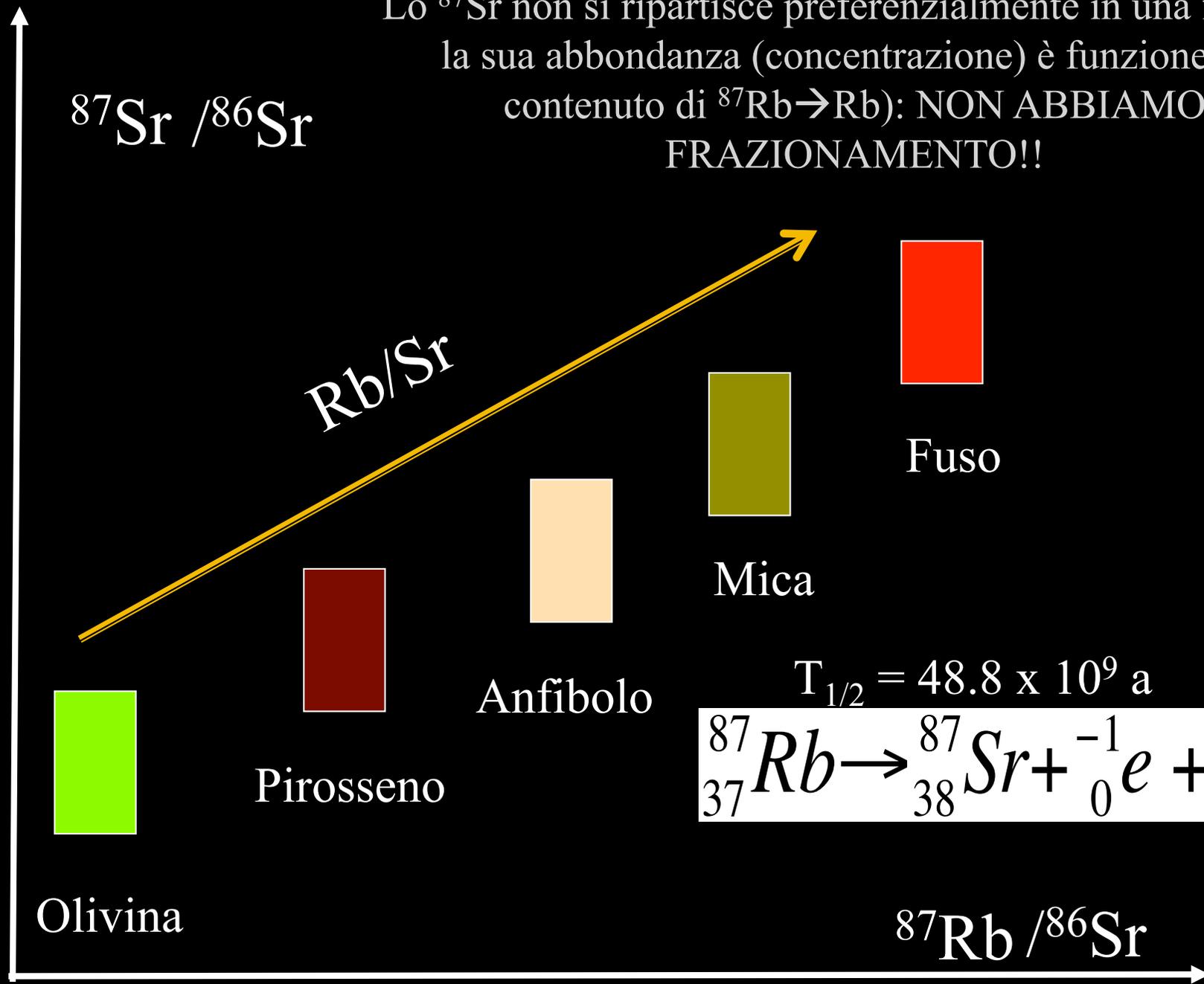


ISOTOPI  
STABILI  
DELL'OSSIGENO

PALEOTEMPERATURA ED EFFETTO GLACIALE

Lo  $^{87}\text{Sr}$  non si ripartisce preferenzialmente in una fase ma la sua abbondanza (concentrazione) è funzione del contenuto di  $^{87}\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}$ : NON ABBIAMO FRAZIONAMENTO!!



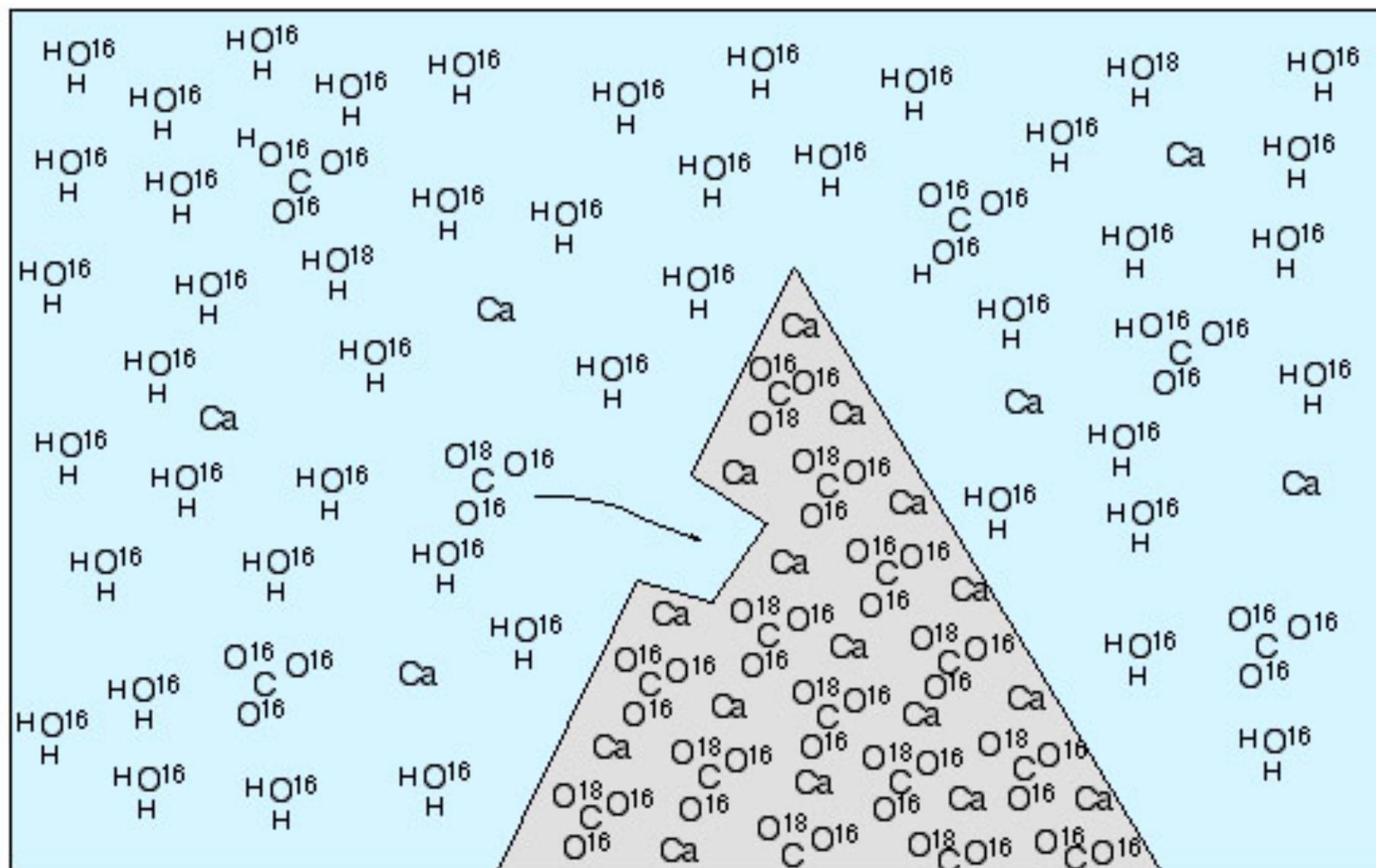
Mare



I rapporti isotopici dello stronzio nella fase solida rifletteranno quelli della fase liquida

Isotopi dell'Ossigeno in  $H_2O$  saranno differenti rispetto a quelli nel  $CaCO_3$





← Solution from which crystal grows

← Growing calcite crystal

LBR 11/2000

This is a diagram for a historical geology class for non-majors, not a diagram for a geochemistry class.

  $O^{18} > O^{16} =$  colder water/atmosphere



Scientists measure the oxygen ratio in the core and learn what the temperature was like when the calcite formed.

  $O^{18} : O^{16}$  ratio in ocean water



Oxygen isotopes are incorporated into calcite shells of microorganisms in the ratio in which they are present in the water



Microorganisms die and sink

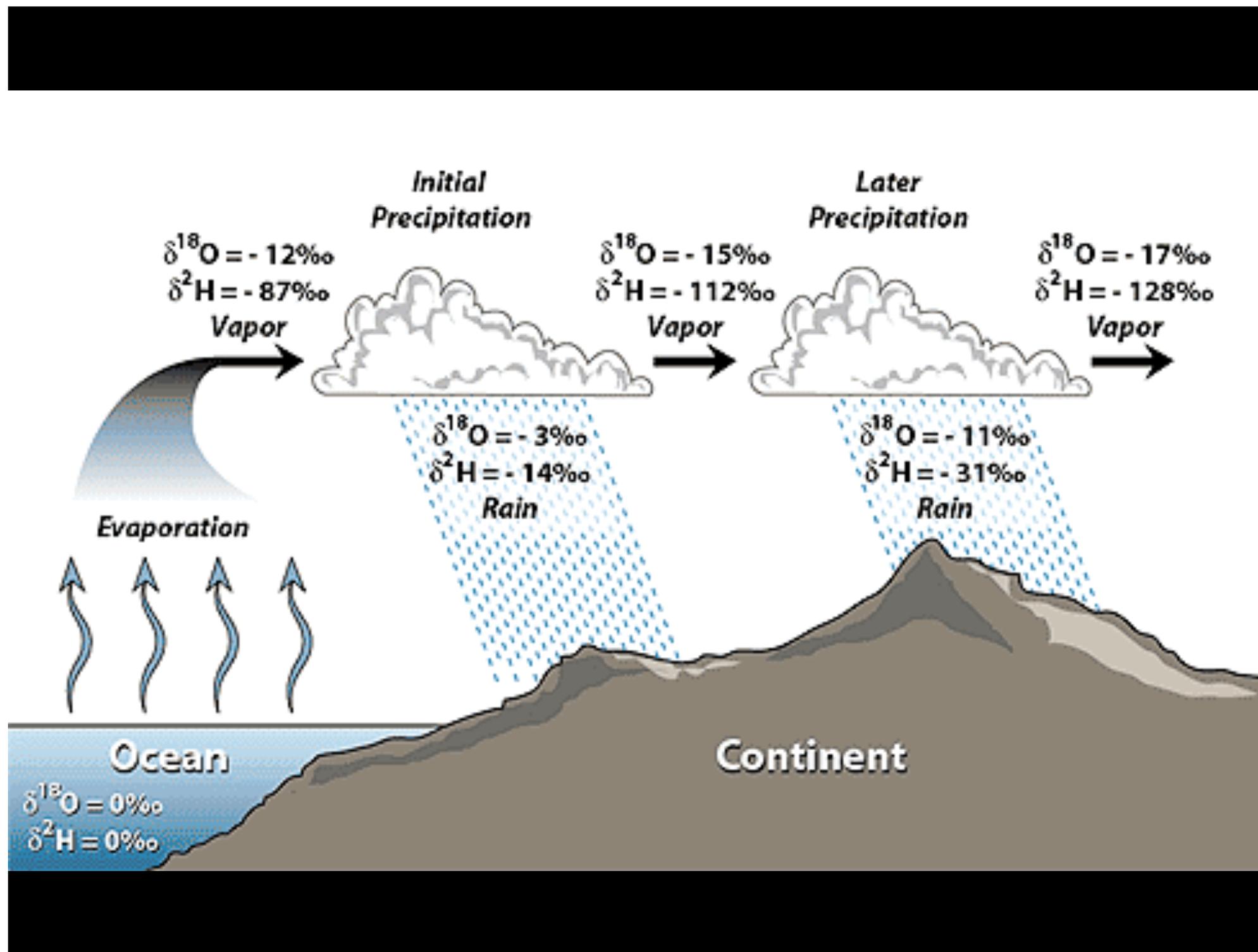


Limestone rock forms



Core of rock is taken





# Carbonato $\delta^{18}\text{O}$ – Introduzione

Minerali (e.g. carbonati, quarzo, barite, ecc.) si formano da soluzioni sovrasature

$\delta^{18}\text{O}$  di tali minerali è  $f(\delta^{18}\text{O}_{\text{sol}} \& T_{\text{sol}})$

**Remind:** il  $\delta^{18}\text{O}$  di una fase solida è riferita al PDB (standard “pesante”) mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  di una fase liquida è riferita a SMOW (standard “leggero”) L’equazione di conversione:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086(\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}) + 30.86$$

Friedman and O’Neil (1977)

**Importante:** E’ necessario conoscere il  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sol}}$  per derivare la T dal  $\delta^{18}\text{O}_s$

Il  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$  è 0‰ (Standard Mean Ocean Water), ed ha un grande volume, quindi, come si può cambiare il  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SW}}$ ?

# L'INTUIZIONE DI HAROLD UREY



*Harold Urey (1893-1981). Chimico-fisico americano, sviluppatore di tecniche di separazione isotopica, nel 1931 scoprì il deuterio e ottenne l'acqua pesante. Nel 1934 vinse il premio Nobel per la chimica. Queste scoperte furono fondamentali per lo sviluppo dell'energia atomica. Si interessò di geofisica e fisica-chimica dei corpi celesti: con Stanley L. Miller realizzò nel 1953 un esperimento sull'origine della vita sulla Terra, ottenendo la sintesi di aminoacidi in un dispositivo che simulava l'atmosfera terrestre primordiale.*

Molti dei concetti di geochimica isotopica applicata alle Geoscienze si devono ad Harold Urey.

Urey aveva un'idea fissa: trovare **un metodo per misurare le temperature nel passato geologico.**

In base a considerazioni termodinamiche, per primo intuì che **il tenore di  $^{16}\text{O}$  nella calcite dei gusci dei fossili marini era dipendente dalla temperatura.**

# LA SCOPERTA DI UREY

Nel 1948, Urey pubblicò su *Science* un memorabile lavoro in cui dimostrava che *il rapporto fra gli isotopi stabili dell'ossigeno nel carbonato di calcio dipende dalla temperatura della soluzione acquosa entro cui tale calcite precipita.*

Quindi: **T influenza i rapporti isotopici dell'ossigeno fra acqua (H<sub>2</sub>O) e calcite (CaCO<sub>3</sub>),** la principale componente delle rocce sedimentarie.

Urey si convinse che **misurando i rapporti isotopici nella calcite dei fossili fosse possibile ricostruire le temperature dell'acqua in cui questi organismi vivevano.**

In altre parole, Urey considerava gli isotopi stabili dell'ossigeno nei carbonati fossili come un vero e proprio paleotermometro.

# CALCOLO DELLE PALEOTEMPERATURE

Urey e i suoi collaboratori determinarono **sperimentalmente** i rapporti fra la temperatura e la calcite secreta dai molluschi marini.

La  $\text{CaCO}_3$  secreta in equilibrio con l'acqua del mare è **SEMPRE** arricchita in  $^{18}\text{O}$  (è il solito frazionamento isotopico).

Tuttavia, questo arricchimento diminuisce con l'aumentare della temperatura (cf. frazionamento isotopico).

# L'EQUAZIONE DI EPSTEIN *et al.*

E' la prima equazione (polinomiale) delle paleotemperature, che venne pubblicata nel 1951:

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

- $\delta_{\text{carb}}$  è la composizione isotopica (misurata) sul carbonato del campione;
- $\delta_{\text{seawater}}$  è la composizione isotopica dell'acqua di mare da cui precipita la calcite.

Questa equazione dimostra che **misurando la composizione isotopica del carbonato possiamo determinare la temperatura alla quale il carbonato è precipitato.**

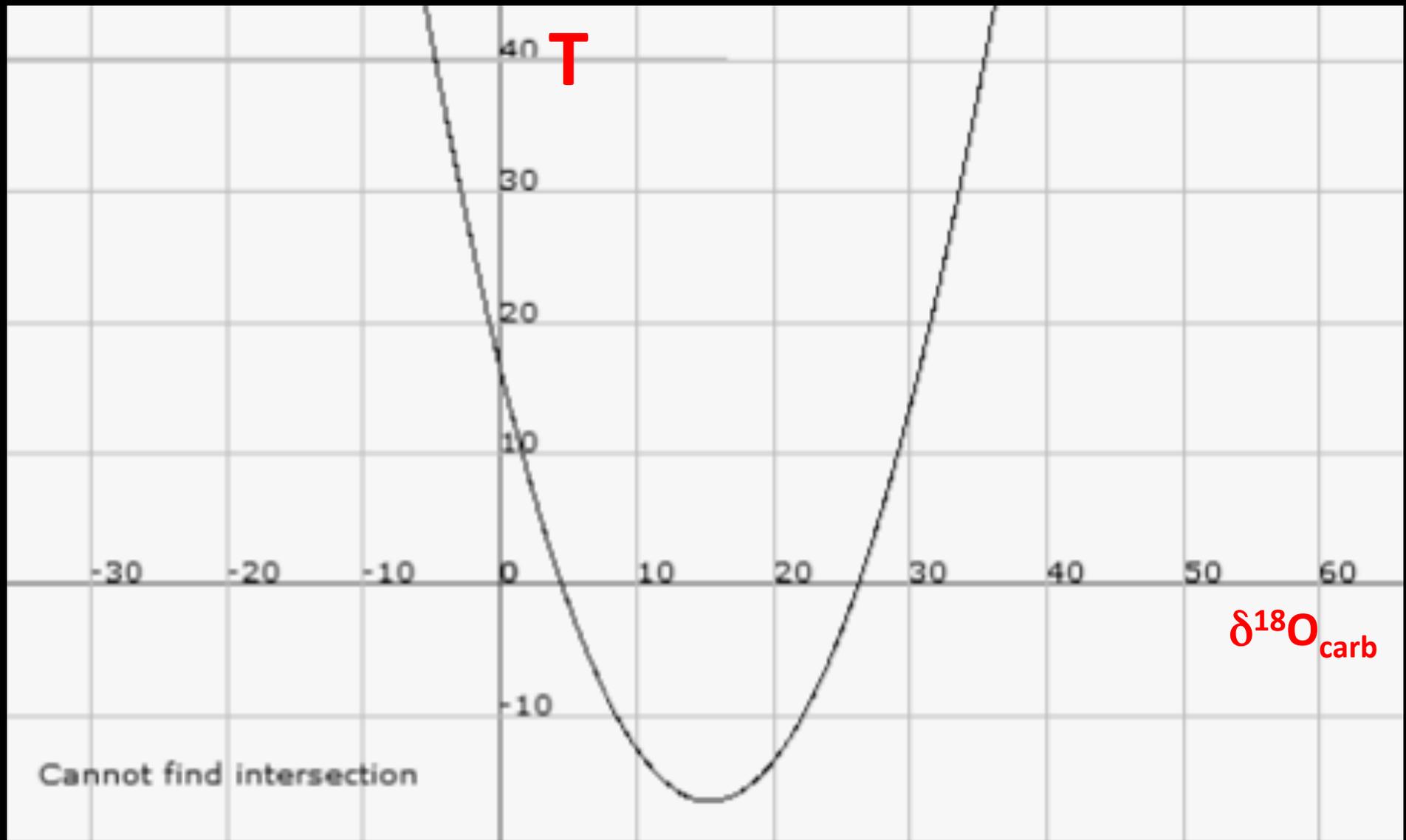
→ Nota: SOLO in laboratorio (e nel mare attuale) è possibile misurare  $\delta_{\text{seawater}}$ !

**Nota:** negli anni successivi sono state sviluppate moltissime equazioni leggermente differenti. Le più usate sono state quelle di Epstein *et al.* (1953) e di Horibe & Oba (1972)

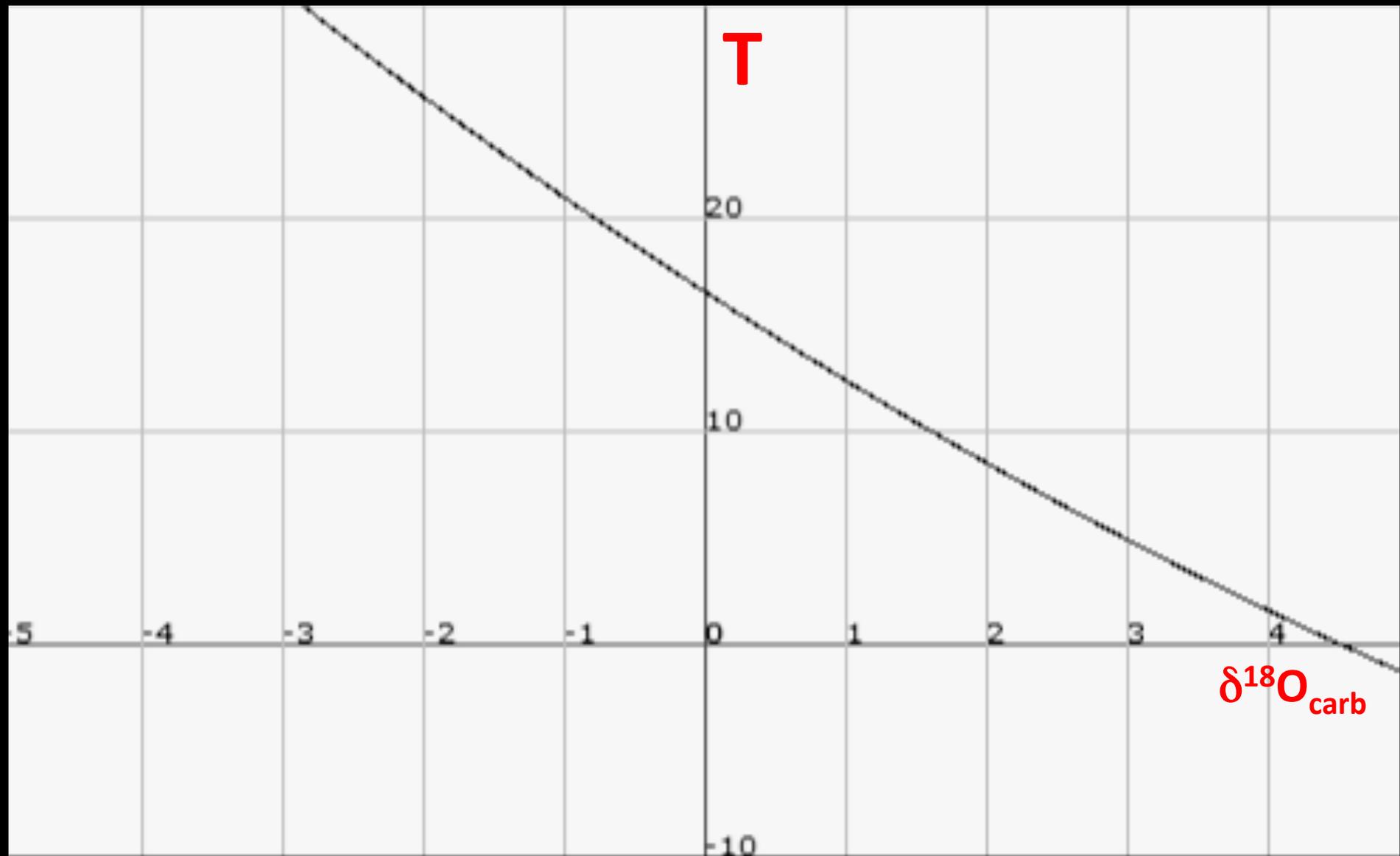
$$T_{(\text{Epst } 1953)} = 17.04 - 4.34(\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{seawater}}) + 0.16(\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{seawater}})^2$$

$$T_{(\text{OH } 1972)} = \frac{(\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{seawater}}) + 28.8}{2.67}$$

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



Sviluppo della polinomiale di Epstein & Urey in condizioni (teoriche) di  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  costante



Sviluppo della polinomiale di Epstein & Urey in condizioni (teoriche) di  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  costante in un intervallo ragionevole di  $\Delta(\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}})$ . Si noti come T diminuisca quasi linearmente all'aumentare di  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ , e viceversa.

# PRIMA EVIDENZA

## (fondamentale)

$$\begin{array}{cccccc} -1.5 & & 5 & & 0 & & 5 & & 0 \\ T = 16.5 - 4.3(\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{seawater}}) + 0.14(\delta_{\text{carb}} - \delta_{\text{seawater}})^2 \\ -12.5 & & 10 & & 0 & & 10 & & 0 \end{array}$$

L'equazione delle paleotemperature dimostra che i carbonati con **valori isotopici più "pesanti"** sono precipitati in condizioni di **acqua più fredda**.

# L'EVOLUZIONE DEL METODO

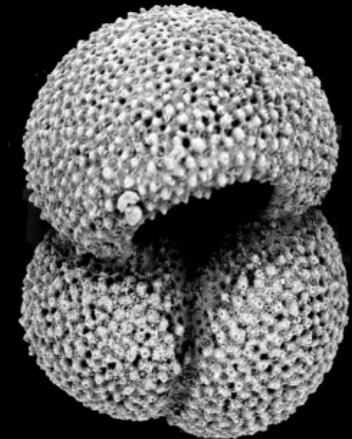
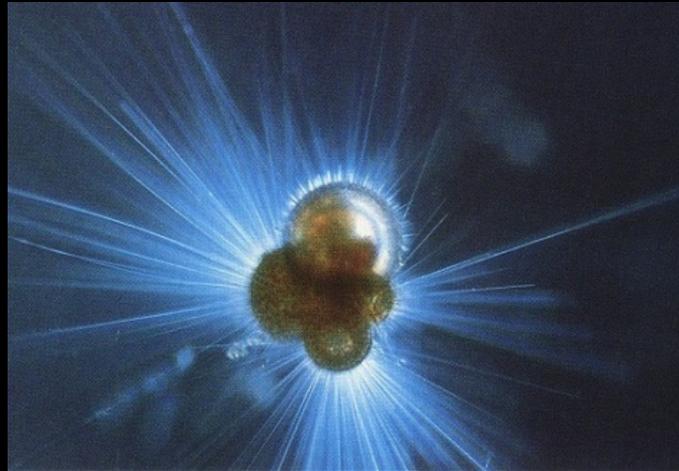
Inizialmente, Urey usò **gusci di bivalvi** per gli esperimenti. Fu subito chiaro che servivano fossili più comuni, presenti con maggiore continuità e di ambienti diversi.

Nei primi anni '50 erano già state sviluppate tecniche di raccolta di carote dai fondali oceanici, lunghe sino a 10-20 metri (erano semplici "*piston cores*"). Queste contenevano **foraminiferi planctonici in abbondanza**, mentre erano molto meno comuni i **foraminiferi bentonici**.

# CESARE EMILIANI: ISOTOPI E FORAMS



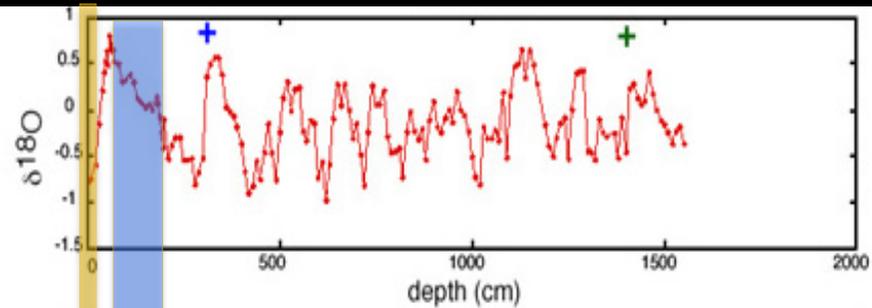
*Nato a Bologna nel 1922, laureato nel 1945 in Scienze Naturali con una tesi in Micropaleontologia. Dopo aver lavorato per l'AGIP, ha iniziato nel 1950 un Dottorato presso il laboratorio di Urey, lavorando sugli isotopi stabili dell'ossigeno sui foraminiferi che conosceva dai suoi studi in Italia. Trasferitosi all'Università di Miami, è diventato uno dei fondatori della moderna Paleoceanografia. E' morto nel 1992.*



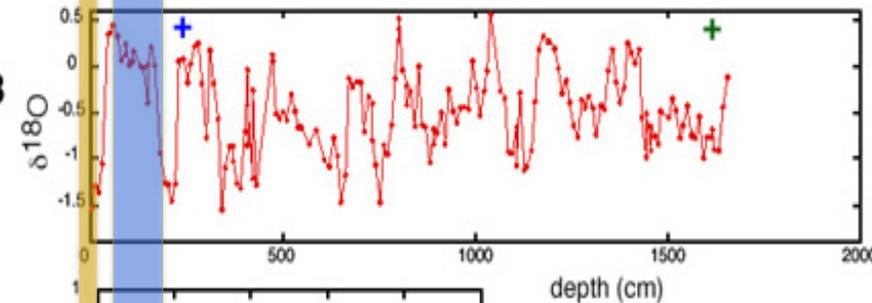
Dopo qualche anno di lavoro, Cesare Emiliani pubblicò le sue prime “curve” isotopiche basate sui foraminiferi planctonici di carote raccolte nei Caraibi e nel Mediterraneo. Le carote coprivano l'Olocene e il tardo Pleistocene, con risultati sensazionali.

# ESEMPI DI CURVE ISOTOPICHE DI $\delta^{18}\text{O}$

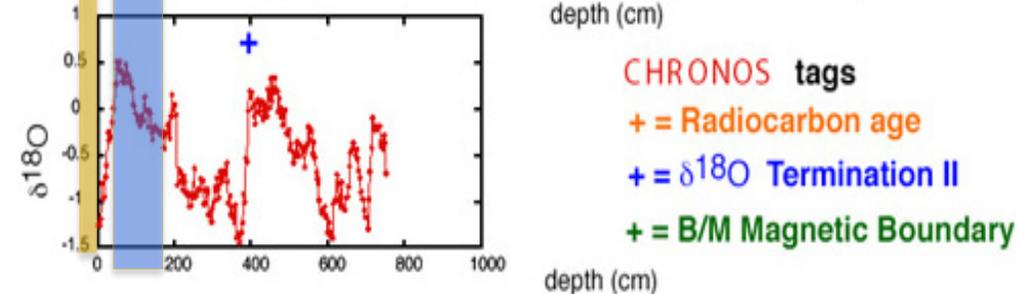
Core V22-174



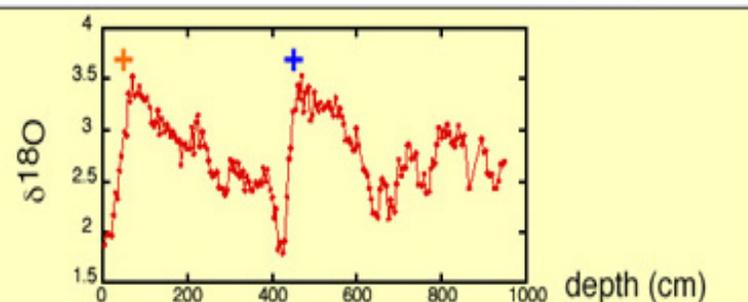
Core DSDP-502B



Core V30-40



Core RC11-120



Osservazioni di Emiliani:

1. la curva del  $\delta^{18}\text{O}$  varia ritmicamente;

2. i valori olocenici sono "leggeri" (=clima caldo);

3. i valori relativi al glaciale sottostante sono molto "pesanti" (variazione di ca. 1.5 permil in pieno oceano);

4. in aree geografiche distinte, le curve si correlano quasi perfettamente.

An aerial photograph of a tropical coastline. The water is a vibrant turquoise color, transitioning to a deeper blue as it meets the dark horizon. A narrow, sandy beach runs along the coast, with some green vegetation visible. In the distance, a few small white sailboats are anchored in the water. The sky is a deep, dark blue, suggesting a clear day.

# ***I PROXY*** **DELL'AMBIENTE E** **DEL CLIMA DEL PASSATO**

# COSA SONO I PROXY?

Gli Archivi geologici custodiscono i “documenti” che riflettono l’ambiente e il clima del passato.

Questi “documenti” (litologia, fossili, proprietà geochimiche, etc.) sono complessivamente denominati “proxy”.

I parametri ambientali e climatici del passato non vengono misurati direttamente (come si fa, ad esempio, con la lettura di un termometro) ma indirettamente, perchè richiedono l’interpretazione di un segnale composito e “filtrato”.

Alcuni esempi: presenza/assenza di fossili, loro rapporti di abbondanza, anelli di accrescimento degli alberi, bande annuali di accrescimento dei coralli, composizione chimica ed isotopica dei fossili e delle rocce...

I proxy possono essere classificati in base:

a) **alla tipologia** (proxy fisici, chimici, isotopici, biologici...);

b) **al parametro che rappresentano** (proxy di temperatura, del livello del mare, delle precipitazioni, di produttività, etc.).

# LE CURVE DEL $\delta^{18}\text{O}$ SONO UN PROXY DEL CLIMA

Evidentemente, gli isotopi dell'ossigeno riflettono quegli stessi cicli climatici (glaciale-interglaciale) che i geologi studiavano da un secolo sul continente, con enormi difficoltà a stabilirne e il NUMERO e la CRONOLOGIA

Pochi dubitavano che il  $\delta^{18}\text{O}$  potesse essere un “proxy” del clima, ma molti erano scettici **sul valore della correlazione diretta (e quantitativa) fra isotopi dell'ossigeno e temperatura.**

# $\delta^{18}\text{O}$ COME “PROXY” DELLE PALEOTEMPERATURE?

Per Urey ed Emiliani sì, ma erano troppo ottimisti (con molti altri, per una ventina d'anni). Infatti, per risolvere l'equazione delle paleotemperature bisogna definire **due** variabili:

- 1) il  $\delta_{\text{carb}}$ , misurabile anche nel passato geologico (con qualche difficoltà);
- 2) il  $\delta_{\text{seawater}}$ .

→ Ipotesi di partenza: il  $\delta_{\text{seawater}}$  è poco variabile nel passato geologico.

Tuttavia, risolvendo l'equazione con  $\delta_{\text{seawater}}=0$  (costante) e con  $\delta^{18}\text{O}$  compreso fra 1 e -1.5, risulta che  $\Delta T_{\text{seawater}}$  fra glaciale ed interglaciale è  $23.3-12.3=11^\circ\text{C}$  (all'Equatore), un valore assurdo.

→ le variazioni di  $\delta_{\text{carb}}$  nel passato geologico non possono dipendere solo dalla temperatura.

# L'EFFETTO GLACIALE

Qualcuno invocava i processi di *waxing-waning* delle grandi calotte glaciali → distillazione di Rayleigh

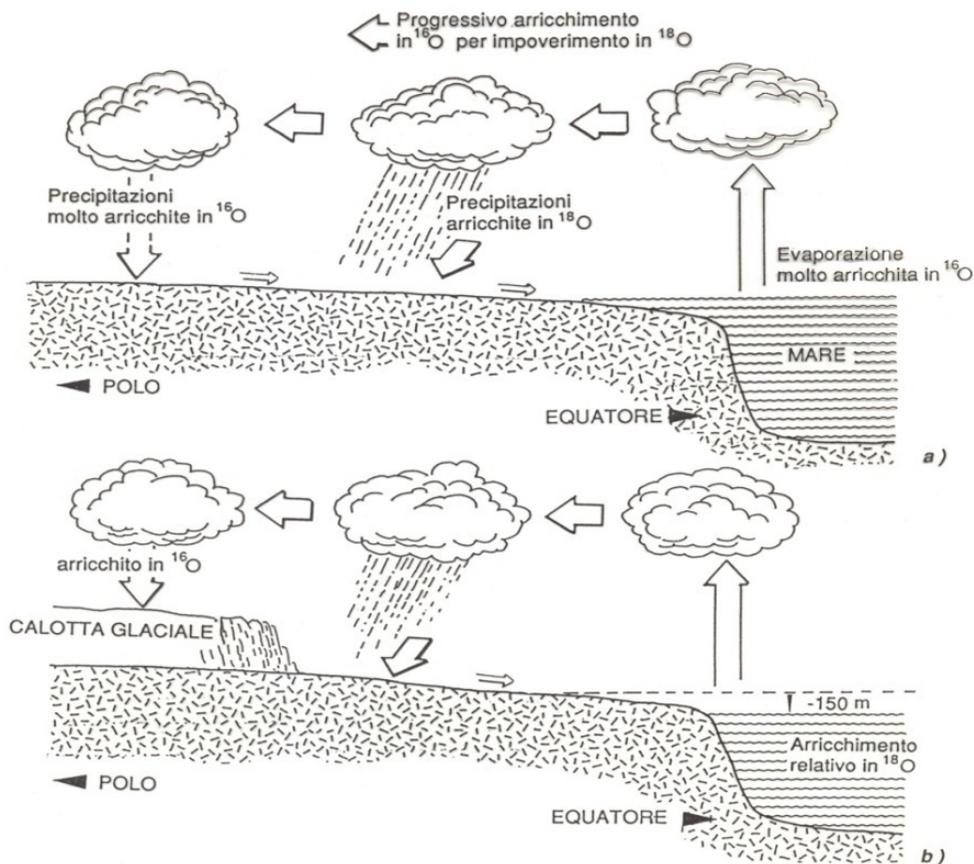
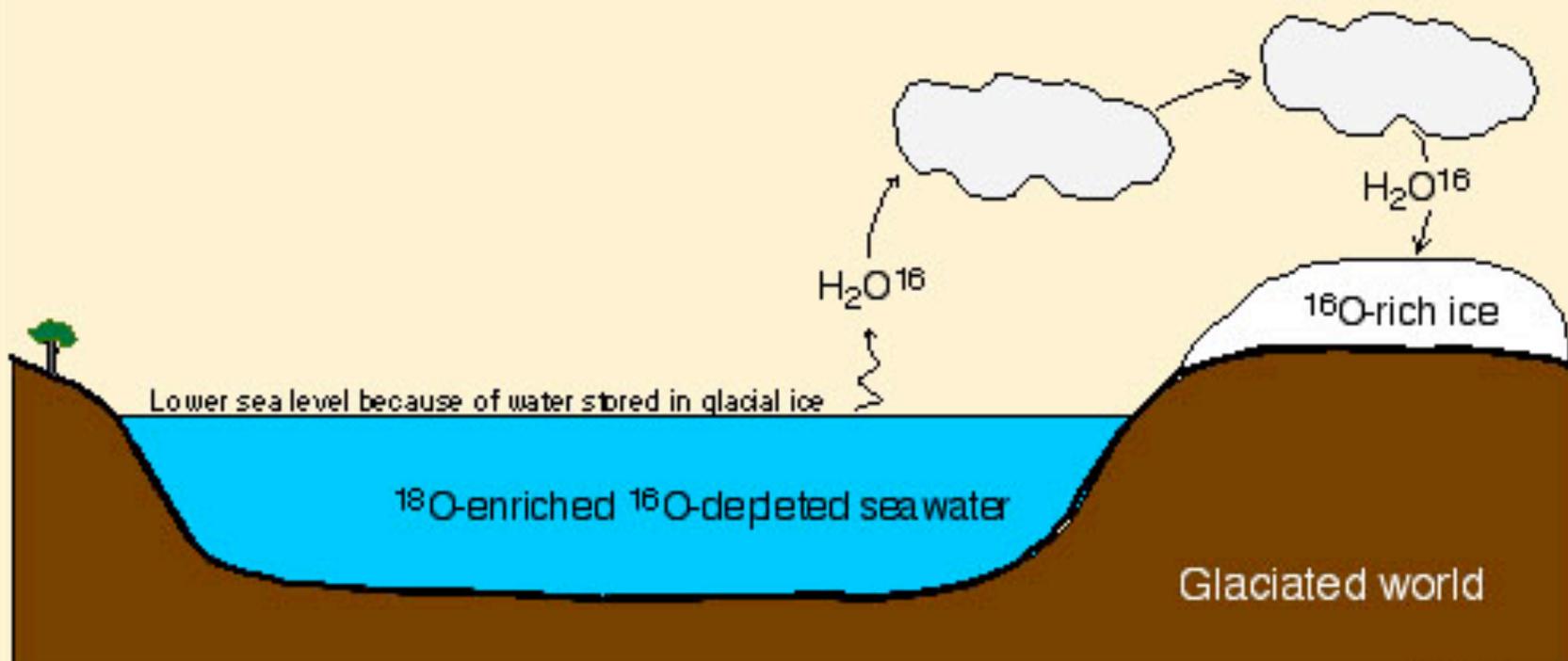
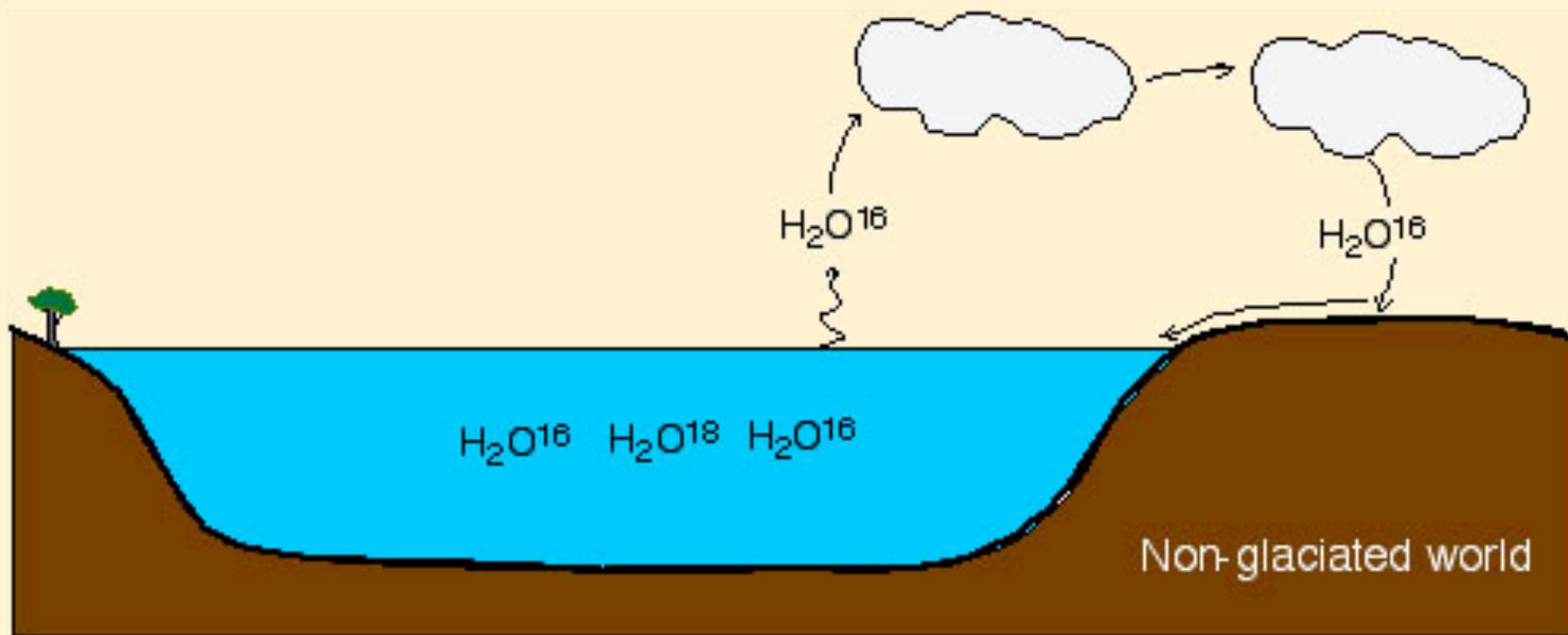


Fig. 8.35 – Frazionamento degli isotopi dell'ossigeno durante i periodi interglaciali e glaciali. L'acqua con l'isotopo leggero  $^{16}\text{O}$  evapora preferenzialmente e quindi il mare viene ad arricchirsi in proporzione di  $^{18}\text{O}$ . Le nubi, procedendo verso l'interno dei continenti, si impoveriscono ulteriormente di  $^{18}\text{O}$ . a, Durante gli interglaciali l'acqua arricchita di  $^{16}\text{O}$  torna al mare e non si verifica nessuna variazione nel rapporto tra i due isotopi (se non a livello regionale). b, Durante i periodi glaciali l'acqua arricchita di  $^{16}\text{O}$  va a costituire le calotte glaciali e gli oceani, di conseguenza, si arricchiscono di  $^{18}\text{O}$ .

Sappiamo che la neve che cade ai poli è molto impoverita in  $^{18}\text{O}$  (fino a -30 per mille) e, quindi, il ghiaccio delle calotte è molto arricchito in  $^{16}\text{O}$  (è "leggero").

In pieno glaciale, molta acqua oceanica "leggera" è intrappolata nelle calotte (il livello eustatico scende). L'acqua negli oceani è quindi arricchita in  $^{18}\text{O}$ .

Durante la deglaciazione, quest'acqua "leggera" torna all'oceano, il livello eustatico sale e si "alleggerisce" la composizione media del  $\delta_{\text{seawater}}$



# COME QUANTIFICARE L'EFFETTO GLACIALE?

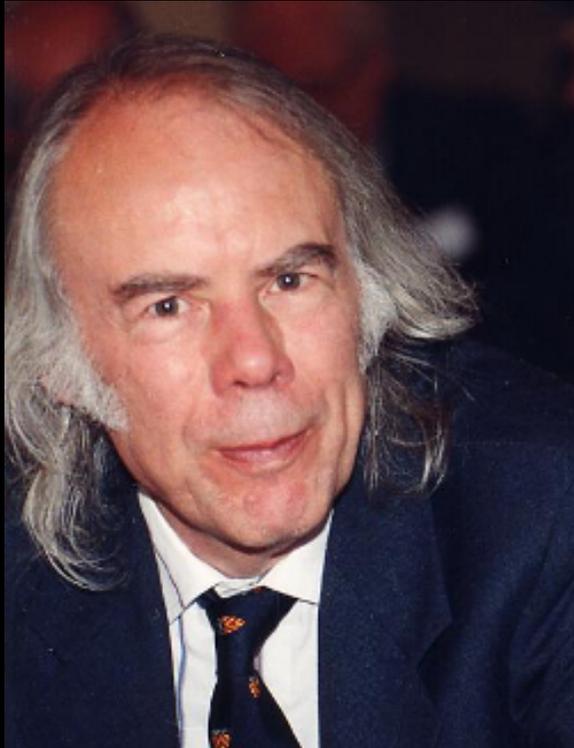
Nessuno negava il ruolo dell'effetto glaciale nei valori di  $\delta^{18}\text{O}$ . Negli anni '60, il problema era **quantificarlo** (cosa molto difficile, resa possibile solo in tempi molto recenti e con relativa precisione) o, almeno, capire **se l'effetto glaciale fosse più importante della temperatura nel definire il  $\delta^{18}\text{O}$  dei foraminiferi planctonici.**

**Il  $\delta^{18}\text{O}$  dei carbonati marini aumenta sia col diminuire di T che con la crescita delle calotte glaciali.**

**→ più freddo e più ghiaccio equivalgono a valori di  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$  più "pesanti"; viceversa per l'interglaciale.**

E' in questa fase di *impasse* che entra in scena un altro "grande" delle moderne Scienze della Terra.

# L'IDEA DI NICK SHACKLETON

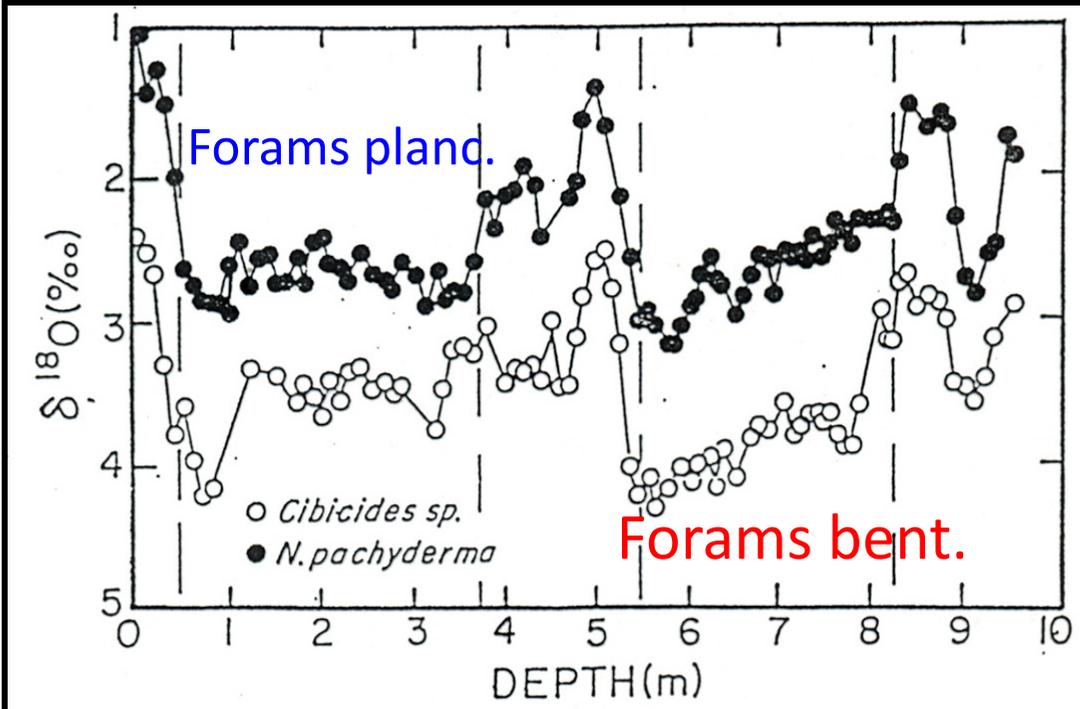


*Nella solita Università di Cambridge, a metà degli anni '60 stava concludendo la sua tesi di dottorato in Geochimica isotopica un giovane studente, Nick Shackleton (1937-2005), BS in Fisica, figlio di un grande geologo e nipote del famoso esploratore dell'Antartide. Nick non era convinto delle interpretazioni di Urey ed Emiliani, ed era fra coloro che ritenevano l'effetto glaciale molto più importante di T nel "costruire" il  $\delta^{18}O_{carb}$  dei foraminiferi planctonici.*

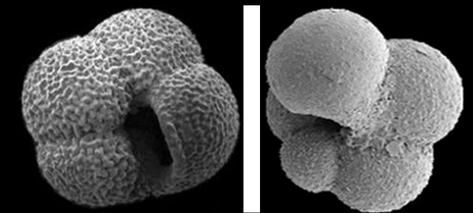
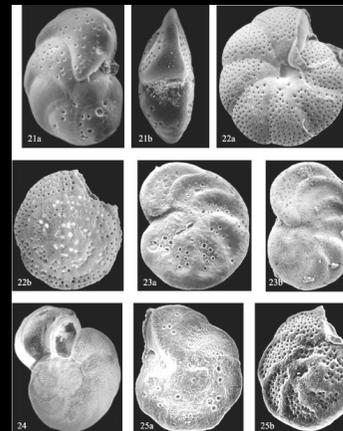
Nick ebbe un'idea semplice e grandiosa: **studiare la composizione isotopica dei foraminiferi bentonici.**

**Fu un'intuizione geniale. Perché?**

# ISOTOPI E FORAMINIFERI BENTONICI PROFONDI



Dati isotopici dell'ossigeno ricavati da un foraminifero bentonico epifaunale (cerchio aperto) e da un foraminifero planctonico (cerchio pieno) nella carota V22-108, recuperata nell'Oceano Antartico (Charles & Fairbanks, 1990).



*Neogloboquadrina pachyderma*

*Cibicides Sp.*

I foraminiferi bentonici (che vivono sul fondo a temperature pressoché costanti fra il glaciale e l'interglaciale) mostrano sostanzialmente le stesse variazioni di  $\delta^{18}\text{O}$  dei foraminiferi planctonici che vivono in superficie, dove la T varia moltissimo. Questi risultati indicano che **l'effetto glaciale è di gran lunga dominante**, rappresentando il 70-90% del segnale del  $\delta^{18}\text{O}$  in pieno oceano.

# FORAMINIFERI BENTONICI E CALOTTE GLACIALI

Un'altra "ideina" di Nick Shackleton: misurando le piccole variazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  dei foraminiferi bentonici possiamo tentare di "pesare" le calotte glaciali utilizzando la solita formula:

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

Infatti, assumendo costante la  $T$  al fondo degli oceani (poco più di  $0^\circ\text{C}$ : poniamo per semplicità sia  $1^\circ\text{C}$ ), si può risolvere l'equazione in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{seawater}}$  per i valori estremi di  $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$  (massimo glaciale vs. massimo interglaciale) ottenendo una stima del  $^{16}\text{O}$  immagazzinato sotto forma di ghiaccio.

Con un semplice bilancio di massa possiamo quindi calcolare quanta acqua "leggera" viene sequestrata nelle calotte durante una glaciazione e la relativa oscillazione del livello eustatico.

$$1\text{‰ } \delta^{18}\text{O} = \sim 100 \text{ m sea-level, oppure } \Delta T = \sim 5^\circ\text{C}$$

# $\delta^{18}\text{O}$

- Rule of Thumb values
- Ice volume effect:
  - $\sim 1 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O} / \sim 100 \text{ m sea level}$
- Temperature effect:
  - $\sim 1 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O} / \sim 4^\circ\text{C}$
  - $0.25 \text{ ‰ } / ^\circ\text{C}$

# RIASSUMENDO: IL $\delta^{18}\text{O}$ NEI FORAMS

La composizione isotopica della calcite dei foraminiferi (planctonici e bentonici) **dipende dalle temperature e dalla concentrazione isotopica delle acque marine** nelle quali i foraminiferi stessi vivono (EQUAZIONE DI UREY).

La **composizione isotopica delle acque oceaniche varia sia globalmente che regionalmente**, in base al rapporto P/E e agli apporti di acque dolci (*runoff*).

La **composizione isotopica delle acque marine varia nel tempo geologico**, con modalità virtualmente imprevedibili e non misurabili se si esclude l'effetto glaciale.

E' chiaro che i forams hanno un ruolo fondamentale, in quanto assumono  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  in rapporti proporzionali a T e alla composizione isotopica dell'acqua in cui vivono: sono quindi eccezionali archivi di informazioni paleoclimatiche.

# GLI ARCHIVI *MASTER*

Gli archivi più importanti nello studio degli isotopi dell'O sono:

**CAROTE DI GHIACCIO** (progetti internazionali GRIP, GISP2, VOSTOK, EPICA);

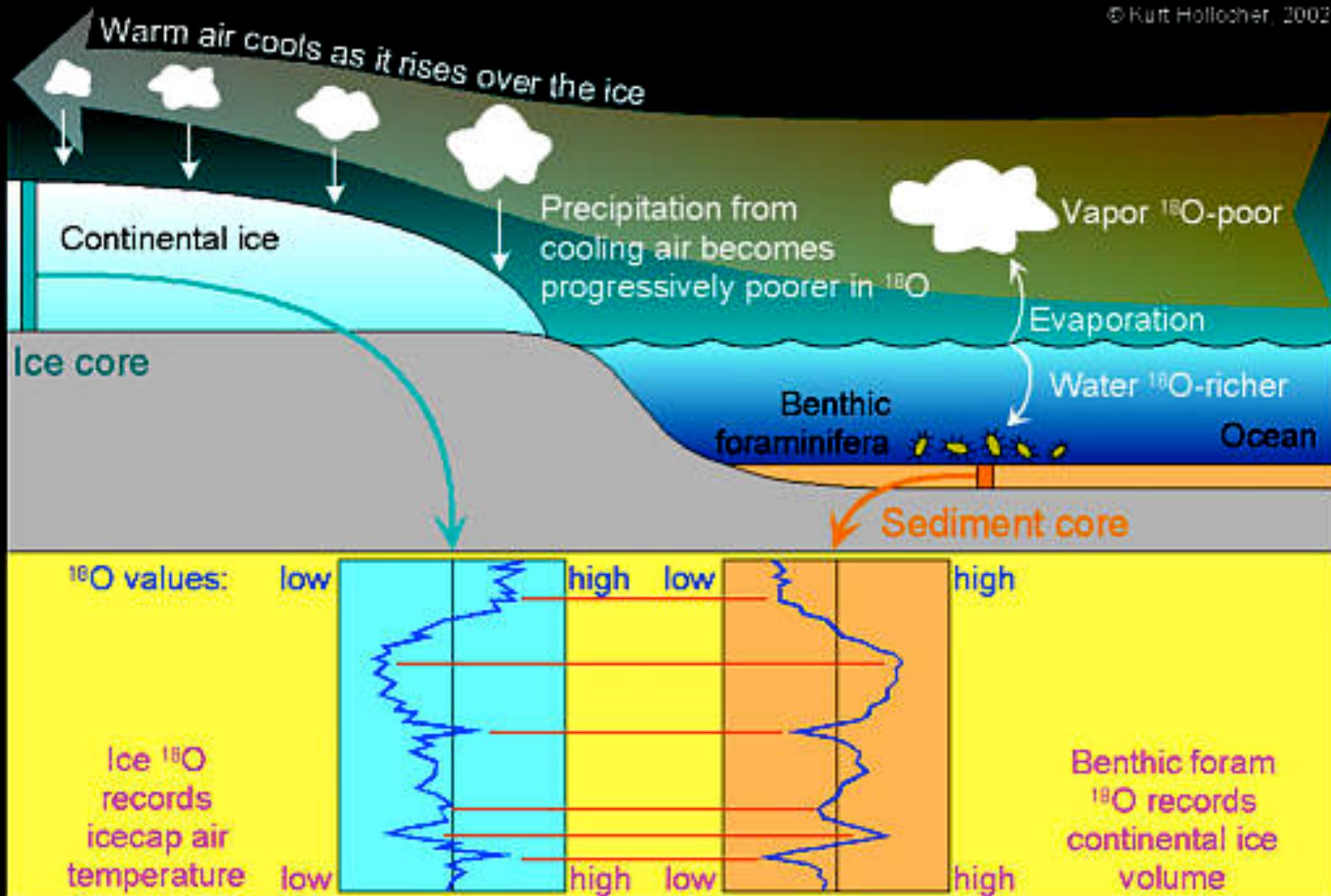
**SEDIMENTI OCEANICI** (progetti internazionali DSDP, ODP, IODP).

Le carote di ghiaccio hanno dato informazioni eccezionali per gli ultimi 700 kyr.

Tuttavia, è lo studio dei sedimenti oceanici ad aver rivoluzionato le nostre conoscenze, fornendo informazioni su intervalli di tempo molto lunghi (pur se con minore risoluzione).

# IL SEGNALE DEL $\delta^{18}\text{O}$ NEI DUE ARCHIVI MASTER

© Kurt Hollocher, 2002



# PROBLEMATICHE DEL $\delta^{18}\text{O}$

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

L'equazione di Urey funziona anche sulla calcite inorganica (es. speleotemi), dove **il frazionamento isotopico avviene in equilibrio** ( $\rightarrow$  dipende solo da T).

Tuttavia, nelle ricostruzioni paleoambientali si usa soprattutto calcite biogenica, secreta **in equilibrio isotopico (es. foraminiferi) o in disequilibrio (es., coccoliti ed echinidi)  $\rightarrow$  "vital effect"**.

I proxy più affidabili sono specie di foraminiferi (planctonici e bentonici).

# $\delta^{18}\text{O}$ E CLIMA GLOBALE

In un mondo “icehouse” le curve isotopiche della calcite dei foraminiferi (in particolare bentonici) riflettono essenzialmente le dinamiche di *waxing-waning* delle calotte glaciali, quindi del CLIMA GLOBALE.

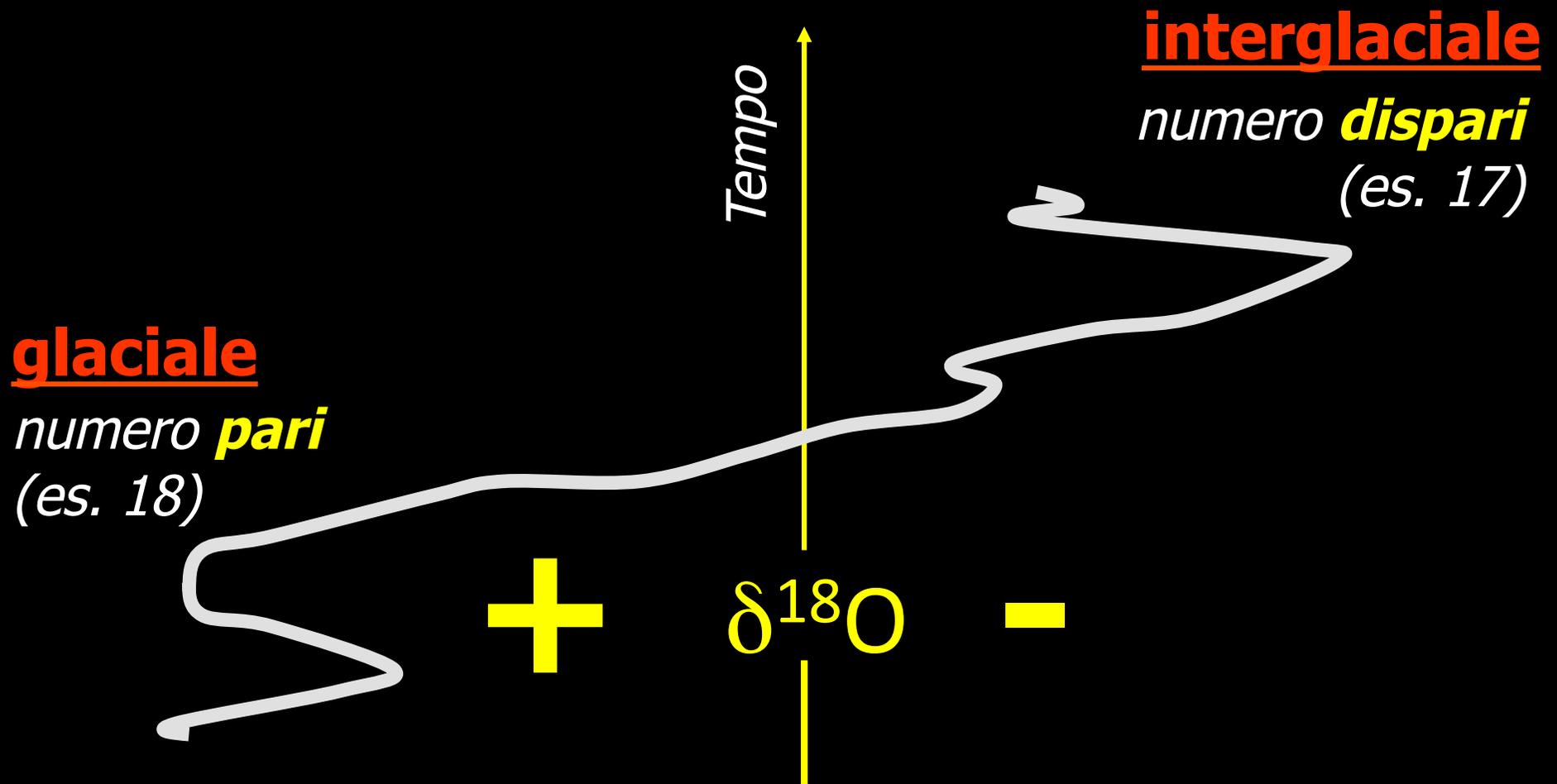
Le oscillazioni isotopiche sono quindi utili per tracciare correlazioni, anche a grande distanza.

Serve però, come sempre, un linguaggio comune.

## *MARINE ISOTOPE STAGE (MIS)*

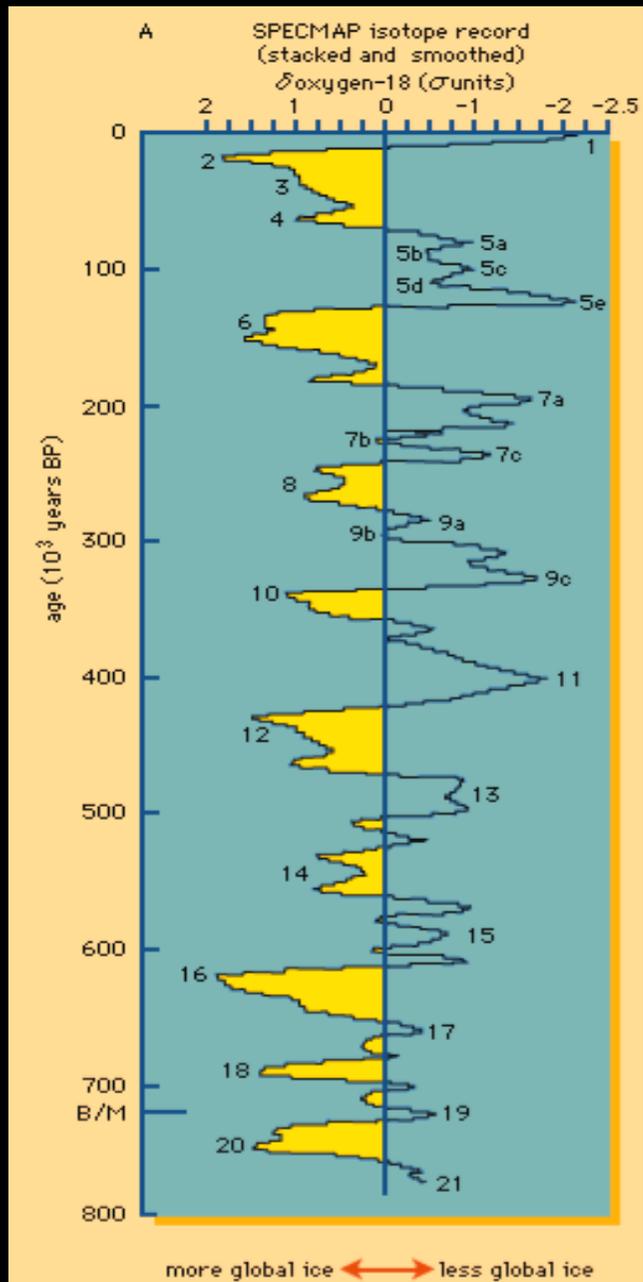
In tutte le curve isotopiche dei foraminiferi si riconoscono picchi glaciali ed interglaciali (molto marcati negli ultimi 900-800 kyr) e oscillazioni minori, che marciano (con limiti definiti caso per caso) intervalli denominati Marine Isotope Stage (MIS).

# MARINE ISOTOPE STAGE (MIS)



**Standard codation** degli eventi isotopici

# LA OXYGEN ISOTOPE STRATIGRAPHY (OIS)



STRATIGRAFIA ISOTOPICA (OIS):  
suddivisione del tempo geologico in base  
ad una successione di eventi isotopici.

Il principio della OIS funziona a scale  
molto diverse (da globale o strettamente  
locale; anche una singola sezione, se  
confrontata con uno standard).

Curve come quella in figura  
rappresentano un esempio  
“pioneristico” di OIS: è uno **stack** storico  
(lo SPECMAP **Mapping Spectral  
Variability in Global Climate Project**,  
dei primi anni '80).

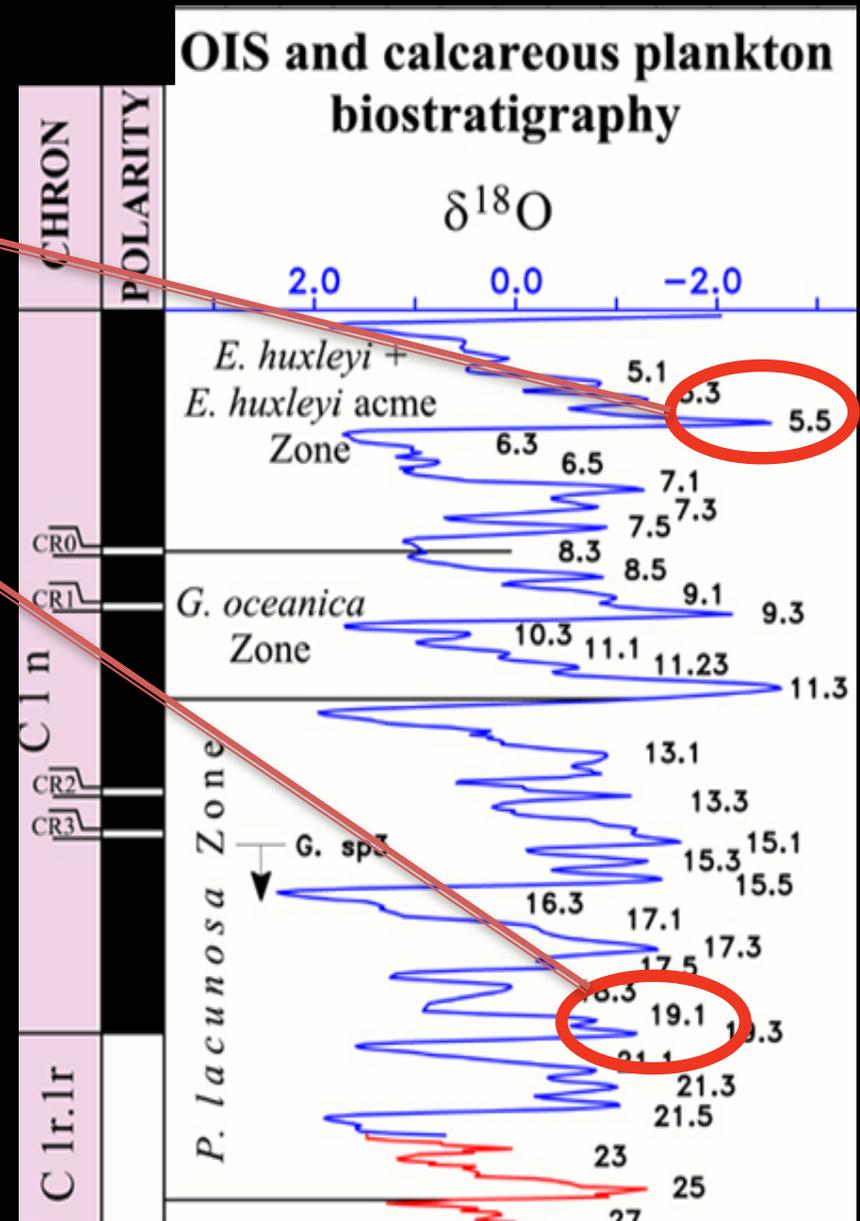
# UNA NUOVA SCALA DEL TEMPO GEOLOGICO

Vincoli cronologici “tradizionali”:

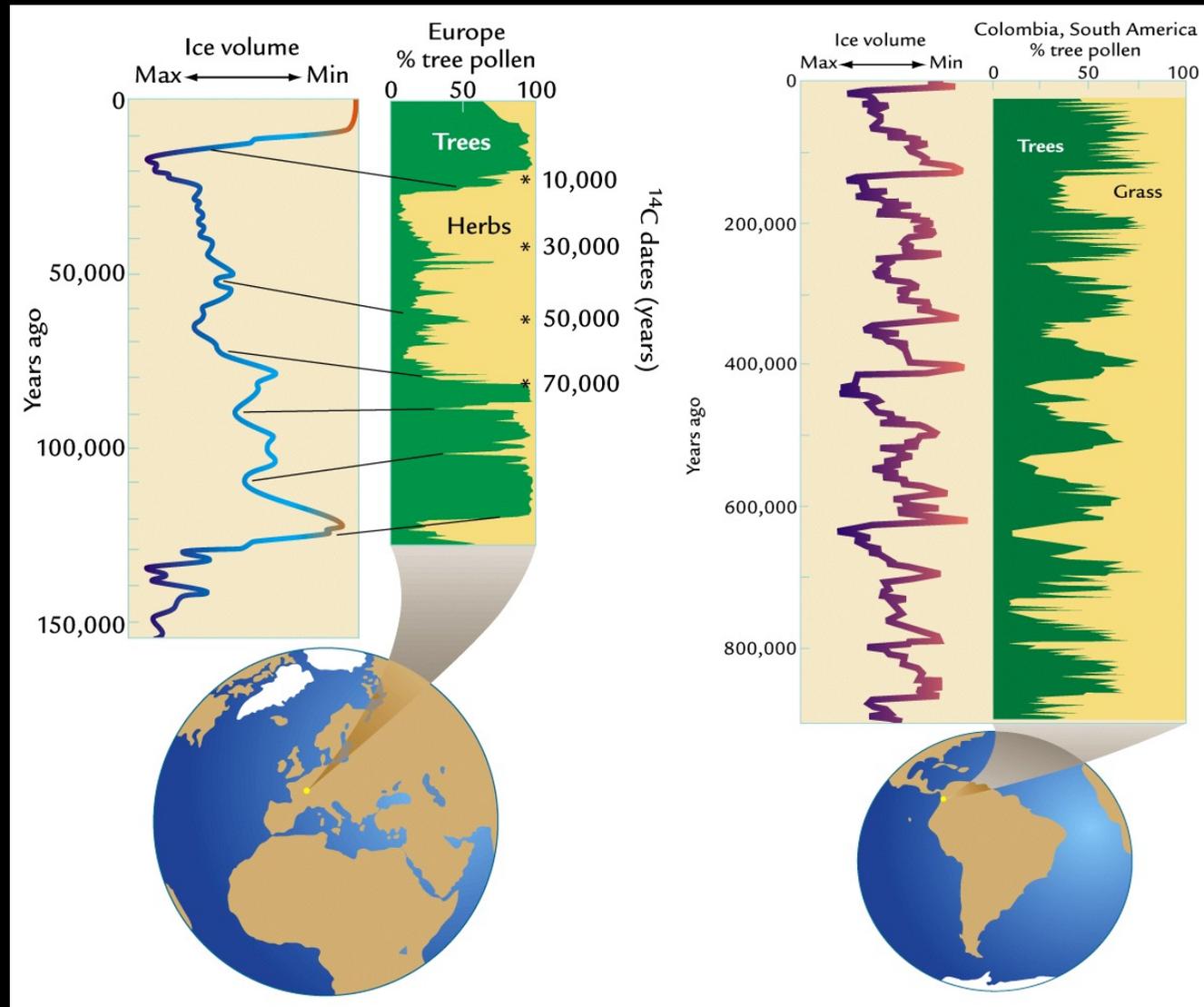
1) Conosciamo (dai coralli) l'età dell'ultimo picco interglaciale (MIS 5.5).

2) Nelle carote più espanse, il limite Matuyama/Brunhes cade in un picco interglaciale (MIS 19, che ha un'età nota dalla radiometria).

Usando questi pochi vincoli, si è interpolata l'età degli altri MIS per costruire una scala di riferimento del Tempo Geologico (non è stato semplice arrivare a un risultato decente!!!).



# OIS: UNO STANDARD PER ALTRI RECORD

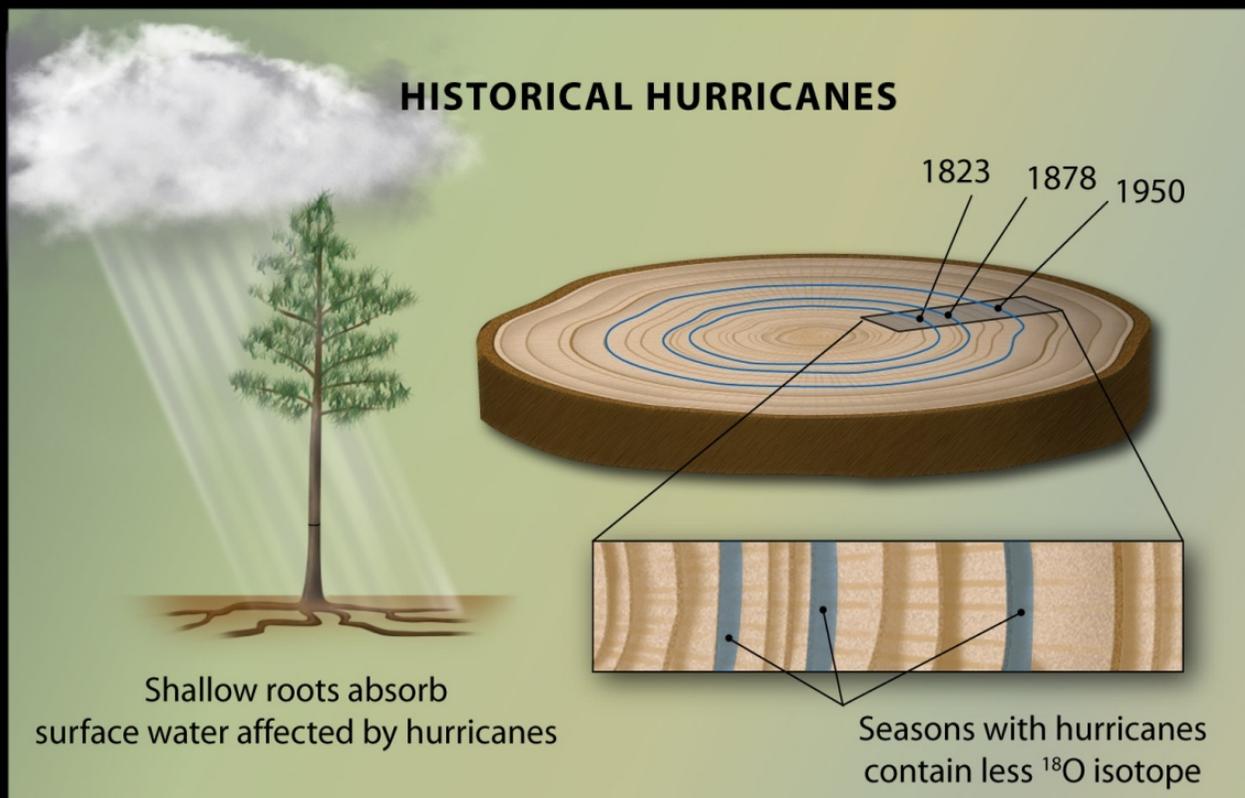


Correlazione fra la OIS e curve polliniche da laghi della Francia (sx) e della Colombia (dx)

# NON DI SOLI FORAMINIFERI...

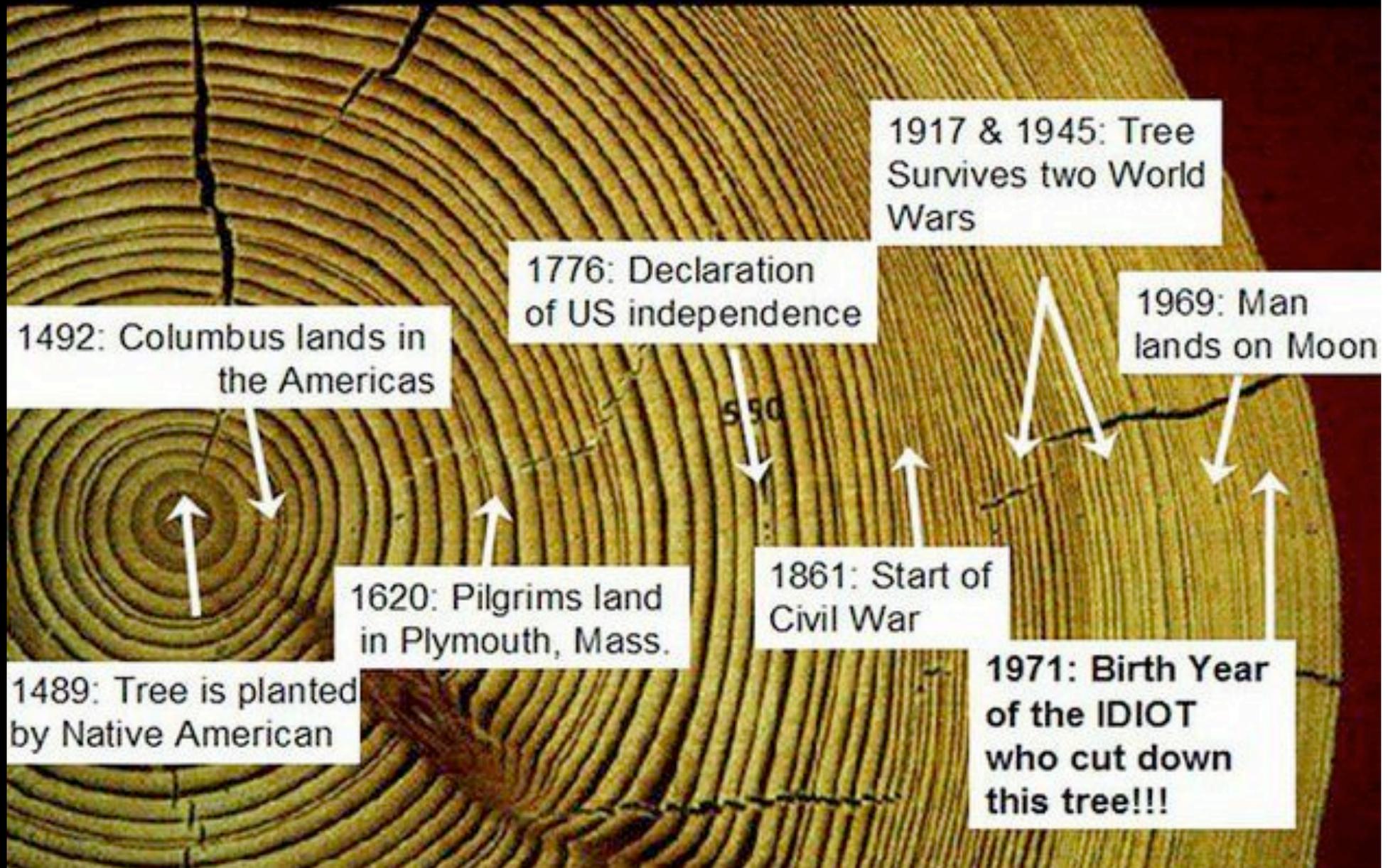
Fra i fossili calcarei sono utilizzati i **coralli** e, nel Mesozoico, le **belemniti**. I **nannofossili calcarei** sono poco utilizzati perché troppo piccoli (→ BULK) e perché spesso non rispettano l'equazione di Urey (=non frazionano in equilibrio).

Si utilizzano (raramente) organismi a guscio siliceo (es. le **diatomee**) e si può analizzare anche l'O presente nella materia organica (es. nei tessuti vegetali).



Le radici superficiali dei pini assorbono l'acqua superficiale che è funzione del tipo di precipitazione. Gli uragani producono grosse quantità di precipitazioni con un rapporto isotopico distintamente più basso di quello delle piogge normali o di piccole tempeste. Tracciando gli anelli degli alberi che contengono queste composizioni isotopiche più basse permette di rilevare un record di uragani che supporta ed amplia il presente record storico.

# DENDROCHRONOLOGY: THE TREE-RING DATING



# Isotopi dello stronzio in tessuti umani ed animali in era preistorica e preistorici



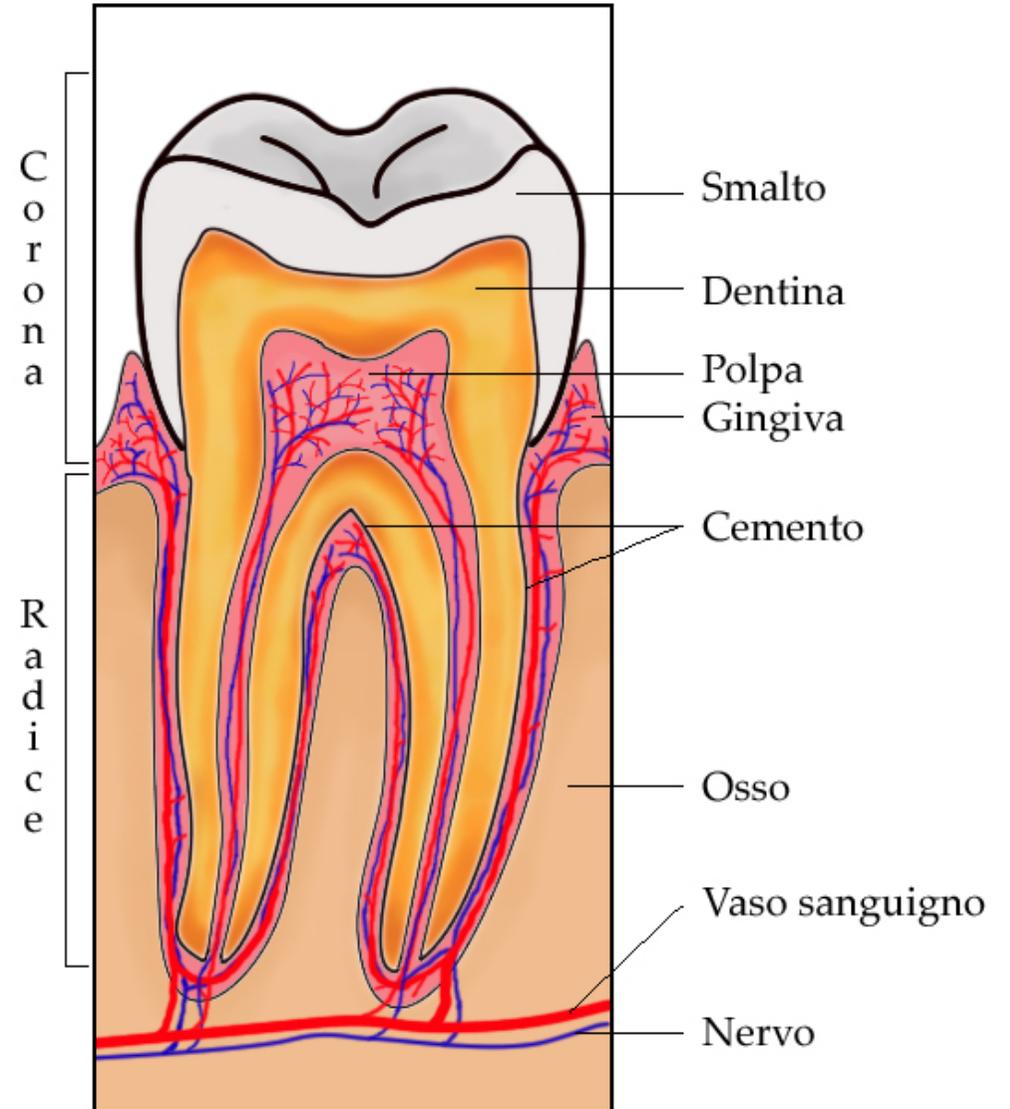
Neolitico Medio

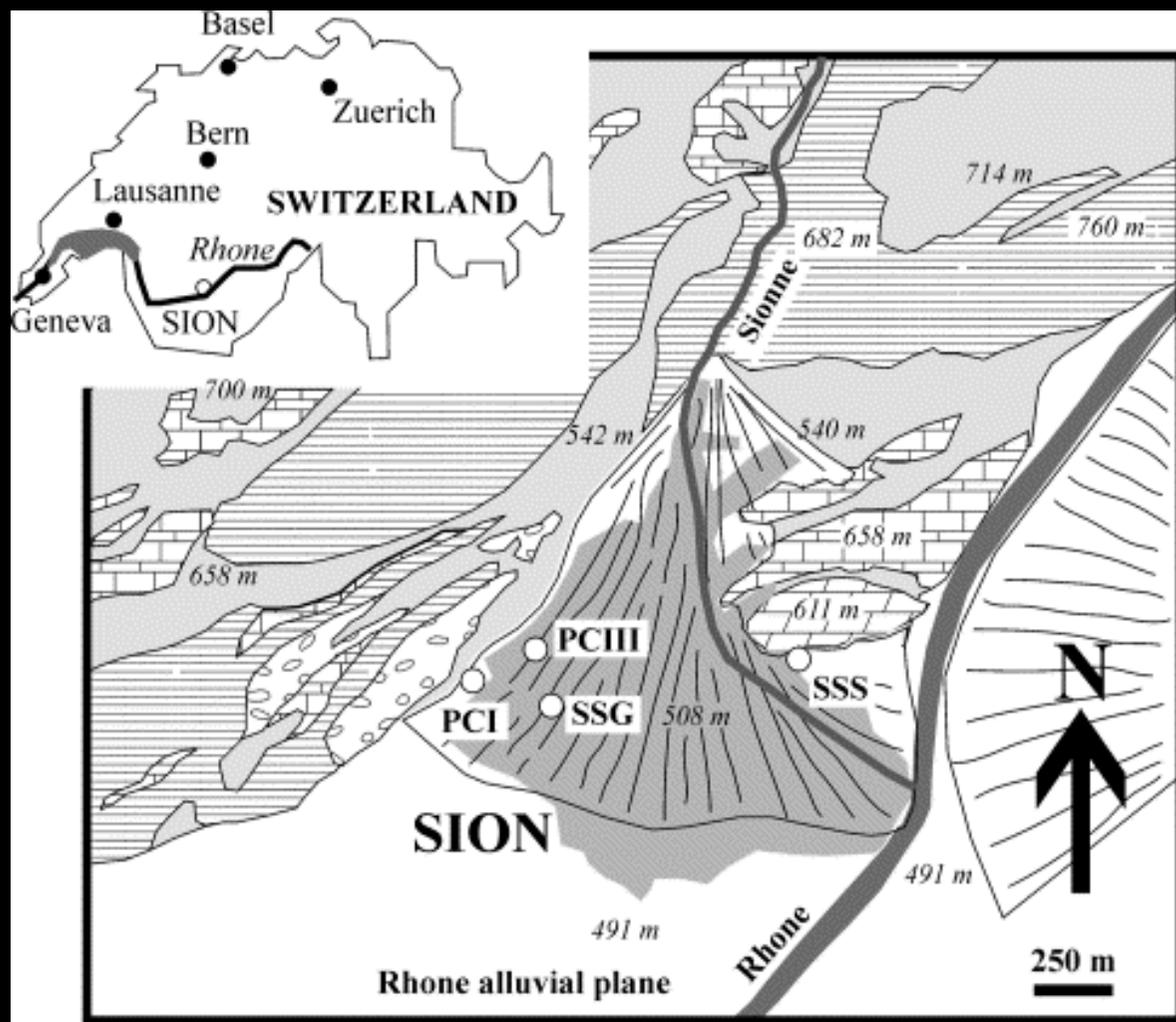
Studio su

**SMALTO:** si forma

**DENTINA:** si forma

**OSSA:** come la



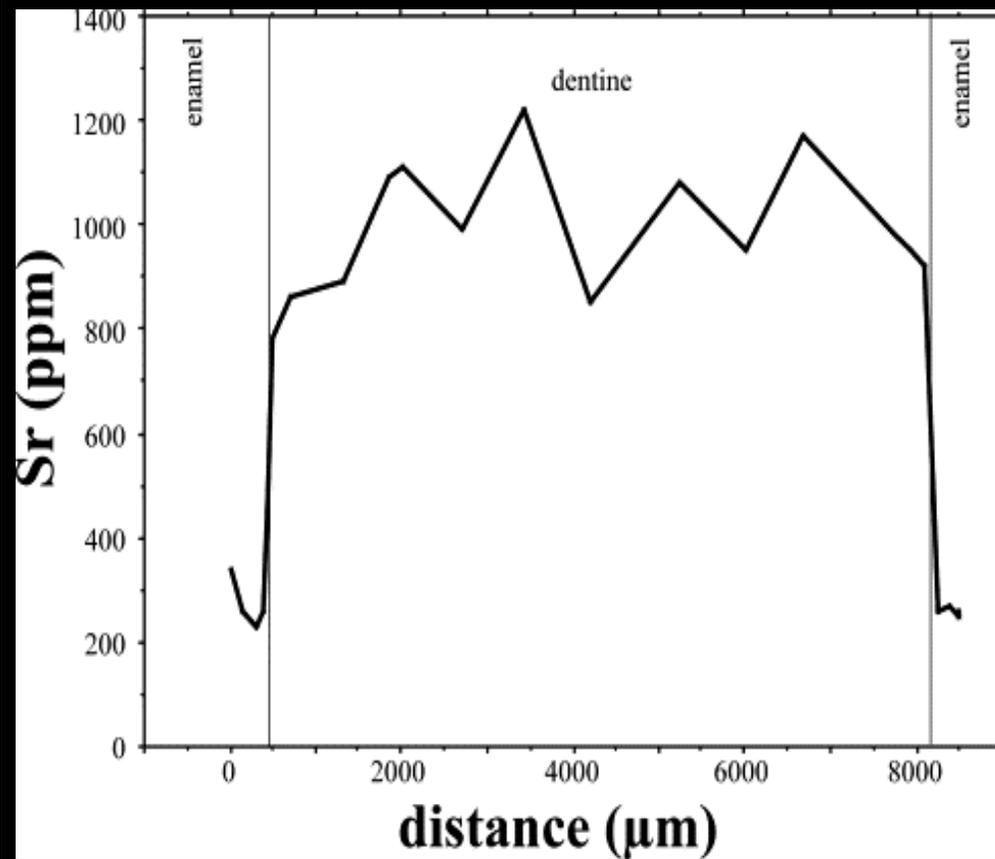


**SITES**

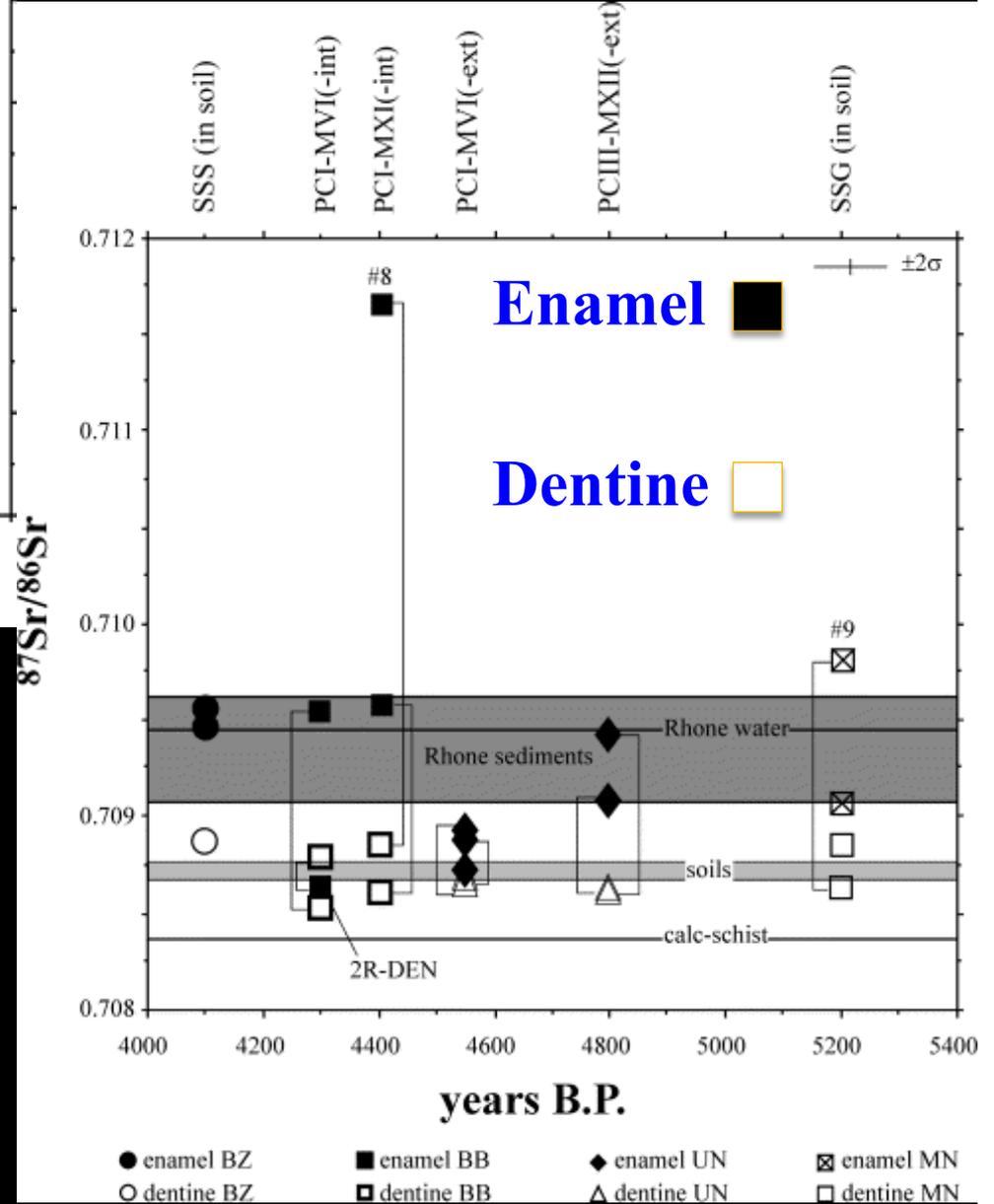
	SAG	PCIII	PCI	SSS
<i>soil type</i>	<i>fine-grained fluvisol</i>	<i>sandy-silty fluvisol</i>	<i>coarse-grained fluvisol</i>	<i>fine-grained fluvisol</i>
3900				
<b>Old Bronze Age I-II</b>				individual burial
4150			interior dolmen MXI collective burial	
4450			interior dolmen MVI collective burial exterior	
<b>Upper Neolithic A</b>		interior dolmen MXII collective burial exterior		
4900				
<b>Middle Neolithic</b>	individual burial			
5300				

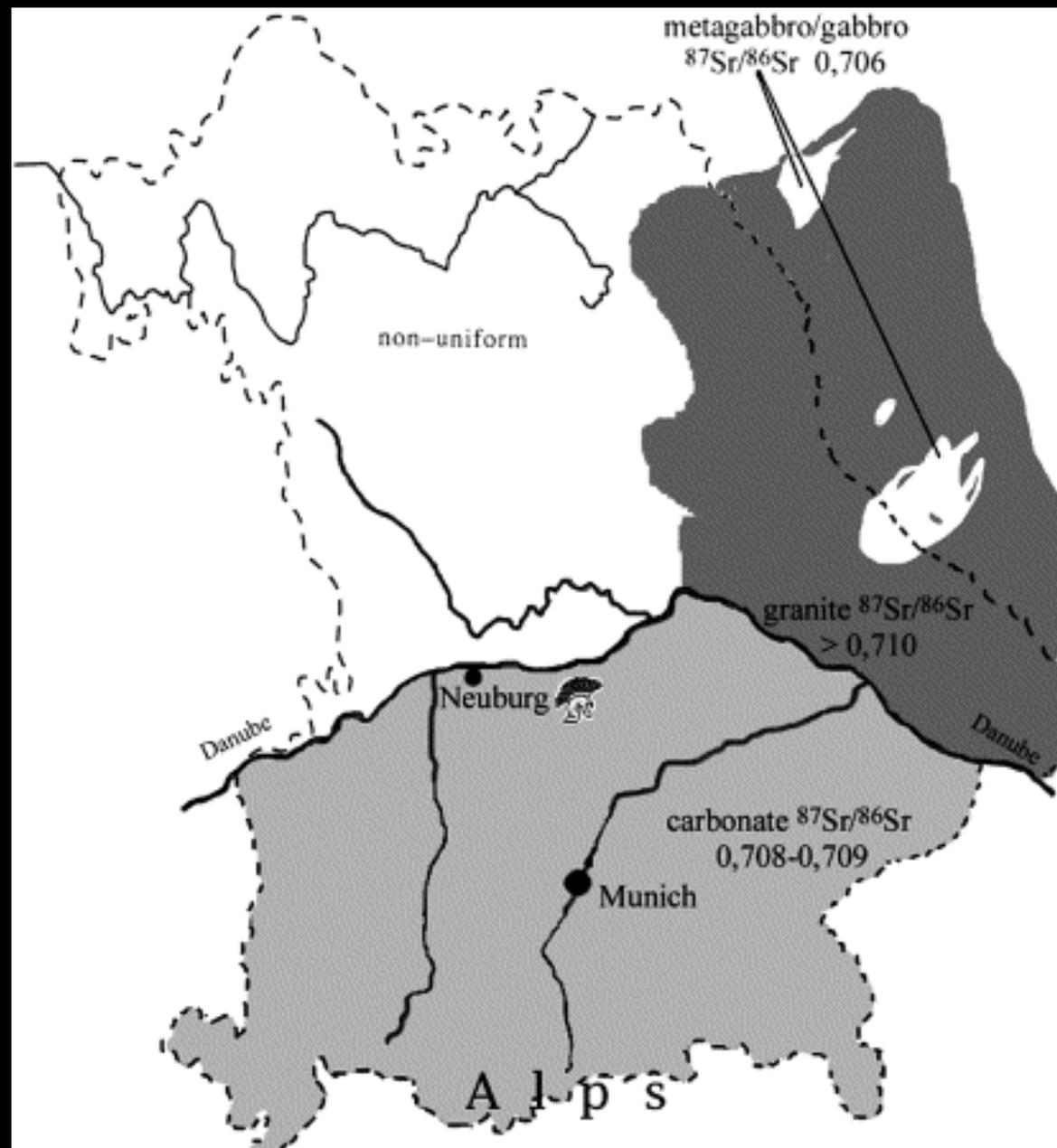
 dolmen     
  collective burial  
 individual burial

**Dentina: si modifica con la crescita**  
**Smalto: imprinting iniziale**



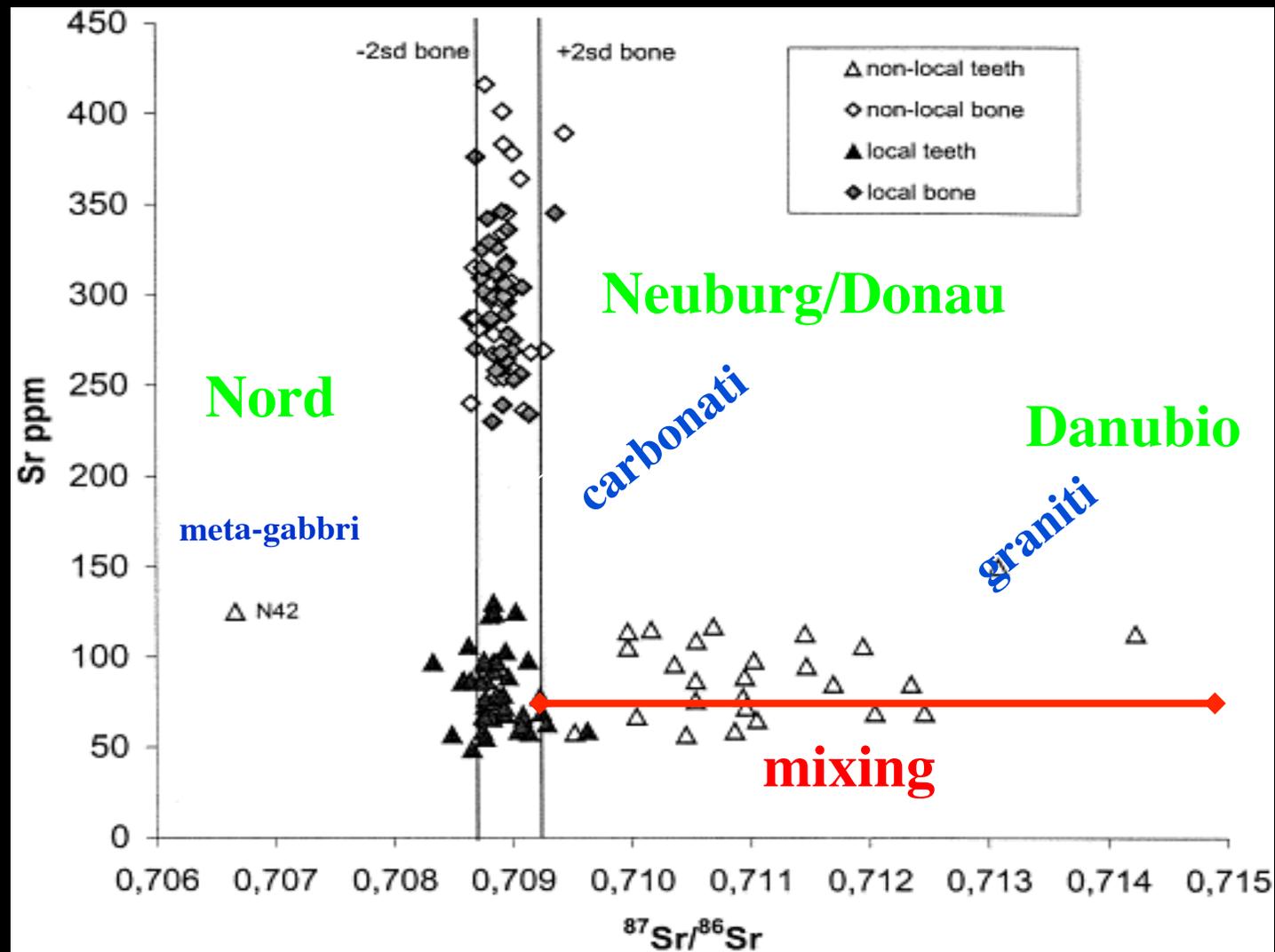
**Lo stronzio sostituisce  
il calcio nella  
bioapatite**



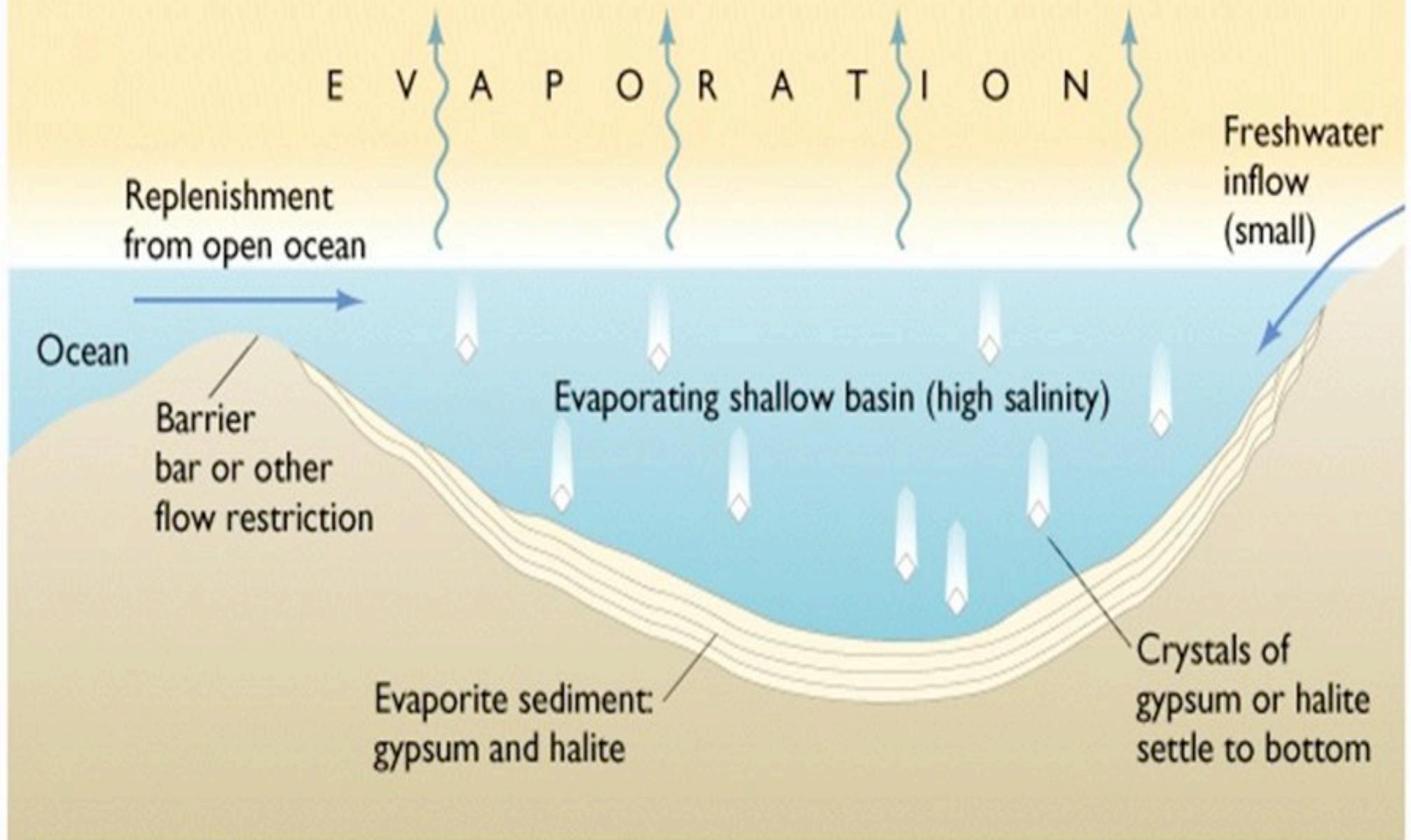


**Eventi migratori nel periodo tardo-Romano  
in Bavaria ca 400DC**

# Eventi migratori nel periodo tardo-Romano in Bavaria ca 400DC



# Evaporite minerals



Shallow basin with high rate of evaporation – Gulf of Mexico

# Rocce evaporitiche

- Meno comuni dei carbonati (che possono anche essere di origine evaporitica)
- Si hanno in bacini ristretti dove l'acqua di mare evapora
  - Mediterranean Sea, Great Salt Lake, Death Valley
- I minerali precipitano inorganicamente in funzione della loro solubilità:
  - $\text{CaCO}_3$  (Carbonati)
  - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gesso)
  - NaCl (halite)
  - KCl (silvite)

# Calcare

Il calcare è la principale roccia sedimentaria chimica/biochimica, anche se può essere di natura bio-clastica.

Il calcare è formato da calcite ed è comune perchè una grande porzione di invertebrati secerne gusci calcitici.

Il calcare bio-clastico: roccia formata da materiale organico frammentato in ambiente prossimo alla spiaggia (near-

Il termine sovrassaturazione si riferisce ad una soluzione che contiene una quantità di materiale disciolto maggiore di quella che potrebbe essere solubilizzabile per determinate condizioni chimico-fisiche

"Calca

Calca

profondo.

calde

ci o di

sovrassaturazione.

# Prodotto di Solubilità

La solubilità di un minerale è governata dal **PRODOTTO DI SOLUBILITÀ**,

la costante di equilibrio per una reazione del tipo:



Il Prodotto di Solubilità è dato da:

$$K_{SP} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{CaSO}_4}}$$

Se l'anidrite è un solido puro, allora  $a_{\text{CaSO}_4} = 1$ .

e in soluzioni diluite:  $a_{\text{Ca}^{2+}} \approx (\text{Ca}^{2+})$  e  $a_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (\text{SO}_4^{2-})$ .

# Il Coefficiente di Attività

Per applicare la Legge di Azione di Massa a reazioni fra ioni e molecole in soluzioni acquose si deve sostituire la concentrazione con l'ATTIVITÀ:

$$a = \gamma c$$

Concentrazione molare

Coefficiente di attività

I  $\gamma$  correggono le concentrazioni molari per le interferenze di altri ioni in soluzioni *reali*

In genere i coefficienti di attività sono inferiori a 1 e quindi:  
La concentrazione effettiva (attività) degli ioni è inferiore a quella misurata

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

I valori numerici dei coefficienti di attività possono essere calcolati dalla teoria di Debye-Hückel.

La differenza fra concentrazione ed attività non è importante quando si abbia a che fare con soluzioni diluite.

# Attività

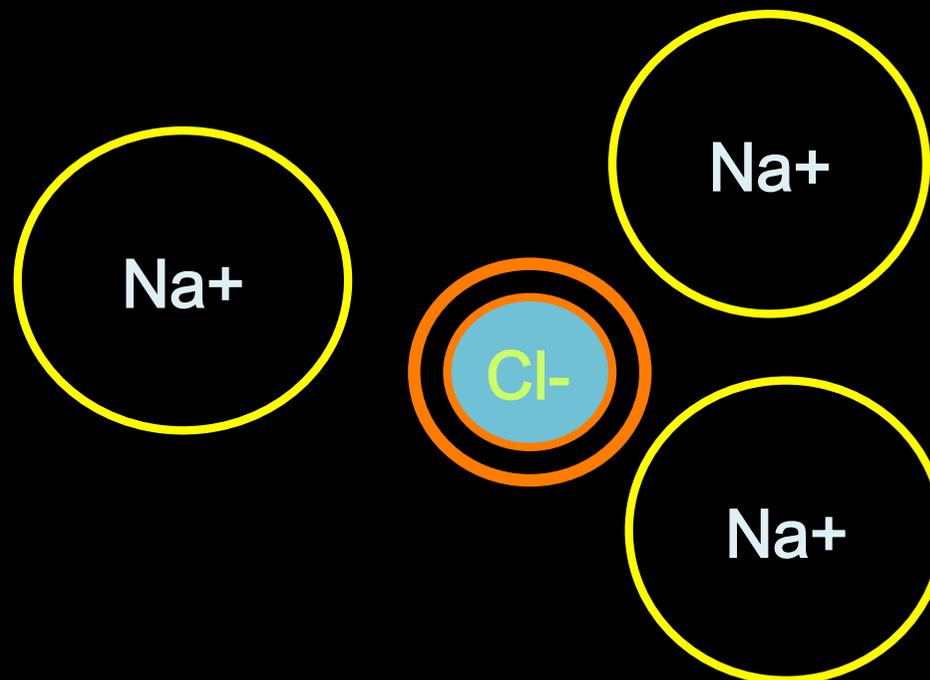
- Le attività ci permettono di calcolare la concentrazione 'effettiva' degli ioni in soluzione
- Siccome gli ioni, che sono idratati, sono circondati in soluzione da ioni a carica contraria, la loro abilità a reagire con altri ioni (e.g. per formare un precipitato) è ridotta
- L'Attività è una misura di come venga ridotta la capacità reattiva degli ioni ("*concentrazione effettiva*").

Se consideriamo l'immagine dell'ambiente circostante ad uno ione di cloruro ecco come ci apparirebbe:

a) una soluzione acquosa molto diluita:



b) una soluzione acquosa più concentrata ( $\sim 1M$ ) di NaCl



$$a = \gamma c$$

Per diluizioni  $\infty$  ;  $\gamma=1$

Senza dimensione... ci permette di mantenere così le stesse dimensioni delle concentrazioni

**Molalità (m), Formalità (F), Molarità (M), Normalità (N)**

moli/kg(H<sub>2</sub>O)

moli/kg(soluzione)

moli/L(soluzione)

eq/L(soluzione)

**Indipendenti dalla Temperatura**

**Dipendenti dalla Temperatura**

1g di H<sub>2</sub>O

0 °C = 1.00013 mL

100 °C = 1.04342 mL

3.8 °C = 1.00000 mL

E' necessario conoscere la  
T °C a cui ci si riferisce

I coefficienti di attività ( $\gamma$ ) possono essere calcolati o sono disponibili sottoforma di tabelle standardizzate

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- 1) Le attività devono essere espresse in termini di moli ma devono essere riferite ad un volume, kg di soluzione, ecc.
- 2) Le attività di solidi e dell'acqua sono pari a 1;
- 3) Le concentrazioni dei gas sono espresse come pressioni parziali in bar;
- 4) Le reazioni, se non indicato diversamente, sono riferite a 25 °C e 1 bar

**moli:** si usa in quanto le reazioni chimiche risultano dalle interazioni di ioni individuali o molecole il cui numero per mole è definito dal Numero di Avogadro

**solidi e acqua:** il fatto che la loro attività sia 1 per definizione fa sì che si possano non considerare nella Legge di Azione di Massa

Tuttavia per soluzioni molto concentrate l'attività dell'acqua può essere < 1

**Le costanti di equilibrio variano con la temperatura** e quindi, questa deve essere specificata. Gli **effetti della pressione possono essere trascurabili** per condizioni vicine alla superficie.

$$K_{SP} = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4}}$$

$$K_{SP} \approx [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-4.5}$$

Qual'è la solubilità dell'anidrite in acqua pura?

Se la dissoluzione dell'anidrite è la sola sorgente di  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ , allora:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = x$$

$$x^2 = 10^{-4.5}$$

$$x = 10^{-2.25} = 5.62 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$PM_{\text{anidrite}} = 136.14 \text{ g/mol}$$

$$\text{Solubilità} = (5.62 \times 10^{-3} \text{ mol/L})(136.14 \text{ g/mol}) = 0.765 \text{ g/L}$$

# Indice di Saturazione

In una soluzione naturale, non è detto che  $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ , poichè ci può essere più di una sorgente per ognuno di questi ioni. In questo caso, si usano gli INDICI DI SATURAZIONE per determinare se un'acqua è satura rispetto, ad esempio, all'anidrite:

$$K_{SP} = 10^{-4.5} \approx [Ca^{2+}]_{eq}[SO_4^{2-}]_{eq}$$
$$IAP = [Ca^{2+}]_{act}[SO_4^{2-}]_{act}$$

**Prodotto Ionico di Attività**

**Indice di Saturazione**

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}]_{act}[SO_4^{2-}]_{act}}{K_{SP}} = \frac{IAP}{K_{SP}}$$

Supponiamo che un'acqua contenga  $5 \times 10^{-2}$  mol/L  $\text{Ca}^{2+}$  e  $7 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$ .  
E' quest'acqua satura rispetto all'anidrite ( $\text{CaSO}_{4(s)}$ )?



$$\begin{aligned} \text{IAP} &= (5 \times 10^{-2})(7 \times 10^{-3}) = 3.5 \times 10^{-4} = 10^{-3.45} \\ \Omega &= 10^{-3.45} / 10^{-4.5} = 10^{1.05} = 11.22 \end{aligned}$$

$\Omega > 1$ , i.e.,  $\text{IAP} > K_{\text{sp}}$ , la soluzione è sovrasatura e  
l'anidrite precipita

Se  $\Omega = 1$ , i.e.,  $\text{IAP} = K_{\text{sp}}$ , la soluzione è (di equilibrio)

$$SI = \log \left( \frac{\text{IAP}}{K_{\text{SP}}} \right)$$

Se  $\Omega < 1$ , i.e.,  $\text{IAP} < K_{\text{sp}}$ , la soluzione è sottosatura; il  
minerale si solubilizza.

# Evaporiti nella Death Valley

- ✓ La composizione chimica delle acque di mare o superficiali dipende dai minerali che si sono solubilizzati: congruentemente e incongruentemente e dal comportamento geochimico degli elementi in funzione delle condizioni chimico-fisiche del sistema;
- ✓ La dissoluzione incongruente è irreversibile e quindi, difficilmente avremo la formazione dei minerali originari se sottoponiamo un serbatoio idrico a EVAPORAZIONE;
- ✓ Olivina,  $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ , ecc.
- ✓ Variazione nella composizione delle acque con il progredire dell'evaporazione

# Rocce evaporitiche

Si formano in bacini sedimentari per precipitazione chimica di sostanze disciolte in acqua di mare o di lago.

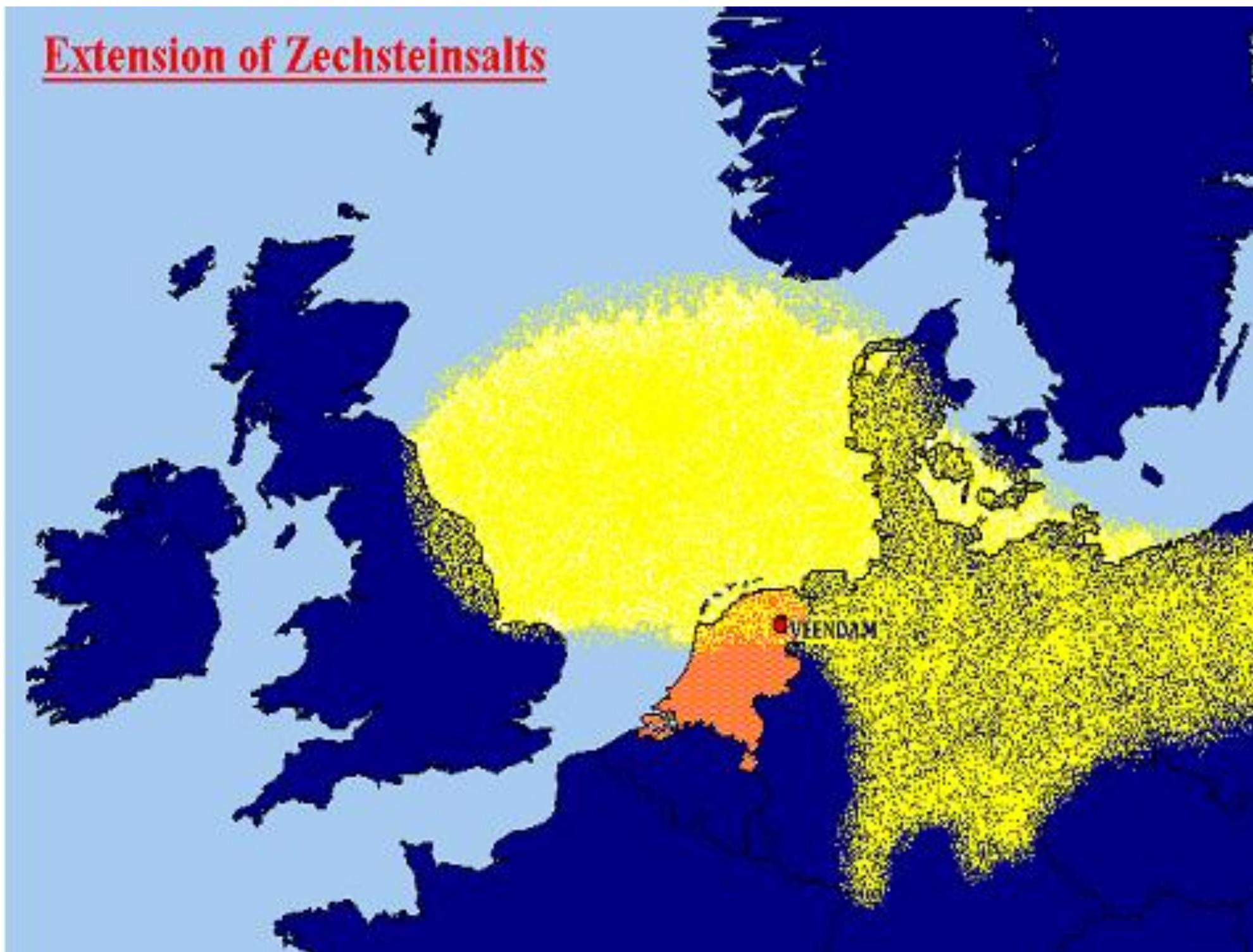


Rocce composte da minerali precipitati da "brine" (salamoie) concentrate.

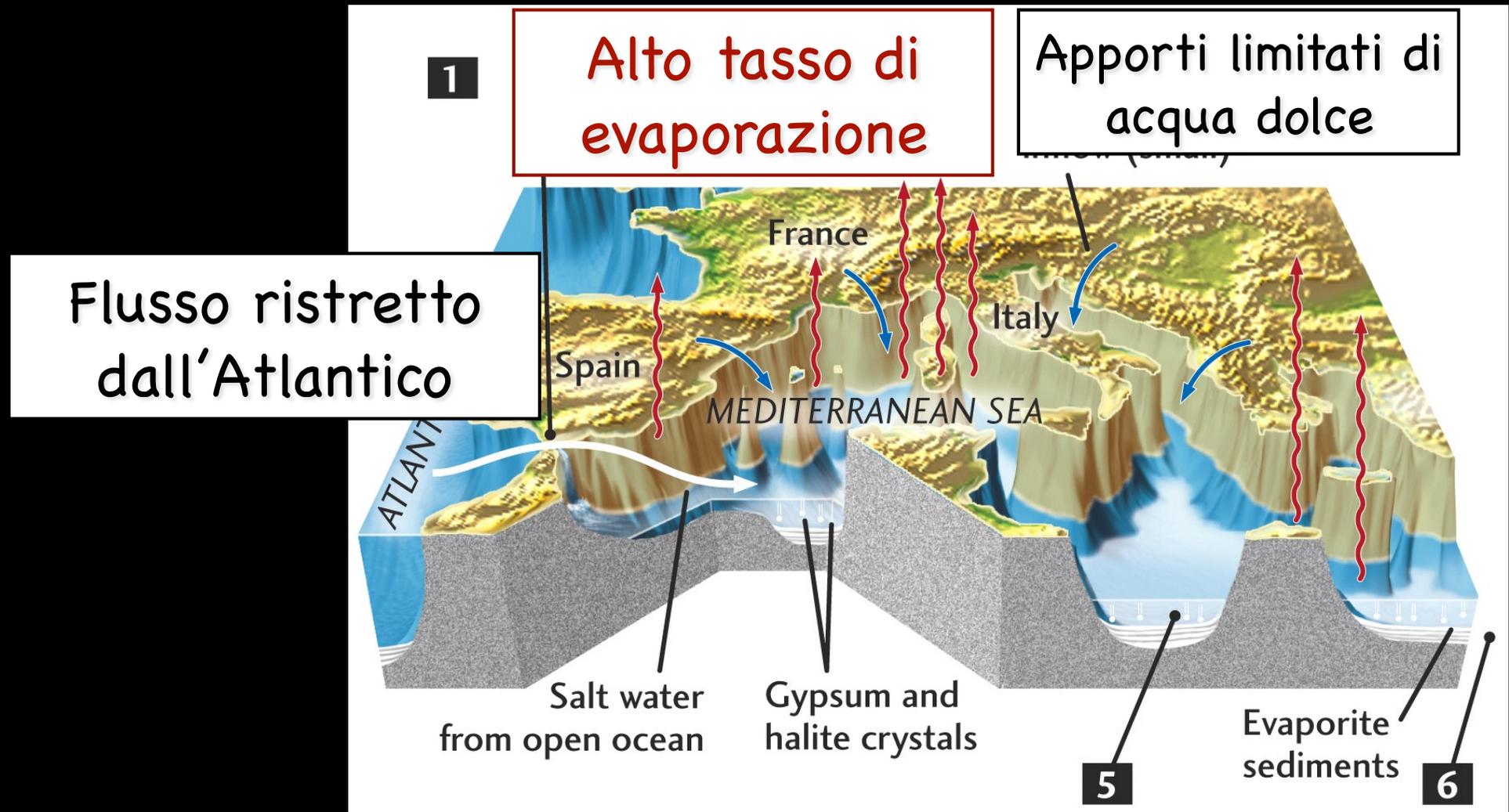
# Le *brine* concentrate si formano per

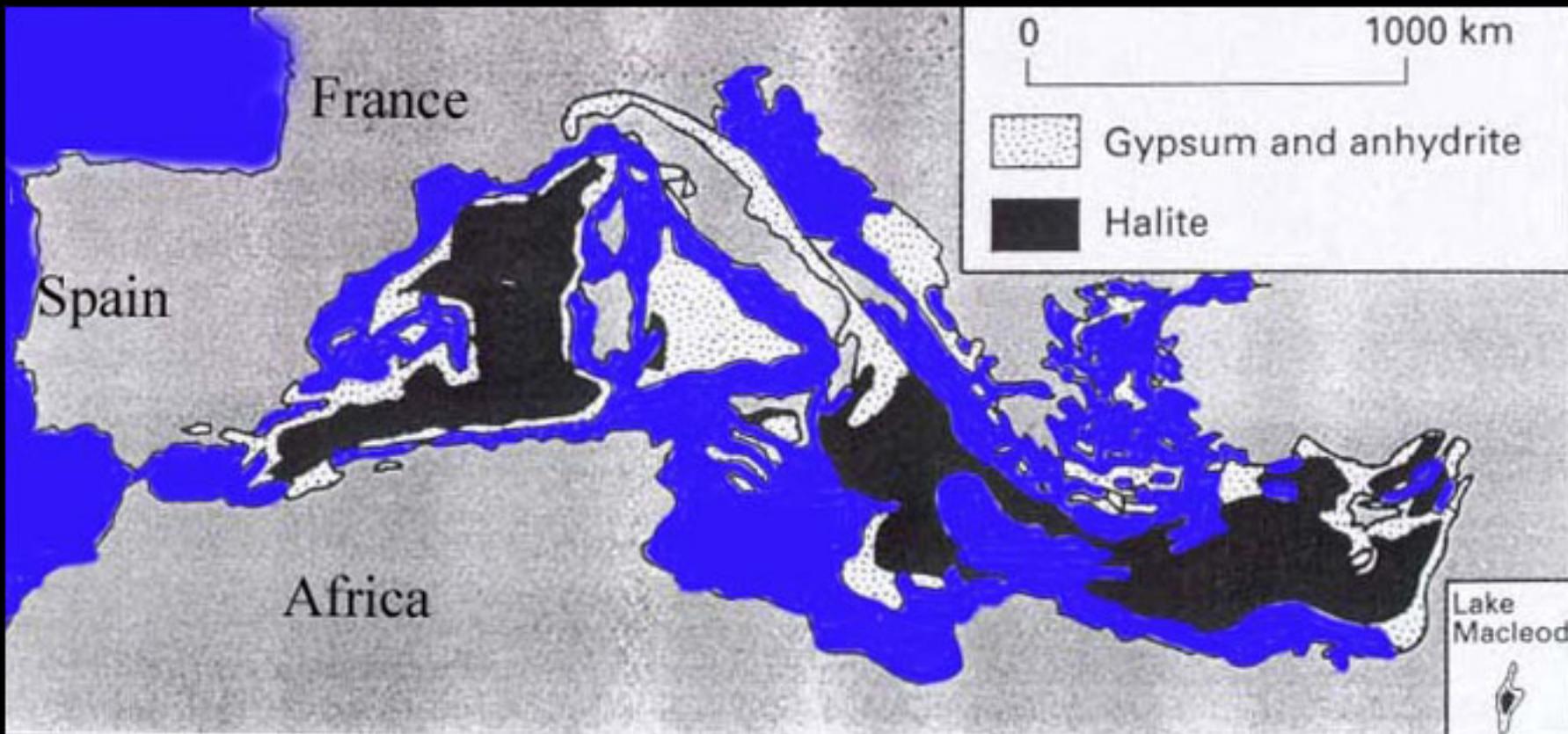
- Evaporazione dell'acqua di mare
- Evaporazione di acqua non-marina
- Dissoluzione di evaporiti più vecchie
- Combinazione di questi meccanismi

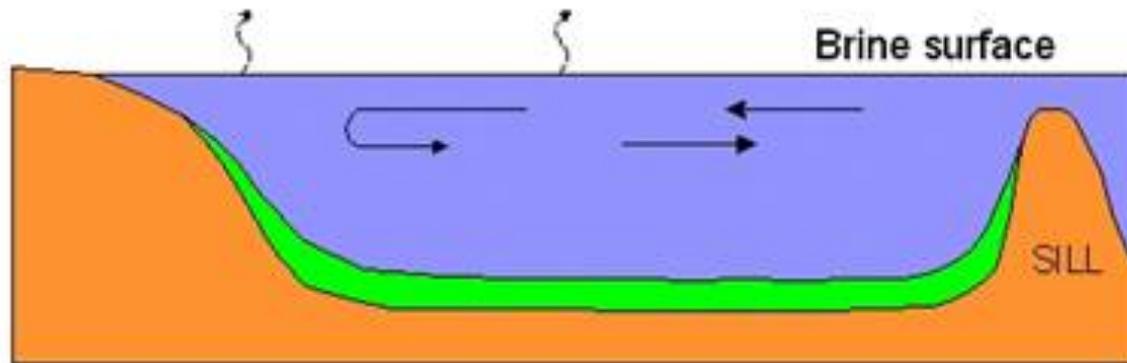
## Extension of Zechsteinsalts



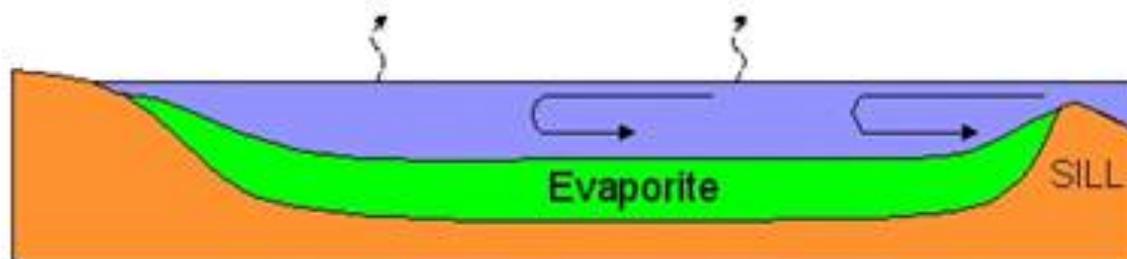
# Il Mar Mediterraneo come un "bacino ristretto"



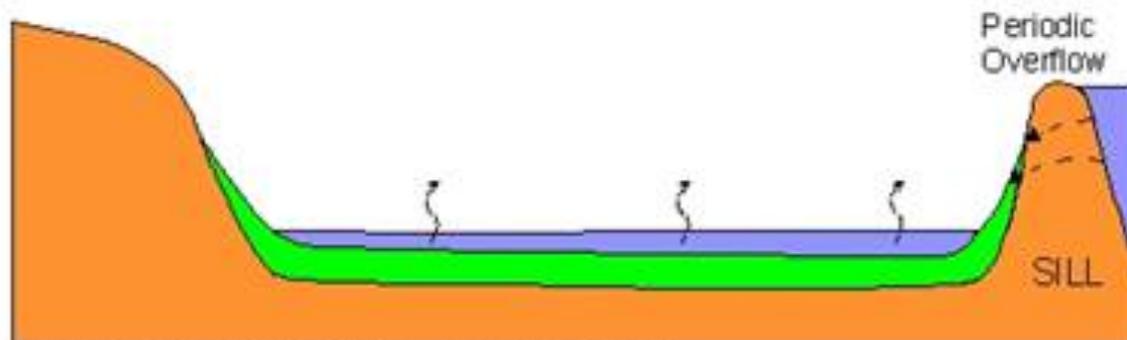




1. DEEP WATER, DEEP BASIN

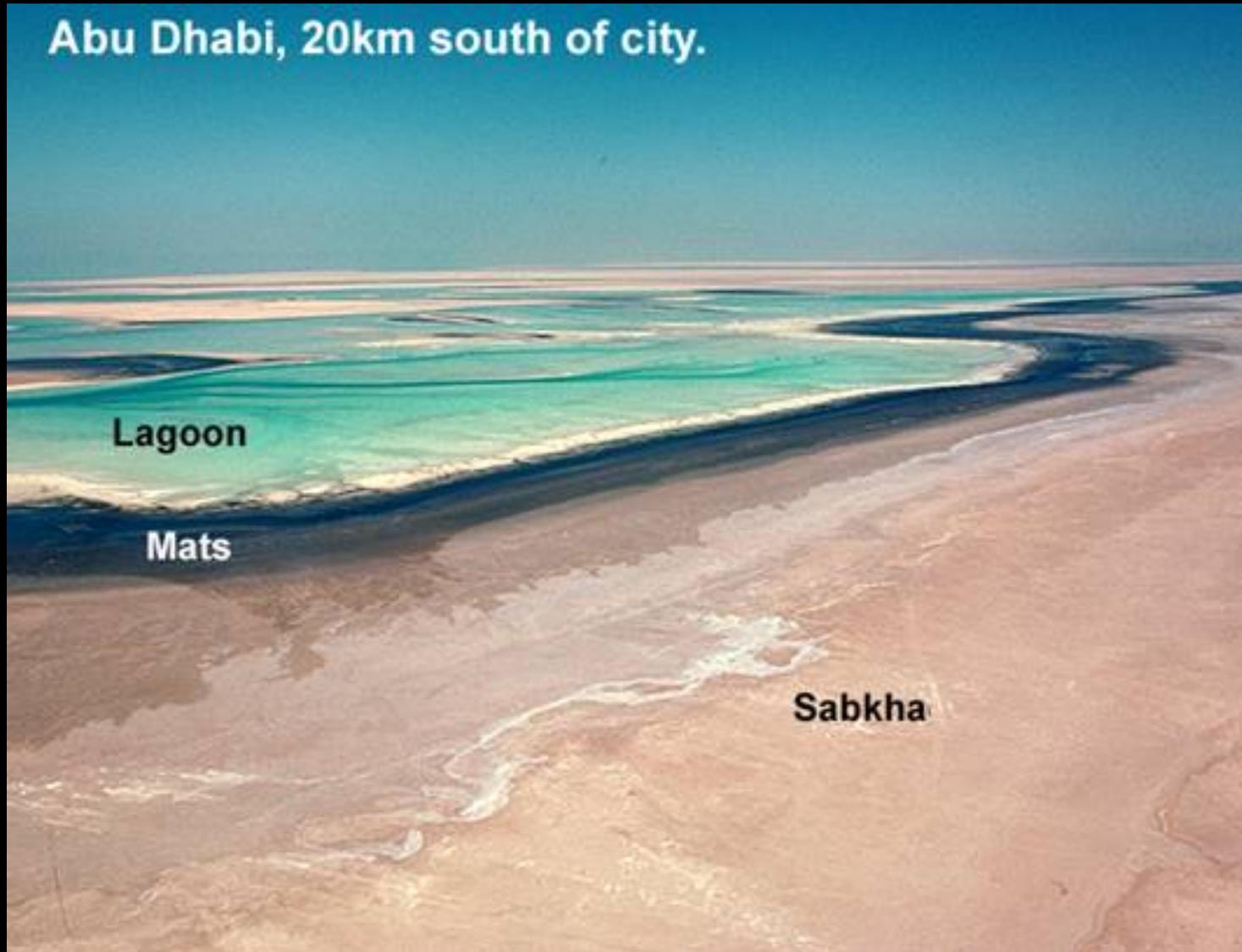


2. SHALLOW WATER, SHALLOW BASIN



3. SHALLOW WATER, DEEP BASIN

Abu Dhabi, 20km south of city.



Lagoon

Mats

Sabkha

A<sub>0</sub> / A<sub>1</sub>

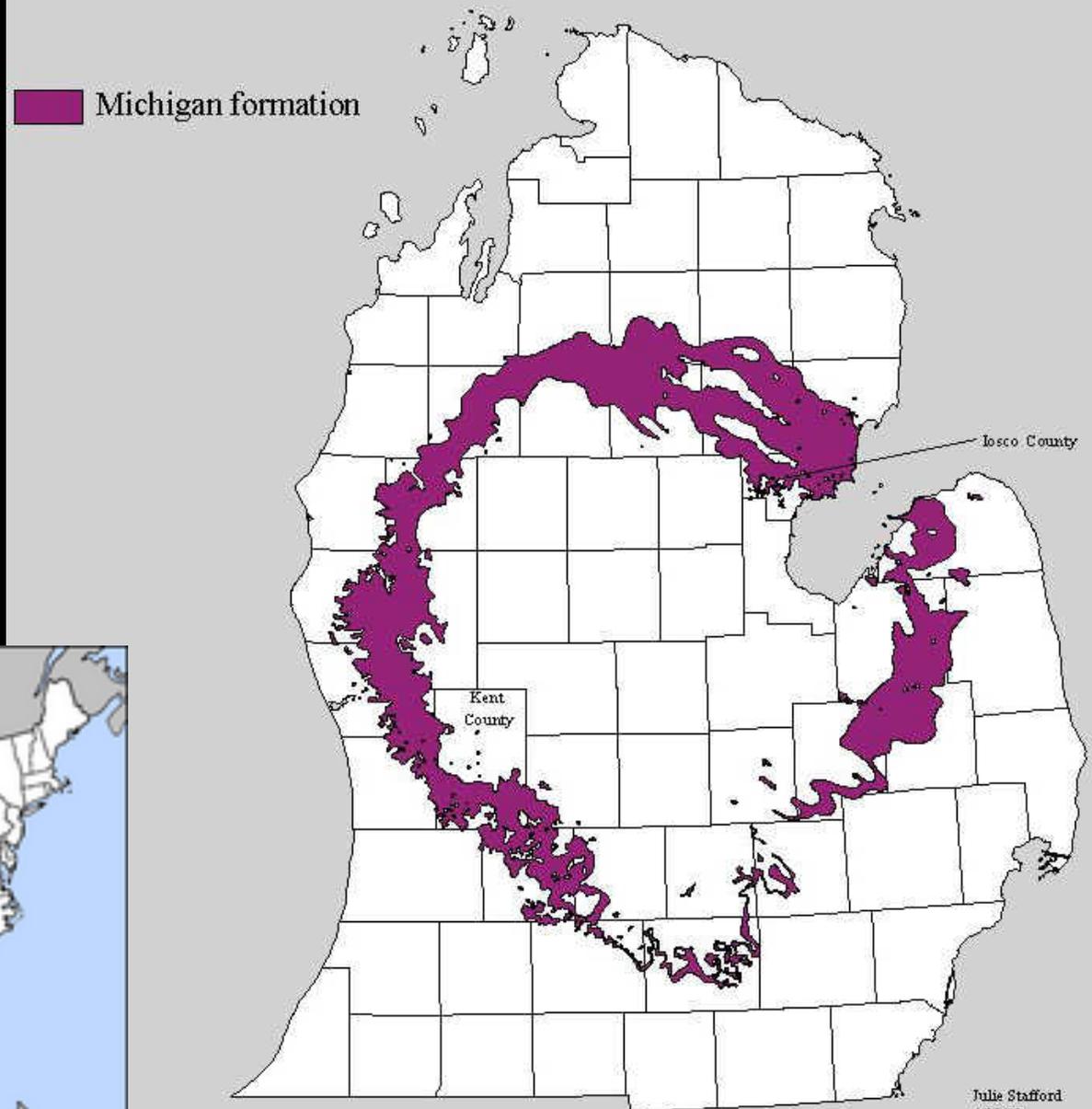


Figure 2. The Caspian Sea/Kara-Bogaz-Gol (Possible Comet Strike Location ●) And The Araxes Valley Near Mt. Ararat (Where The Ark May Have Come To Rest ■).

0<sup>4</sup>  
0<sup>5</sup>  
0<sup>4</sup>  
0<sup>7</sup>

- Formazioni di Gesso possono demarcare antichi mari "evaporati" (mari "interni" del Bacino del Michigan) o darci informazioni sulla storia delle correnti marine per individuare la zona di "soglia".

## Michigan Formation

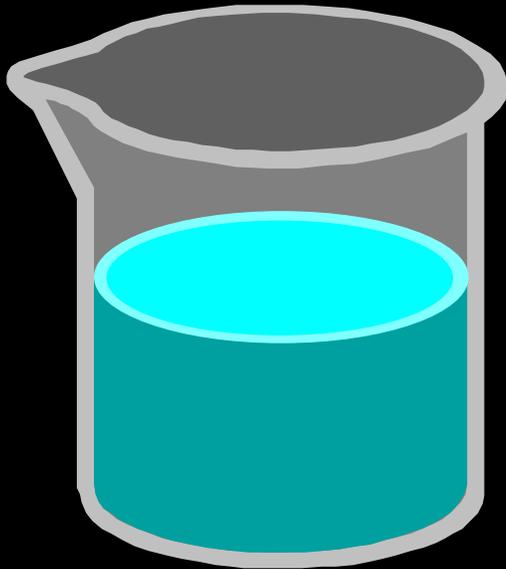


Julie Stafford  
4/19/01

# Geochimica delle evaporiti

## Cosa c'è nell'Acqua di Mare?

Ioni	g/kg acqua
Cl <sup>-</sup>	19.0
Na <sup>+</sup>	11.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.0
Mg <sup>++</sup>	1.3
Ca <sup>2+</sup>	0.4
K <sup>+</sup>	0.4



Mineralogy		Thickness
Gray salt clay.		
Discontinuous zone of "Hartsalz" (mixture of sylvite, kieserite, halite). Locally also schoenite, langbeinite, kainite.		0-20 m
Carnallite zone. Chiefly carnallite, some kieserite.		15-40 m
Kieserite zone. Some carnallite and anhydrite.		30-40 m
Polyhalite zone. Some anhydrite.		5-10 m
Older rock salt and anhydrite.		100-1000 m

Mineral formulas			
anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	kieserite	MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
carnallite	KMgCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	langbeinite	K <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
gypsum	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	polyhalite	K <sub>2</sub> MgCa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
halite (rock salt)	NaCl	schoenite	K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
kainite	KMgClSO <sub>4</sub> · 11/4H <sub>2</sub> O	sylvite	KCl

*Source:* Stewart (1963). This paper is an excellent summary of the research by van't Hoff and his followers on the geochemistry of marine evaporites, especially the Zechstein evaporites at Stassfurt.

I 1.74 g di CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1/5

tutto da van't Hoff (p. 1-1000)

0.11 g di CaCO<sub>3</sub>, 1/2

sequenza dei minerali evaporitici che si depositano per evaporazione di acqua marina.

Da un litro di acqua marina con salinità del 38.4 per mille a 12.5°C si depositano in sequenza:

\* 0.11gr di carbonato di calcio (CaCO<sub>3</sub>) quando il volume e' ridotto a 1/2

29.6 g di NaCl, 1/10

\* 1.74gr di gesso quando il volume e' ridotto a 1/5

\* 29.64gr di salgemma e 2.47gr di MgSO<sub>4</sub> quando il volume e' ridotto a 1/10

0.53 g di KCl, 1/20

\* 3.31gr di MgCl<sub>2</sub>, 0.55gr di NaBr e 0.53gr di KCl quando il volume e' ridotto a 1/20

0.55 g di NaBr, 1/20

Per far depositare un metro di sali dobbiamo far evaporare 64.6 metri

Per di 2.47 g di MgSO<sub>4</sub>, 1/10

acqua marina. Quando

3.3 g di MgCl<sub>2</sub>, 1/20

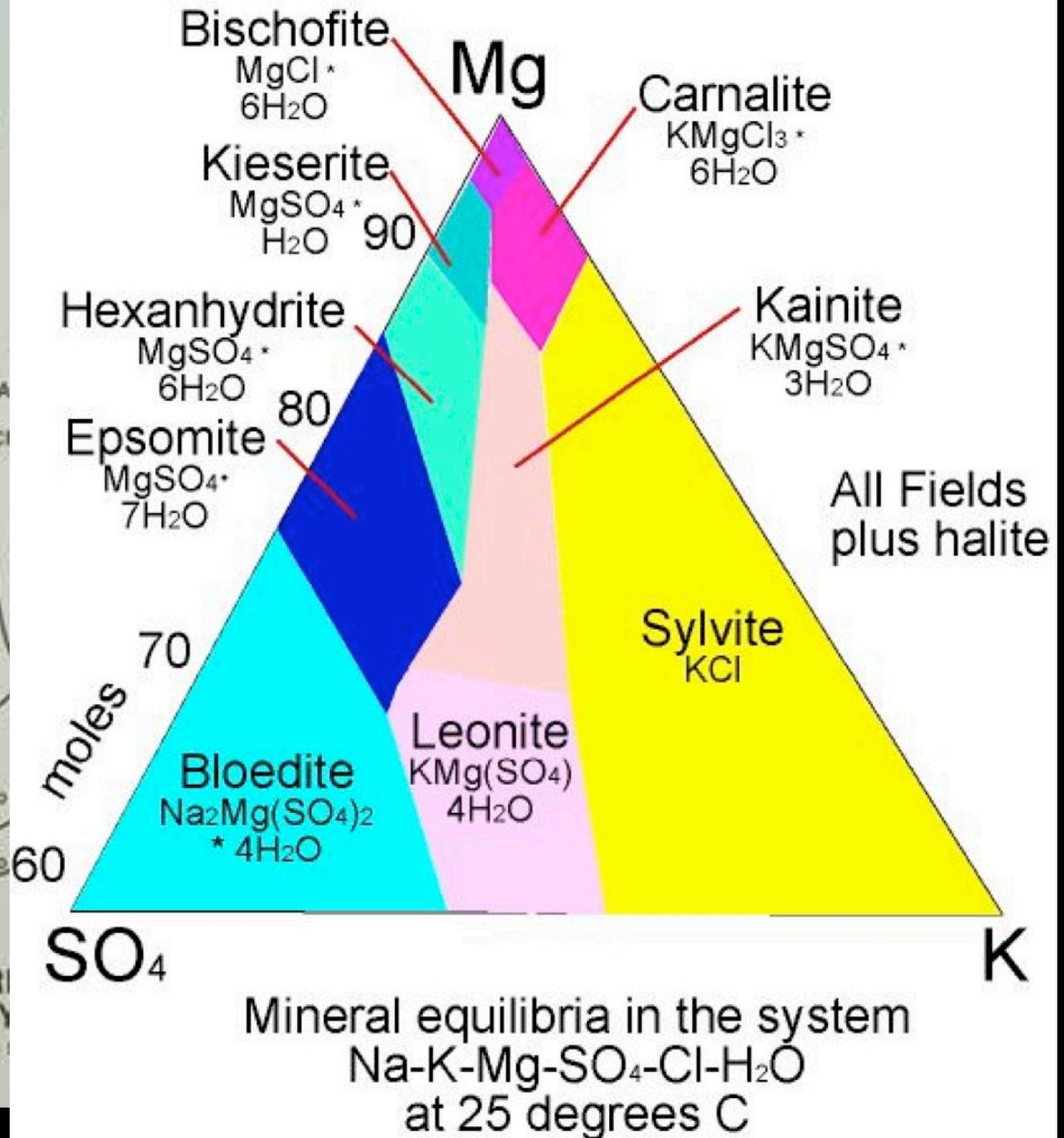
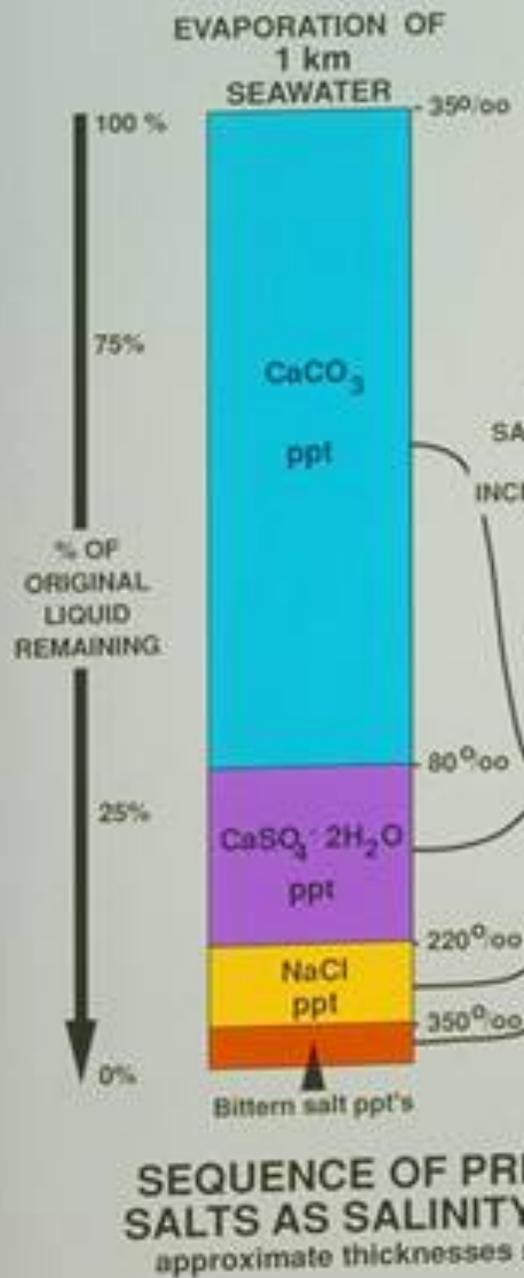
evaporata acqua marina,

e subsidenza del bacino di sedimentazione delle evaporiti causata alla velocità di sedimentazione delle evaporiti.

Per far depositare un metro di sali dobbiamo far evaporare 64.6 metri di acqua marina.

Per un metro di gesso, un chilometro di acqua marina.

Quindi, per avere notevoli spessori di evaporiti (e.g., sali messiniani), dobbiamo avere evaporazione e continuo apporto di nuova acqua marina, e subsidenza del bacino di sedimentazione delle evaporiti calibrata alla velocità di sedimentazione delle evaporiti.



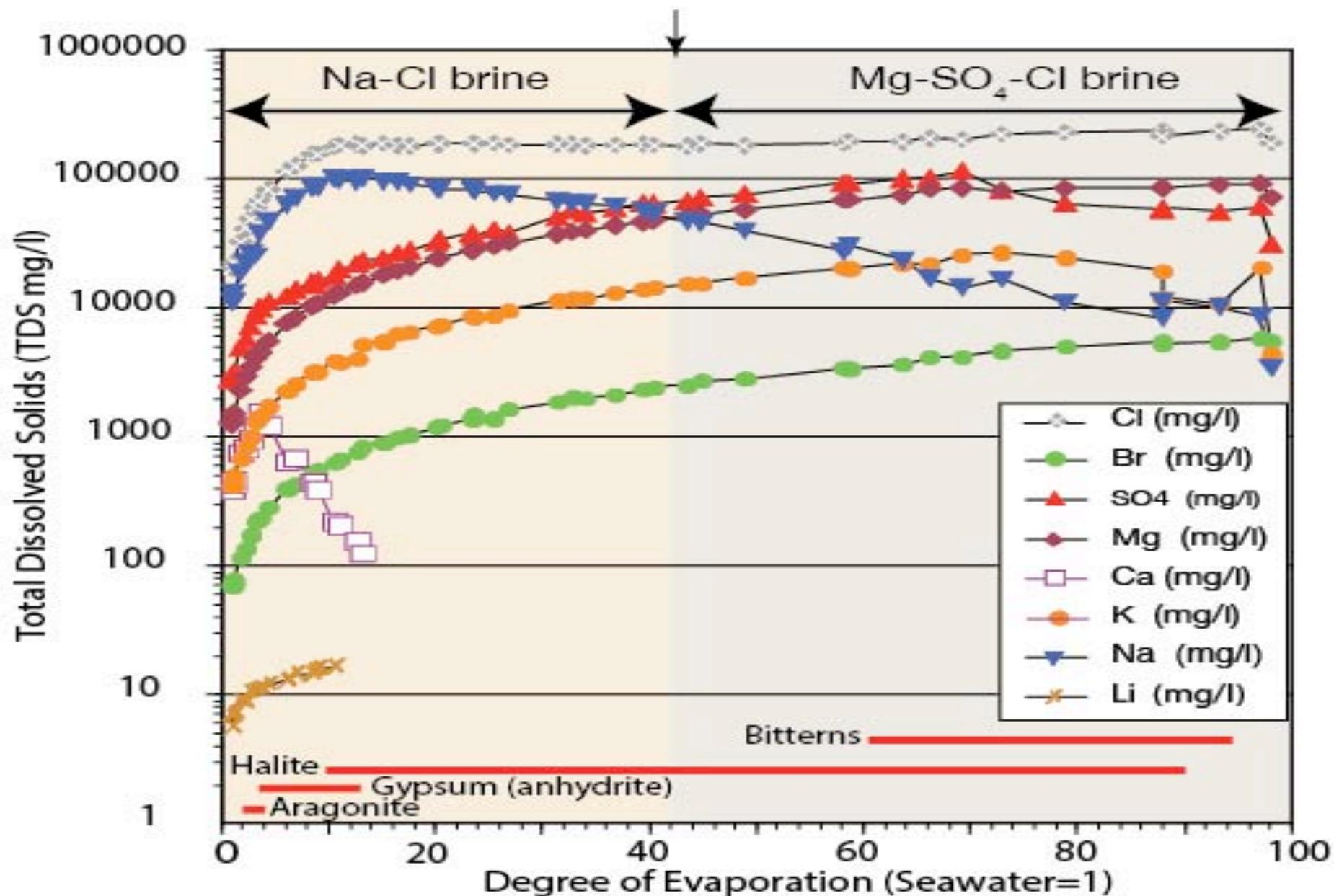


Figure 2. Changes in ionic proportions due to sequential precipitation of aragonite, gypsum, halite and bittern salts as modern seawater is evaporated to 100 times its original concentration (in part after McCaffrey et al. 1987)