lange F., de Leeuw J.W. Schenck P.A. & Brassell S.C. (1984). *Tocopherols as likely precursor of pristane in ancient sediments and crude oils*. Nature, 312, 440-2.
- Grantham P.J. & Wakefield L.L. (1988). *Variation and significance of the C₂₇ and C₂₈ triterpane content of a North Sea core and various North Sea crude oils*. In: Douglas A.G. & Maxwell J.R. (Eds.). *Advance in Organic Geochemistry*. Pergamon Press, 29-38.
- Grimalt J. O. & Albaiges J. (1990). *Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers*. Mar. Geol., 95, 207-224.
- Grimalt J.O., de Wit R., Teixidor P. & Albaiges J. (1992). *Lipid biogeochemistry of Phormidium and Microcoleus mats*. Org. Geochem., 26, 509-530.
- Handford C.R., Loucks R.G. & Davies G.R. (Eds.) (1982). *Depositional and Diagenetic Spectra of Evaporites*. A Core Workshop. Calgary, Canada, pp. 395.
- Haq B.U. & Van Eysinga F.W.B. (1987). *Geological time table (4a edizione) manifesto*, Elsevier.
- Haq B.U., Handenbol J. & Vail P.R. (1988). *Mesozoic and Cenozoic Chronostratigraphy and cycles of sea-level change*. In: Wilgus C.K., Hastings B.S., Kendal C.G., Posamentier H.V., Ross C.A. & Van Wagoner J.C.(Eds). *Sea-Level Changes - An Integrated Approach*. Semp. Spec.Pub., 42, 71-108.
- Harland B.W., Armstrong R.L., Cox A.V., Craig L.E., Smith A.G. & Smith D.G. (1990). *A geologic time scale*. Cambridge University Press., pp.260.
- Hardie A.H. & Lowenstein T.K. (2004). *Did the Mediterranean Sea dry out during the Miocene? A reassessment of the evaporite evidence from DSDP Leg 13 and 42A cores*. J. Sediment. Res., 74, 453-461.
- Harris W. H. & Matthews R. K. (1968). *Subaerial diagenesis of carbonate sediments: efficiency of the solution-precipitation process*. Science, 160, 77-79.
- Harvey G.R., Sinninghe Damstè, J.S. & De Leeuw, J.W. (1985). *On the origin of alkybenzenes in geochemical samples*. Marine Chemistry, 16, 187-8.
- Harvey, H.R., Bradshaw, S.A., O'Hara, S.C.M., Eglinton, G., & Corner, E.D.S. (1988). *Lipid composition of the marine dinoflagellate Scrippsiella Trochoidea*. Phytochemistry, 27,1723-1729.
- Hefter, J., Thiel, V., Jenisch, A., Galling, U., Kempe, S. & Michaelis, W., 1993. *Biomarker indications for microbial contribution to Recent and Late Jurassic carbonate deposits*. Facies 29, 93-106.
- Hemleben C., Anderson O.R., Berthold W.U. & Spindler M. (1986). *Calcification and chamber formation in foraminifera - a brief review*. In: Leadbeater B.S.C. & Riding R. (Eds.). *Biom mineralization in Lower Plants and Animals*. The Systematics Association, London, 30, 237-249.
- Hermans M.A.F., Neuss B. & Sahm H. (1991). *Content and composition of hopanoids in Zymomonas mobilis under various growth conditions*. Journal Bacterology, 173, 5592-5595.
- Hilgen F.J. & Krijgsman W. (1999). *Cyclostratigraphy and astrochronology of the Tripoli diatomite formation (pre-evaporite Messinian Sicily, Italy)*. Terra Nova, 11, 16-22.
- Hilgen F.J., Krijgsman W., Langereis C.G., Lourens L.J., Santarelli A. & Zachariasse W.J. (1995). *Extending the astronomical (polarity) time scale into the Miocene*. Earth Planet. Sci. Lett., 136, 495-510.
- Hodell D.A., Curtis J.H., Sierro F.J. & Raymo M.E. (2001). *Correlation of late Miocene to early Pliocene sequences between the Mediterranean and North Atlantic*. Paleoceanography, 16, 164-178.

- Hsü K.J., Cita M.B. & Ryan W.B.F. (1973). *The origin of the Mediterranean evaporites*. In: Ryan W.B.F., Hsü K.J., et al. (Eds.). *Init. Repts. DSDP, vol. 13*. U.S. Govt. Printing Office, Washington, 1203–1231.
- Hsü K.J., Montadert L., Bernouilli D., Cita M.B., Erikson A., Garrison R.G., Kidd R.B., Mélières F., Müller C. & Wright R. (1978b). *History of the Mediterranean salinity crisis*. In: Hsü K.J., Montadert L., et al. (Eds.). *In. Repts. DSDP, vol. 42A*. U.S. Govt. Printing Office, Washington, 1053–1078.
- Huang W.Y. & Meinschein W.G. (1976). *Sterols as source indicators of organic materials in sediments*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739-745.
- Huang W.-Y. & Meinschein W.G. (1978). *Sterols in sediments from Baffin Bay; Texas*. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 42, 1391–1396.
- Huang W.-Y. & Meinschein W.G. (1979). *Sterols as ecological indicators*. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 43, 739-745.
- Huc A.Y. (1983). *Kerogen: types and evolutionary changes with increasing burial dept*. Workshop OAPEC-IFP, Rueil Malmaison, pp. 15.
- Hughes W.B., Holba A.G. & Dzou L.I.P. (1995). *The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source-rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3581-3598.
- Huh J.M., Briggs L.I. & Gill D. (1977). *Depositional environments of pinnacle reefs, Niagara and Salina groups, northern shelf, Michigan basin*. In: Fisher J.H. (Ed.). *Reefs and evaporites – concepts and depositional models*. *Sedimentology*, 20, 389-411.
- Illich H.A. (1983). *Pristane, phytane, and lower molecular weight isoprenoid distributions in oils*. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 67, 385-93.
- James N.P. & Kendall A.C. (1992). *Introduction to carbonate and evaporite facies models*. In: Walker R.G. & James N.P. (Eds.). *Facies Models, Response to Sea Level Changes*. Geological Association of Canada, 265-275.
- Johnson R.W. & Calder J.A. (1973). *Early diagenesis of fatty acids and hydrocarbons in a salt marsh environment*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1943-1955.
- Keely B.J., Blake S.R., Schaeffer P. & Maxwell J.R. (1995). *Distributions of pigments in the organic matter of marls from the Vena del Gesso evaporitic sequence*. *Org. Geochem.*, 23, 527-539.
- Kellerman K.F. (1915). *Relation of bacteria to deposition of calcium carbonate*. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 26.
- Kellerman K.F. & Smith N.R. (1914). *Bacterial precipitation of calcium carbonate*. *J. Wash. Acad. Sci.*, 4, 400–402.
- Kendall A.C. (1984). *Evaporites*. In: Walker R.G. (Ed.). *Facies Models*. Geoscience Canada, 1, 259-296.
- Kendall A.C. (1992). *Evaporites*. In: Walker R.G. (Ed.). *Facies Models. Response to Sea Level Change*. Geological Association of Canada, 375-409.
- Kening F., Sinninghe Damsté J. S., Frewin N. L., Hayes J. M. & De Leeuw J. W. (1995). *Molecular indicator for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II: High-resolution variations in abundances and ¹³C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed*. *Org. Geochem.*, 23, 485-526.
- Kiersnowski H., Paul J., Peryt T.M., Smith D.B. (1995). *Facies, paleogeography, and sedimentary history of the Southern Permian basin in Europe*. In: Scholle P.A., Peryt T.M. & Ulmer-Scholle D.S. (Eds.). *The Permian of Northern Pangea, 2. Sedimentary Basins and Economic Resources*. Springer, Berlin, 119-136.

- Kinghorn R.R.F. & Rahnan N. (1980). *The density separation of different macerals group of organic matter dispersed in sedimentary rocks*. Journal of Petroleum Geology, 2, 449-454.
- Kinsman D.J.J. (1969). *Modes of formation, sedimentary associations, and diagnostic features of shallow-water and supratidal evaporates*. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 53, 830-840.
- Koopmans M.P., Koster J. & Van Kaam-Peters H.M.E., (1996). *Diagenetic and catagenic products of isoreinieratene: molecular indicators for photic zone anoxia*. Geochim. et Cosmochim. Acta, 60, 4467-4496.
- Krijgsman W. (1999). *Messinian pre-evaporite sapropels and precession-induced oscillations in western Mediterranean climate*. Mar. Geology, 153, 137-146.
- 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 Planet. Sci. Lett., 194, 299-310.
- Krijgsman W., Fortuin A., Hilgen F.J. & Sierro F.J. (2001). *Astrochronology for the Messinian Sorbas Basin (SE Spain) and orbital (precessional) forcing for evaporite cyclicity*. Sediment. Geol., 140, 43-60.
- Krijgsman W., Hilgen F.J., Langereis C.G., Santarelli A., Zachariasse W.J. (1995). *Late Miocene magnetostratigraphy, biostratigraphy and cyclostratigraphy in the Mediterranean*. Earth Planet. Sci. Lett., 136, 475-494.
- Krijgsman W., Hilgen F.J., Marabini S. & Vai G.B. (1999b). *New paleomagnetic and cyclostratigraphic age constraints on the Messinian of the northern Apennines (Vena del Gesso Basin, Italy)*. In: Cita, M.B. & McKenzie J. (Eds.). *Cycles, Sea Levels in Messinian Times*. Mem. Soc. Geol. Ital., LIV, 25-33.
- Krijgsman W., Hilgen F.J., Raffi I., Sierro F.J. & Wilson D.S. (1999). *Chronology, causes and progression of the Messinian salinity crisis*. Nature, 400, 652-655.
- Krumbein W.E. (1974). *On the precipitation of aragonite on the surface of marine bacteria*. Naturwissenschaften, 61, 167-177.
- Krumbein W.E. (1978). *Algal mats and their lithification*. In: Krumbein W.E. (Ed.). *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology. The Aquatic Environment*. Ann. Arbor. Science Publ., MI, 209-225.
- Krumbein W.E. (1979a). *Calcification by bacteria and algae*. In: Trudinger P.A. & Swaine D.J. (Eds.). *Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*. Elsevier, Amsterdam, 47-68.
- Krumbein W.E. (1979b). *Photolithotrophic and chemoorganotrophic activity of bacteria and algae as related to beachrock formation and degradation (Gulf of Aqaba, Sinai)*. Geomicrobiol. J., 1, 139-203.
- Krumbein W.E. & Cohen Y. (1977). *Primary production, mat formation and lithification: contribution of oxigenic and facultative anoxygenic cyanobacteria*. Fossil Algae, 37-56.
- Krumbein W.E., Schellnhuber H.J. (1992). *Geophysiology of mineral deposits - a model for a biological driving force of global changes through Earth history*. Terra Nova, 4, 351-362.
- Kuehn D. W., Davis A. & Painter P.C. (1984). *Relationships between the organic structure of vitrinite and selected parameters of coalification as indicated by fourier transform IR spectra*. In: Winans R.E. & Crelling J. C. (Eds.). *Chemistry and Characterization of coal macerals*. ACS Symposium Series, 252, 99-119.
- Lafargue E., Marquis F. & Pillot D. (1998). *Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies*. Oil & Gas Science and Technologies, 53, 421-437.
- Latrer S.R. & Douglas A.G. (1979). *A pyrolysis-gas chromatographic method for Kerogen typing*. In: Douglas A.G. & Maxwell J.R. (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon, 579-583.

- Le Métayer-Levrel G. (1996). *Microbiogéologie du carbonate de calcium. Applications industrielles. Implications géologiques*. Tesi di dottorato, Univ. Nantes.
- Lijmbach G.W.M. (1975). *On the origin of petroleum*. Proceedings of the 9th World Petroleum Congress, 2, 357-69.
- Lipmann C.B. (1924). *Further studies on marine bacteria with special reference to the Drew hypothesis on CaCO₃ precipitation in the sea*. Carnegie Inst. Washington Publ., 391, 231-248.
- Logan B.W., Davies G.R., Read J.F. & Cebulski D.E. (1970). *Carbonate sedimentation and environments, Shark bay, Western Australia*. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem., Tulsa, 13, pp. 223.
- Logan B.W. (1987). *The MacLeod evaporite basin, western Australia*. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem., 44, pp.140.
- Lu F.H. & Meyers W.J. (2006). *Lithofacies and water-body record of Messinian evaporites in Nijar Basin, SE Spain*. Sediment. Geol., 188-189, 115-130.
- Lugli S. (2001). *Timing of post-depositional events in the Burano Formation of the Secchia valley (Upper Triassic, Northern Apennines), clues from gypsum-anhydrite transitions and carbonate metasomatism*. Sed. Geol., 140, 107-122.
- Machel H.G., Mason R.A., Mariano A.N. & Mucci A. (1991). *Causes and emission of luminescence in calcite and dolomite*. In: Barker C.E. & Koop O.C. (Eds.). *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications*. SEMP Short Course 25, 9-25.
- Machel H.G. (2001). *Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights*. Sed. Geol., 140, 143-175.
- Mackenzie A.S., Brassel S.C., Eglinton G. & Maxwell J.R. (1982). *Chemical fossils: the geological fate of steroids*. Science, 217, 491-504.
- Mackenzie A.S., Disko U. & Rullkotter J. (1983a). *Determination of hydrocarbon distributions in oils and sediment extracts by gas chromatography-high resolution mass spectrometry*. Organic Geochemistry, 5, 57-63.
- Mackenzie A.S., Patience R.L. & Maxwell J.R. (1980). *Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France; changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes*. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1709-1722.
- Malone P.G. & Towe K.M. (1970). *Microbial carbonate and phosphate precipitates from sea water cultures*. Mar. Geol., 9, 301-309.
- Margulis L. & Sagan D. (1986). *Microcosmos. Four billion years of evolution from our microbial ancestors*. Books, Simon & Schuster Inc., New York.
- Marlow J.R., Farrimond P. & Rosell-Melé A. (2001). *Analysis of lipid biomarkers sediments from the benguela current coastal upwelling system (site 1084)*. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results Volume 175.
- Marlow J.R., Lange C.B., Wefer G. & Rosell-Mele A. (2000). *Upwelling intensification as part of the Pliocene-Pleistocene climate transition*. Science, 290, 2288-2291.
- Marty D. (1983). *Cellulolyse et méthanogenèse dans les sédiments marins*. J. Geol. Soc., 156, 827-835.
- Mastandrea A., Muto F., Neri C., Papazzoni A., Perri E. & Russo F. (2002). *Deep-Water Coral Banks. An Example from the "Calcare di Mendicino" (Upper Miocene, Northern Calabria, Italy)*. Facies, 47, 27-42.
- Matano F. (2003). *Interazione tra gli eventi della "Crisi di Salinità" e l'evoluzione Messiniana del Bacino di avanfossa dell'Appennino Meridionale (Settore Sannitico-Irpino-Dauno)*. Convegno in memoria di Raimondo Selli e Renzo Sartori, Bologna 11-12 dicembre 2003.

- Mayer Eymar K. (1858). *Versuch einer synchronistischen Tabelle der Tertiär-Gebilde Europas*. Verch. Schweiz. Naturf Gesell., 42, pp. 33.
- Mayer Eymar K. (1867). *Catalogue systématique et descriptif des fossiles des terrains tertiaires qui se trouvent au Musée fédéral de Zürich*. Zürich 1867.
- Mayer Eymar K. (1868). *Tableau des terrains tertiaires supérieurs, IV ed., 1 feuille autogr.*, Zürich.
- McClelland E., Finegan B. & Butler R.W.H. (1996). *A magnetostratigraphic study of the onset of the Mediterranean Messinian salinity crisis; Caltanissetta Basin, Sicily*. In: Morris A. & Tarling D.H. (Eds.). *Paleomagnetism and Tectonics of the Mediterranean Region*. Geological Society, London, 105, 205-217.
- McKenzie J.M. (1985). *Stable isotope mapping in Messinian evaporitive carbonates of Central Sicily*. *Geology*, 13, 851-854.
- McKenzie J.A., Jenkyns H.C. & Bennet G.G. (1979/1980). *Stable isotope study of the cyclic diatomite-claystones from the Tripoli formation, Sicily: a prelude to the Messinian salinity crisis*. *Palaeog. Palaeoc. Palaeoecol.*, 29, 125-141.
- McKenzie J.A., Jenkyns H.C. & Bennett G.G. (1979). *Stable isotope study of the cyclic diatomite claystones from the Tripoli formation, Sicily: a prelude to the Messinian salinity crisis*. *Palaeog. Palaeoc. Palaeoecol.*, 29, 125-142.
- Meinschein W.G. (1969). *Hydrocarbons-saturated, unsaturated and aromatic*. In: Eglinton G. & Murphy M.T.J. (Eds.). *Organic geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 330-355.
- Mello M.R., Gaglianone P.C., Brassell S.C. & Maxwell J.R. (1988a). *Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils*. *Mar. Petrol. Geol.*, 5, 205-223.
- Melvin J.L. (Ed.) (1991). *Evaporites*. *Petroleum and Mineral Resources Developments in sedimentology*, 50, pp. 556.
- Mesolella K.J., Robinson J.D., McCormick L.M. & Ormiston A.R. (1974). *Cyclic deposition of Silurian carbonates and evaporites in Michigan basin*. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 58, 34-62.
- Michaelis W. & Albrecht P. (1979). *Molecular fossils of archaebacteria in kerogen*. *Naturwiss*, 66, 420-421.
- Moldowan J.M., Seifert W.K. & Gallegos E.J. (1985). *Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source-rocks*. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 69, 1255-1268.
- Molish H. (1924). *Über kalkbakterien und ausere kalkfallende pilze*. *Zentralbl. Bakteriol. II*, 65, 130-139.
- Montadert L., Letouzey J. & Mauffret A. (1978). *Messinian event: seismic evidence*. *Init. Rep. Deep Sea drilling Project*, 42, 1037-1050.
- Monty C., Rouchy J.M., Maurin A., Bernet-Rollande M.C. & Perthuisot J.P. (1987). *Reef-stromatolites-evaporites relationships from Middle Miocene examples of the Gulf of Suez and the Sed Sea*. In: Peryt T. (Ed.). *Evaporite Basins*. Lecture Notes in Earth Sciences. Springer, Berlin, 31-68.
- Morrone A. (1991). *Sedimentological and stratigraphical study of Miocene deposits of the Calabrian Coast Range, in the area between Falconara Albanese and Cosenza*. *Giorn. Geol.*, 53/3, 999-1013.
- Morrone A., Sonnino G., Dieci G. & Sarti M. (1996). *I terreni neogenici della Calabria settentrionale. Sedimentologia e stratigrafia*. *Ann. Univ. Ferrara, Sci. Terra*, 7/1, 1-21 Ferrara.
- Mottura S. (1871). *Sulla formazione terziaria nella zona solfifera della Sicilia*. *Mem. R. C. Geol. It.*, 1.
- Muller G. (1962). *Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären coelestinlagerstätte von Hemmelte-West*. *Geologie Beiheft*, 11, 1-90.

- Murchison D. G. (1966). *Properties of coal macerals (infrared spectra of resinites and their carbonized and oxidized products)*. Coal Science, Advance in Chemistry Series 55, 307-331.
- Mycke B., Narjes F. & Michaelis W. (1987). *Bacterioplanetrol from chemical degradation of an oil shale kerogen*. Nature, 326, 179-181.
- Nadson G.A. (1928). *Beitrag zur Kenntnis der bakteriogen Kalkabla gerungen*. Arch. Hydrol., 19, 154-164.
- Neev D., Emery K.O. (1967). *The Dead Sea: depositional processes and environments of evaporites*. Geol. Sur. Isr. Bull., 41.
- Neuweiler F., Reitner J. & Monty C. (Eds.) (1997). *Biosedimentology of microbial buildups*. Facies, 36, 195-284.
- Nishimura M. (1978). *Geochemical characteristics of the high reduction zone of stenol in Suwa sediments and the environmental factors controlling the conversion of stenols into stanols*. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 349-357.
- Nishimura M. & Koyama T. (1977). *The occurrence of stanols in various living organism and the behaviour of sterols in contemporary sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 379-385.
- Ogniben L. (1957). *Petrografia della serie solfifera Siciliana e considerazioni geologiche relative*. Mem. Descr. Carta Geol. Ital., 8, 453-763.
- Ogniben L. (1963). *Sedimenti Halitico-Calcitici a struttura grumosa nel Calcare di Base Messiniano in Sicilia*. Giornale di Geologia, 2, 509-542.
- Oppenheimer C.H. (1961). *Note on the formation of spherical aragonite bodies in the presence of bacteria from the Bahama Bank*. Geochim. Cosmochim. Acta, 23, 295-296.
- Orszag-Sperber F. & Rouchy, J.M. (Eds.) (1980). *Les aspects géodynamiques du passage Miocène-Pliocène en Méditerranée*. Géol. Méd., VII, pp.154.
- Orszag-Sperber F., Freytet P., Montenat C., Ott d'Estevou P. (1986). *Métasomatose sulfatée de dépôts carbonatés marins miocènes sur la marge occidentale de la Mer Rouge*. C. R. Acad. Sci. Paris, 302, 1079-1084.
- F. Orszag-Sperber, J.-C. Plaziat, F. Baltzer & B.H. & Purser (2001). *Gypsum salina±coral reef relationships during the Last Interglacial (Marine Isotopic Stage 5e) on the Egyptian Red Sea coast: a Quaternary analogue for Neogene marginal evaporites?*. Sed. Geol., 140, 61-85
- Orti-Cabo F. & Busson G. (Eds.) (1986). *Introduction à la sédimentologie des salines maritimes de Santa Pola (Alicante, Espagne)*. Revista d'Investigacions Geologiques 38/39, p. 235.
- Ortolani F., Torre M., & Di Nocera S. (1979). *I depositi altomiocenici del bacino di Amantea (catena Costiera Calabria)*. Boll. Soc. Geol. Ital., 98, 559-587.
- Ostroukhov S.B., Aref'yev O.A., Makushina V.M., Zabrodina M.N. & Petrov A.A. (1982). *Monocyclic hydrocarbons with isoprenoid chains*. Neftekhimiya, 22, 723-728.
- Ostroukhov S.B., Aref'yev O.A., Pustil'nikova S.D., Zabrodina M.N. & Petrov A.A. (1983). *C12-C30 n-alkylbenzenes in crude oils*. Pet. Chem. USSR, 23, 1-12.
- Ourisson G., Albrecht P. & Rohmer M. (1984). *The microbial origin of fossil fuels*. Scientific American, 251, 44-51.
- Ourisson G., Rohmer M. & Porolla K. (1987). *Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates*. Annual Review of Microbiology, 41, 301-333.

- Parker P.L. (1969). *Fatty acids and alcohols*. In: Eglinton G. & Murphy M. (Eds.). *Organic Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 357-373.
- Patacca E., Sartori R. & Scandone P. (1990). *Tyrrhenian Basin and Appenninic Arcs: kinematic relations since late Tortonian times*. Mem. Soc. Geol. It., 45, 425-451.
- Patterson R.J. & Kinsman D.J.J. (1981). *Hydrologic framework of a sakha along the Persian Gulf*. Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull., 65, 1457-1475.
- Pedley H.M. & Grasso M. (1993). *Controls on faunal sediment cyclicity within the "Tripoli" and Calcare di Base basins (Late Miocene) of central Sicily*. Palaeog. Plaeoclimat. Palaeoecol., 105, 337-360.
- Perrone V., Torre M. & Zuppetta A. (1973). *Il Miocene della Catenna Costiera Calabria. Primo contributo: zona di Diamante-Bonifati-Sant'Agata d'Esaro (Cosenza)*. Riv. Ital. Paleont. Strat., 79, 157-205.
- Perthuisot J.P., Castanier S., Maurin A. (1990). *La huntite (CaMg₃(CO₃)₄) de la Sebkha el Melah (Zarzis, Tunisia). Un exemple de microbiodiagenèse carbonatogène*. Bull. Soc. Géol. France VI, 657-666.
- Peryt T.M. (Ed.) (1987). *Evaporite Basins*. Lecture Notes in Earth Sciences, 13, pp. 188.
- Peters K.E. (1999a). *Rock-Eval pyrolysis*. In: Marshall C.P. & Fairbridge R.W. (Eds.). *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Boston 551-555.
- Peters K.E. & Moldowan J.M. (1991). *Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum*. Org. Geochem., 65, 47-61.
- Peters K.E., Walters C.C. & Moldowan J.M. (2005). *The Biomarker Guide: Second Edition*. Cambridge University Press, pp.1155.
- Pierre C. (1974). *Contribution a l'étude sedimentologique et isotopique des evaporites Messiniennes de la Méditerranée; implication géodynamiques*. Université de Paris VI, pp.173.
- Pierre C. (1982). *Teneurs en isotopes stables (¹⁸O, ²H, ¹³C, ³⁴S) et conditions de genèse des évaporites marines: application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée*. Tesi, Univ. Paris-Sud, Orsay, pp.266.
- Pierre C. & Fontes J.C. (1979). *Oxigen 18, carbon 13 deuterium et soufre 34 : marqueurs geochemiques de la diagenese et du paleomilieu evaporitiques du Messinien de la Méditerranée*. Bulletin Museum National d'Histoire Naturelle, Paris, 4^e Ser., 1, 3-18.
- Pierre C. & Rouchy J.M. (1988). *The carbonate replacements after sulfate evaporites in the Middle Miocene of Egypt*. J. Sediment. Petrol., 58, 446-456.
- Playford P.E. & Cockbain A.E. (1976). *Modern algal stromatolites at Hamelin Pool, a hypersaline barred basin in Shark Bay, Western Australia*. In: Walter M.R. (Ed.). *Stromatolites*. Developments
- Powell T.G. & Mckirdy D.M. (1973). *Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia*. Nature, 243, 37-9.
- Prahl F.G., Eglinton G., Corner E.D.S., O'Hara S.C.M. & Forsberg T.E.V. (1984). *Changes in plante lipids during passage through the gut of Calanus*. J. Mar. Biol. Ass. U.
- Pugmire R.J., Zilm K.W., Woolfolden W.R. & Grant D. M. (1982). *Carbon - 13 NMR spectra of macerals from individual coals*. Org. Ghechem., 4, 79-84.
- Purser B.H. (1985). *Coastal Evaporite Systems*. In: Friedman G.M. & Krumbein W.E. (Eds.). *Hypersaline Ecosystems*. Ecologica Studies, 53, 72-102.
- Radke M. & Willsch H. (1993). *Generation of alkylbenzenes and benzo[b]thiophenes by artificial thermal maturation of sulfurrich coal*. Fuel, 72, 1103-1107.

- Rakic-el Bied K. & Benson R.H. (1991). *La stratigraphie à haute résolution du Néogène au Maroc*. Service Géologique Maroc, Rabat. Notes Mém. Serv. Géol., 383, 5-50.
- Rhead M.M., Eglinton G. & Draffan G.J. (1971). *The conversion of oleic acid to saturated fatty acids in Severn estuary sediments*. Nature, 232, 327-330.
- Richter-Benbun G. (1973). *Facies and paleogeography of the Messinian evaporites in Sicily*. In: Droger C.W. (Ed). *Messinian Events in the Mediterranean*. North Holland, Amsterdam, 124-141.
- Riding R., Braga J.C., Martín J.M. & Sánchez-Almazo I.M. (1998). *Mediterranean Messinian Salinity Crisis: constraints from a coeval marginal basin, Sorbas, southeastern Spain*. Mar. Geol., 146, 1-20.
- Riding R., Braga J.C. & Martín J.M. (1999). *Late Miocene Mediterranean desiccation: topography and significance of the Salinity Crisis erosion surface on-land in southeast Spain*. Sediment. Geol., 123, 1-7.
- Riege H., Gerdes G., Krumbein W.E. (1991). *Contribution of heterotrophic bacteria to the formation of CaCO₃-aggregates in hypersaline microbial mats*. Kieler Meeresforsch., Sonderh., 8, 168-172.
- Rielely G., Collier R.J. & Jones D.M. (1991). *Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compound*. Nature, 352, 425-427.
- Riolo J., Hussler G., Albrecht P. & Connan J. (1986). *Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameters*. Org. Geochem., 10, 981-990.
- Robert P. (1979). *Classification des matières organiques en fluorescence*. Application aux roches mères pétrolières Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-aquitaine, 3, 223-263.
- Rosell L. & Pueyo J.J. (1997). *Second marine evaporitic phase in the South Pyrenean foredeep: the Priabonian Potash Basin*. In: Busson G. & Schreiber B.C. (Eds.). *Sedimentary Deposition in Rift and Foreland basins in France and Spain (Paleogene and Lower Neogene)*. Columbia University Press, New York, pp.479.
- Rouchy J.M. (1982a). *La genèse des évaporites messiniennes de Méditerranée*. Mém. Mus. Nat. Hist. Nat., pp. 280
- Rouchy J.M. (1982b). *Commentaires sur une interprétation paléogéographique du domaine méditerranéen au cours du dépôt des évaporites messiniennes proposée à partir de l'étude des surfaces d'érosion périméditerranéennes*. Bull. Soc. Géol. Fr., XXIV, 653-658.
- Rouchy J.M. (2000). *Un événement exceptionnel: la crise de salinité messinienne de méditerranée*. Laboratoire de Géologie du Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris).
- 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, 188-189, 35-67.
- Rouchy J.M. & Monty C.L.V. (1981). *Stromatolites and cryptalgal laminites associated with Messinian gypsum of Cyprus*. In: Monty C.L.V. (Ed.). *Phanerozoic Stromatolites*. Springer, Verlag, 155-178.
- 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., Taberner C. & Peryt T.M. (Eds) (2001). *Sedimentary and diagenetic transition between carbonates and evaporites*. Sed. Geol., 140, 1-8.
- Rouchy J.M., Pierre C., Et-Touhami M., Kerzazi K., Caruso A. & Blanc-Valleron M.-M. (2003). *Late Messinian to Early Pliocene changes in the Melilla Basin (NE Morocco) and their relations Mediterranean evolution*. Sediment. Geol. 163, 1-27.
- Rouchy J.M., Servant M., Fournier M. & Causse C. (1996). *Extensive carbonate algal bioherms in upper Pleistocene saline lakes of the central Altiplano of Bolivia*. Sedimentology, 43, 973-993.

- Rowland S.J. (1990). *Production of acyclic isopenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria*. *Organic Geochemistry*, 15, 9-16.
- Ruggieri G. (1967). *The Miocene and later evolution of the editerranean Sea*. *Sistematics Association Pubblition*, 7, 283-290.
- Ruggieri G. & Spovieri R. (1976). *Messinian salinity crisis and its palaeogeographical implications*. *Palaeogeog. Palaeoclim. Palaeoc.*, 20, 13-21.
- Ruggieri G. & Sprovieri R. (1978). *The "Dessication Theory" and its evidence in Italy and Sicily*. In Catalano R., Ruggieri G. & Sprovieri R. (Eds.). *Messinian Evaporites in the Mediterranean*. *Mem. Soc. Geol. It.*, XVI, 165-169.
- Russell M., Grimalt J.O., Taberner C. & Rouchy J.M. (1997). *Bacterial and algal inputs in sedimentary organic matter deposited under natural sulphurization conditions (Lorca Basin, Murcia, Spain)*. *Org. Geochem.* 26, 605-625.
- Russell M., Taberner C., Hartgers W., Rouchy J.M. & Grimalt J.O. (1999). *Organic biomarkers in sequences of salinity increase preceding the Main Messinian evaporite deposition in the Lorca basin (SE Spain)*. *Mem. Soc. Geol. Ital.*, 54, 35-45.
- Russo F., Neri C., Mastandrea A. & Baracca A. (1997). *The mud-mound nature of the Cassian platform margins of the Dolomites. A case history: the Cipit Boulders from Punta Grohmann (Sasso Piatto Massif, Northern Italy)*. *Facies*, 36, 25-36.
- Sprovieri R., Di Stefano E. & Sprovieri M. (1996). *High resolution chronology for late Miocene Mediterranean stratigraphic events*. *Riv. Ital. Paleont. Stratigr.*, 102, 77-104.
- Sanz-Rubio E., Sanchez-Moral S., Canaveras J.C., Calvo J.P. & Rouchy J.M. (2001). *Calcitization of Mg-Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain)*. *Sed. Geol.*, 140, 123-142.
- Sarg J.F. (1982). *Off-reef salina deposition (Silurian), southern Michigan Basin. Implications for reef genesis*. In: Handford C.R. (Ed.). *Depositional and Diagenetic Spectra of Evaporites - A Core Workshop*. *SEPM core workshop*, 3, 354-384.
- Sarg J.F. (2001). *The sequence stratigraphy, sedimentology, and economic importance of evaporite-carbonate transitions: a review*. *Sed. Geol.*, 140, 9-42.
- Schaeffer P., Harrison W. N., Keely B.J. & Maxwell J. R. (1995b). *Product distributions from chemical degradation of kerogens from a marl from a Miocene evaporitic sequence (Vena del Gesso, N. Italy)*. *Org. Geochem.*, 23, 541-554.
- Schaeffer P., Reiss C., Albrecht P. (1995a). *Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations*. *Org. Geochem.* 23, 567-581.
- Schaeffer-Reiss C., Schaeffer P., Putschew A. & Maxwell J. R. (1998). *Stepwise chemical degradation of immature S-rich kerogens from Vena del Gesso (Italy)*. *Org. Geochem.*, 29, 1857-1873.
- Schaeffle J., Ludwig B., Albrecht P.A. & Ourisson G. (1977). *Hydrocarbures aromatiques d'origine geologique.II. Nouveaux carteroides aromatique fossiles*. *Tetrahedron Lett.*, 3673-3677.
- Schmalz R. (1969). *Deep-water evaporite deposition: a genetic model*. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, 53, 798-823.
- Schmidt D. I. & Friedberg P. (1965). *Litostratigrafia petrolifera della Sicilia*. *Riv. Min. Sic.*, 15, 88-90, 188-217; e 91-93, 50-71.
- Schreiber B.C. (Ed.) (1988). *Evaporites and Hydrocarbons*. Columbia University Press, New York, pp. 475.

- Schreiber B.C. (1988). *Subaqueous evaporite deposition*. In: Schreiber B.C. (Ed.). *Evaporites and Hydrocarbons*. Columbia Univ. Press, New-York, pp. 475.
- Schreiber B.C. & Decima A. (1978). *Sedimentary facies produced under evaporitic environments. A review*. In: Catalano R., Ruggi G. & Sprovieri R. (Eds.). *Messinian Evaporites in the Mediterranean*. Mem. Soc. Geol. It., XVI, 111-126.
- Seifert W.K. & Moldovan J.M. (1980). *The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry*. In: Maxwell J.R. (Ed.). *Physic and Chemistry of the Earth*. Pergamon, Oxford, 229-237.
- Selli R. (1960). *The Mayer Eymar Messinian 1867, proposal for a neostratotype*. Internat; Geol. Congr. Rep. 311-333.
- Selli R. (1973). *An outline of the Messinian*. In: Drooger C. W. (Ed.). *Messinian Events in the Mediterranean*. Amsterdam Press, 150-171.
- Selli R. (1973). *Messinian*. In: Carloni G. C., Marks P., Rutsch R. P. & Selli R. (Eds.). *Stratotypes of Mediterranean Neogene*. Giorn. Geol., 38, 121-133.
- Sinninghe Damsté J.S. & de Leeuw J.W. (1990). *Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere:state of the art and future research*. Organic Geochem., 16, 1077-101.
- Sinninghe Damsté J. S., Frewin N. L., Kening F., De Leeuw J. W. (1995). *Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Cesso, Italy). I: Variations in extractable organic matter of ten cyclically deposited marl beds*. Org. Geochem., 23, 471-483.
- Sinninghe Damste J.S., Keely B.J., Betts S.E., Baas M., Maxwell J.R. & de Leeuw J.W. (1993). *Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity*. Org. Geochem., 20, 1201-1215.
- Sinninghe Damste J.S., Kock-van Dalen A.C. & de Leeuw J.W. (1988). *Identification of long-chain isoprenoid alkylbenzenes in sediments and crude oils*. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2671-2677.
- Sinninghe Damste J.S., Kock-van Dalen A.C., Albrecht P.A. & de Leeuw J.W. (1991). *Identification of long-chain 1,2-di-n-alkylbenzenes in Amposta crude oil from the Tarragona Basin, Spanish Mediterranean: implication for the origin and fate of n-alkylbenzenes*. Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 3677-3683.
- Sloss L.L. (1969). *Evaporite deposition from layered solutions*. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 53, 776-789.
- Smith H.M. (1968). *Qualitative and quantitative aspects of crude oil composition*. US Bureau of Mines Bulletin, 642, 1-136.
- Solli H., Larter S.R. & Douglas A.G. (1980). *Analysis of kerogens by pyrolysis-gas chromatography mass-spectrometry using selective ion monitoring. III. Long chain alkylbenzenes*. In: Douglas A.G. & Maxwell J.R. (Eds.). *Advances in Organic Geochemistry*. Oxford Pergamon Press, 591-597.
- Sonnenfeld P. (1984). *Brines and Evaporites*. Academic Press, New York, pp.613.
- Sorriso M. V. (1975). *Il Messiniano della zona di Lattarico (Cosenza)*. Boll. Soc. Geol. It., 94, 1741-1752.
- Spackaman W. (1958). *The maceral concept and the study of modern environments as a means of understanding the nature of coal*. Trans. New York Acad. Sci. Ser. II, 20, 411-423.
- Sprovieri M., Bellanca A., Neri R., Mazzola S., Bonanno A., Patti B. & Sorgente R. (1999). *Astronomical calibration of Late Miocene stratigraphic events and analysis of processionally driven paleoceanographic changes in the Mediterranean basin*. Mem. Soc. Geol. Ital., 54, 7-24.

- Sprovieri R., Di Stefano E. & Sprovieri M. (1996). *High resolution chronology for late Miocene Mediterranean stratigraphic events*. Riv. It. di Pal. e Strat., 102, 77-104.
- Sprovieri R., Pestrea S. & Di Stefano E. (2002). *Sedimentary, stable isotope and micropaleontological records of paleoceanographic change in the Messinian Tripoli Formation (Sicily, Italy)*. Palaeog. Palaeoc. Palaeoecol., 185, 255–286.
- Staplin F. (1969). *Sedimentary organic matter. Organic metamorphism and oil and gas occurrence*. Bull. Canad. Petrol. Geol., 17, 47-66.
- Stopes M. C. (1935). *On the petrology of banded bituminous coals*. Fuel, 14, 4-13.
- Strohmeier C., Voigt E. & Zimdars J. (1996). *Sequence stratigraphy and cyclic development of Basal Zechstein carbonate-evaporite deposits with emphasis on Zechstein 2 off-platform carbonates (Upper Permian, northeast Germany)*. Sediment. Geol., 102, 33-54.
- Sturani C. (1978). *Messinian facies in the Piedmont*. In: Catalano R., Ruggieri G. & Sprovieri R. (Eds.). *Messinian evaporites in the Mediterranean*. Mem. Soc. Geol. Ital., 16, 11–25.
- Summons R.E. (1993). *Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition*. In: Macko S.A. (Ed.). *Organic Geochemistry Principles and Applications*. Plenum, New York, 3-21.
- Summons R.E. & Powell T.G. (1987). *Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: biological markers from the green sulfur bacteria*. Geochim Cosmochim Acta, 51, 557-566.
- Summons R.E., Powell T.G. & Boreham C.J. (1988). *Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: 3. Composition of extractable hydrocarbons*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 1747-1763.
- Takada H. & Ishiwatari R. (1990). *Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LABs): isomeric composition of C12 LABs as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment*. Environ. Sci. Technol., 24, 86-91.
- Tamajo E. (1961). *Probabili tracce di vita in livelli ritenuti azoici della formazione solfifera siciliana*. Rivista Mineraria Siciliana, 67, 3-11.
- Tapan K. Dutta (2005). *Origin, occurrence, and biodegradation of long-side-chain alkyl compounds*. Environmental Geochemistry and Health, 27, 271-284.
- Ternois Y., Sicre M.A., Boireau A., Conte M.H. & Eglinton, G. (1997). *Evaluation of long-chain alkenones as paleo-temperature indicators in the Mediterranean Sea*. Deep-Sea Res., Part I, 44:271–286.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W. & Schenck P.A. (1985). *Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy) I: Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment*. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 2181-2191.
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Rullkötter J. & Sinninghe Damsté J.S. (1987). *Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator*. Nature, 330, 641–643.
- ten Haven H.L., de Leeuw J.W., Sinninghe Damsté J.S., Schenck P.A., Palmer S.E. & Zumberge J.E. (1988). *Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments*. In: Fleet A.J., et al. (Eds.). *Lacustrine Petroleum Source-rocks*. Geological Society, 40, 123-130.
- Thiel V., Merz-Preiß M., Reitner J. & Michaelis W. (1997). *Biomarker studies on microbial carbonates: extractable lipids of a calcifying cyanobacterial mat (Everglades, USA)*. Facies, 36, 163-172.
- Thomas J.C. & Geisler D. (1982). *Peuplements benthiques a Cyanophyces des marais salants de Salin-de-Giraud (Sud de France)*. Annales de l'Université de Provence, 9, 391-512.

- Tissot B.P. & Welte D.H. (1978). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 538.
- Tissot B.P. & Welte D.H. (1984). *Petroleum formation and occurrence. Second revised and enlarged edition*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 699.
- Trichet J, Defarge C., Tribble J., Tribble G. & F. Sansone (2001). *Christmas Island lagoonal lakes, models for the deposition of Carbonate-evaporite-organic laminated sediments*. *Sed. Geol.*, 140, 177-189
- Trevisan L. & Tongiorgi E. (1976). *Il nostro Universo: La Terra*. Utet, Torino, pp. 638
- Tschaler H. & De Ruiter E. (1966). *A comparative study of exinite, vitrinite and micrinite* *Coal Science*. *Advances in Chemistry* 55, 333-343.
- Tucker M.E. (1991). *Sequence stratigraphy of carbonate-evaporite basins: models and application to the Upper Permian (Zechstein) of northeast England and adjoining North Sea*. *J. Geol. Soc. Lond.*, 148, 1019-1036.
- Tucker M.E. (1993). *Carbonate diagenesis and sequence stratigraphy*. *Sedimentol. Rev.*, 1, 51-72.
- Tyson R.V. (1995). *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman and Hall, New York.
- Usiglio J. (1849). *Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France*. *Annual der Chemie*, 27, 172-191.
- Vai G.B. (1988). *The Lamone Valley: a field trip guide to the Romagna Apennines*. In: De Giuli C. & Vai G.B. (Eds). *Fossil vertebrates in the Lamone Valley, Romagna Apennine*. Field trip Guidebook International Workshop: Continental Faunas at the Mio-Pliocene boundary, Faenza, March 28-31, 1988, 7-37.
- Vandenbroucke M. (1980). *Primary migration. Variation of composition of extracts from a transition zone between source rock and reservoir rock*. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Meet.*, 1, 547-65.
- Van Krevelen D.W. (1961). *Coal*. Elsevier, New York.
- Vasconcelos C. & McKenzie J.A. (1997). *Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil)*. *J. Sediment. Res.*, 67, 378-390.
- Vasconcelos C., McKenzie J.A., Bernasconi S., Grujic D. & Tien A. J. (1995). *Microbial mediation as possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures*. *Nature*, 377, 220-222.
- Verrecchia E.P. & Loisy C. (1997). *Carbonate precipitation by fungi in terrestrial sediments and soils*. *IAS-ASF Workshop on Microbial Mediation in Carbonate Diagenesis, Chichilianne, France*. *Publ. Assoc. Sédim. Fr.*, 26, 73-74.
- Vidal L., Bickert T., Wefer G. & Röhl U. (2002). *Late Miocene stable isotope stratigraphy of SE Atlantic ODP Site 1085: relation to Messinian Events*. *Mar. Geol.*, 180, 71-85.
- Volkman J.K. (1988). *Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks*. In: Fleet A.J., Kelts K. & Talbot M.R. (Eds.). *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Blackwell, pp.103-122.
- Volkman J.K. & Maxwell J.R. (1986). *Acyclic isoprenoids as biological markers*. In: Johns R.B. (Ed.). *Biological Markers in The Sedimentary Record*. Elsevier, New York, pp. 1-42.
- Volkman J.K., Barrett S.M., Blackburn S.I., et al. (1998). *Microalgal biomarkers: a review of recent research developments*. *Org. Geochem.*, 29, 1163-1179.
- Volkman J.K., Eglinton G. & Corner E.D.S. (1980a). *Sterols and fatty acids of the marine diatom *Biddulphia sinensis**. *Phytochemistry*, 19, 1809-1813.

- Volkman J.K., Eglinton G. & Corner E.D.S. (1980b). *Transformations of biolipids in the marine food web and in underlying bottom sediments*. Colloques Internationaux du C.N.R.S., 293, 185-197.
- Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. J. & Bavor H. J. (1980). *Microbial sediments of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons*. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1133-1143.
- Wakeham S.G. (1982). *Organic matter from a sediment trap experiment in the equatorial North Atlantic: wax esters, steryl esters, triacylglycerols, and alkyl diacylglycerols*. Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 2239-2257.
- Warren J.K. (1989). *Evaporite Sedimentology*. Prentice Hall Advanced Reference Series, Physical and Life Sciences, pp. 285.
- Warren J.K. (1991). *Sulfate-dominated sea marginal and platform evaporative settings*. In: Melvin J.L. (Ed.). *Evaporites, Petroleum and Mineral Resources*. Developments in Sedimentology, 50, 477-533.
- Warren J.K. (1999). *Evaporites. Their Evolution and Economics*. Blackwell, Oxford pp. 438.
- Warren J.K. & Kendall C.G.St.C. (1985). *On the recognition of marine sabkas (subaerial) and salina (subaqueous) evaporites*. Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull., 69, 1013-1023.
- Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E. & Winters J.C. (1988). *Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils*. Org. Geochem., 13, 47-60.
- Winans R.E., Hayatsu R., Scott R.G. & McBeth R.L. (1984). *Reactivity and characterization of coal macerals*. In: Winans R.E. & Crelling J.C. (Eds.). *Chemistry and characterization of Coal macerals*. Symposium Series 252, 137-155.
- Wolff G.A., Lamb N.A. & Maxwell J.R. (1986). *The origin and fate of 4-methyl steroids-II. Dehydration of stanols and occurrence of C30 4-methyl steranes*. Org. Geochem., 10, 965-974.
- Xinke Y., Pu F. & Philp R.P. (1990). *Novel biomarkers found in South Florida Basin*. Org. Geochem., 15, 433-438.
- Zarkhov M.A. (1981). *History of Paleozoic Salt Accumulation*. Springer-Verlag, Berlin, pp.308.
- Zuffardi R. (1970). *Miocene*, in *Grande Dizionario Enciclopedico*. Utet, XII, 587.

RINGRAZIAMENTI

È doveroso ringraziare, alla fine di questa ricerca, il prof. Franco Russo, lodevole relatore, e la prof.ssa Adelaide Mastandrea, per il costante interesse, i numerosi consigli e i commenti critici sul lavoro svolto.

Un ringraziamento particolare va a tutti i componenti del gruppo di ricerca sulla petrografia e geochimica organica dell'ISTO (Institut des Science de la Terre d'Orléans - Francia) ed in particolare a: Prof. Pascale Gautret, per avere coordinato i soggiorni presso l'Università d'Orléans e la fase di ricerca sulla materia organica; Jérémy Jacob, prezioso collaboratore nelle analisi in GC-MS; Fatima Laggoun-Défarge, per i suggerimenti e le osservazioni sulle palinofacies; Didier Keravis, per le analisi Rock-Eval; Marielle Hatton per la preparazione delle palinofacies e per le analisi Leco;....

Ringrazio inoltre tutti i componenti del gruppo di ricerca cui faccio parte ed in particolare il prof. Claudio Neri.

La riconoscenza più sentita va alla mia ragazza Mariela ed alla sua famiglia per non avermi fatto perdere d'animo nei momenti difficili ed avermi guidato con soddisfazione verso questo traguardo.

L'ultimo, ma non meno importante, è il ringraziamento rivolto a mio padre, mia madre, ai miei fratelli, ai miei nonni e a mia cognata Maria che mi hanno sostenuto nel raggiungimento di questo obiettivo.

Adriano