



**Isotopi stabili
dell'ossigeno e del
carbonio: principi e
applicazioni**

SOMMARIO

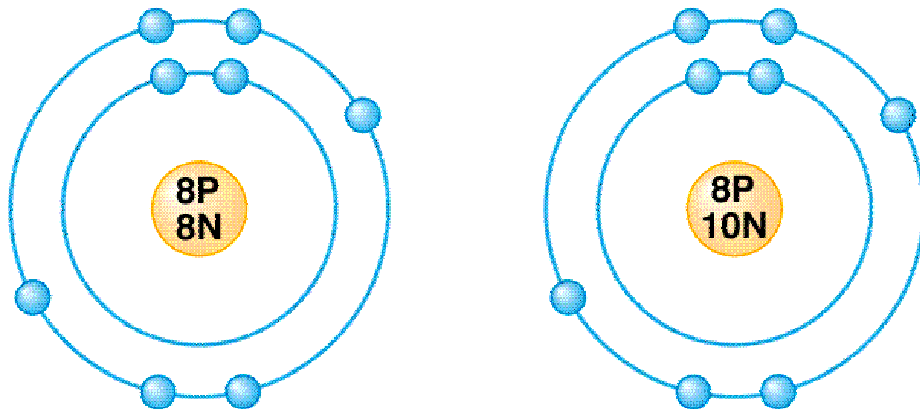
- ❖ Cosa sono gli isotopi stabili
- ❖ Gli isotopi stabili dell'ossigeno
- ❖ Come si misurano le concentrazioni isotopiche: gli spettrometri di massa
- ❖ Come si esprimono le concentrazioni isotopiche: la notazione δ
- ❖ Il frazionamento isotopico
 - ❖ Stratigrafia isotopica
 - ❖ Esempi Paleoclimatologia Paleoceanografia e cronologia
- ❖ Gli isotopi stabili del Carbonio

ISOTOPI STABILI

Un isòtopo (letteralmente *nello stesso luogo*) è un atomo di uno stesso elemento chimico, e quindi con lo stesso numero atomico Z , ma con differente numero di massa A , e quindi differente massa atomica M . La differenza dei numeri di massa è dovuta ad un diverso numero di neutroni presenti nel nucleo dell'atomo a parità di numero atomico.

Se due nuclei contengono lo stesso numero di protoni, ma un numero differente di neutroni, i due nuclei avranno lo stesso comportamento chimico, ma avranno comportamenti fisici differenti, essendo uno più pesante dell'altro.

Isotopes of Oxygen



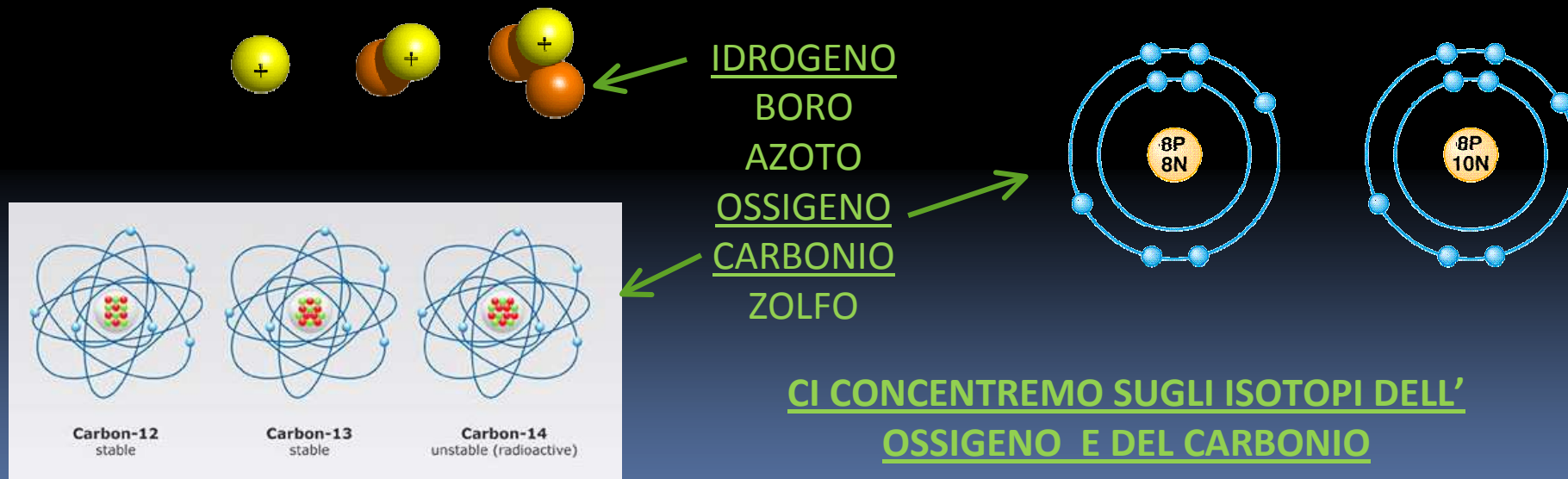
Durante la Seconda Guerra Mondiale è stato scoperto che gli isotopi dello stesso elemento possono essere separati con metodi fisici e chimici.

❖ Cosa sono gli isotopi stabili **ISOTOPi IN NATURA E LORO UTILIZZO**

In natura sono conosciuti ca. 300 isotopi stabili e ca. 1200 isotopi instabili (radioattivi). Normalmente, nei vari elementi c'è un solo isotopo prevalente (ad es. ^{16}O per l'ossigeno).

Nelle Geoscienze gli isotopi radioattivi sono stati e sono fondamentali per la valutazione (taratura) del Tempo geologico "assoluto" (**datazioni**).

Gli isotopi stabili hanno applicazioni fondamentali per gli studi ambientali, paleoambientali e paleobiologici. In particolare sono importanti gli isotopi stabili dei seguenti elementi:



ISOTOPI DELL'OSSIGENO

Si riconoscono una quindicina di isotopi dell'O, tuttavia solo 3 sono stabili: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O .

L'isotopo più comune è ^{16}O (8 protoni, 8 neutroni, anche noto come "O leggero").

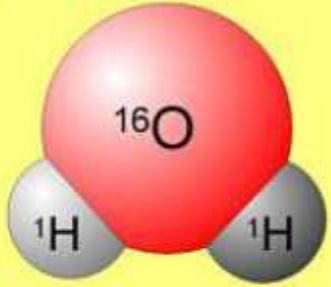
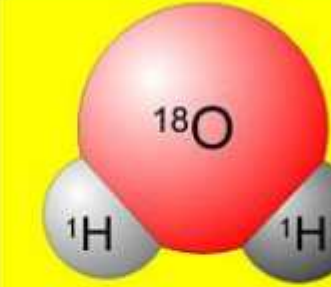
Esiste inoltre l'isotopo raro ^{18}O (O pesante) e l'ancor più raro ^{17}O che viene normalmente ignorato

❖ Gli isotopi stabili dell'ossigeno

Isotopi stabili dell'Ossigeno

| | | |
|-----------------|-----------------|----------|
| Ossigeno | ^{16}O | 99,7628% |
| | ^{17}O | 0,0372% |
| | ^{18}O | 0,2004% |

La molecola di ACQUA (H_2O)

| | | |
|--|--|--|
|  |  | Superscripts show atomic masses of hydrogen and oxygen |
| $1+1+16 = \underline{18}$ Molecular weight of ^{16}O water | $1+1+18 = \underline{20}$ Molecular weight of ^{18}O water | |
| Makes up 99.8% of water, evaporates more easily, precipitates less easily. | 0.2% of water, 11% heavier, evaporates less easily, precipitates more easily. | |
| © Kurt Hollocher, 2002 | | |

THREE OXYGEN ISOTOPES



Sulla base di queste abbondanze si può intuire che la più comune molecola d'acqua è $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, ma ci sono anche molecole diverse H_2^{17}O , e H^{16}O .

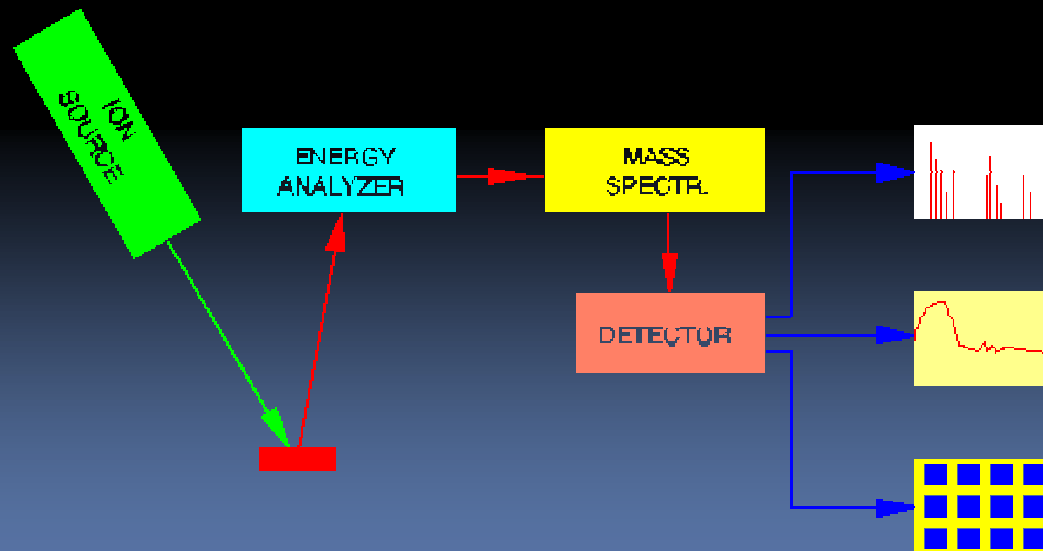
Le molecole con più di un isotopo raro sono veramente poche in natura.

❖ Come si misurano le concentrazioni isotopiche: gli spettrometri di massa

principio della spettrometria di massa: **separare una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica** generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti. La miscela è ottenuta ionizzando le molecole del campione, principalmente facendo loro attraversare un 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 che riporta 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.



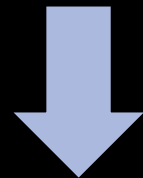
ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY

❖ Come si misurano le concentrazioni isotopiche: gli spettrometri di massa

La “Isotope ratio mass spectrometry” (IRMS) è una specializzazione della spettrometria di massa, in cui il metodo viene utilizzato per misurare l’abbondanza relativa dei differenti isotopi in un dato campione.



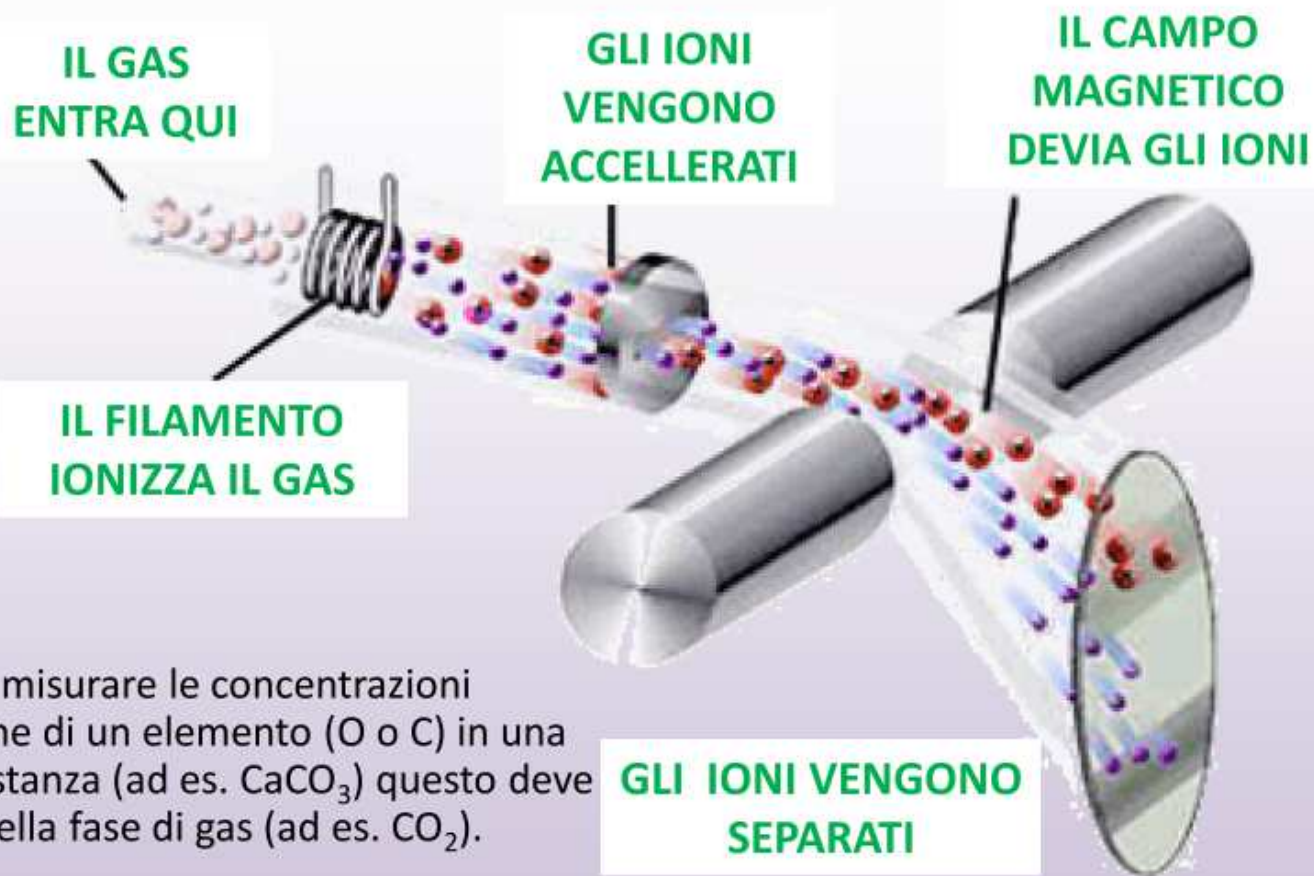
2 differenti applicazioni



- ❖ Le analisi sugli isotopi stabili riguardano normalmente le variazioni isotopiche causate da “frazionamento isotopico” (dipendente dalla massa) nei sistemi naturali.
- ❖ Le analisi sugli isotopi radiogenici producono misure delle abbondanze dei prodotti di decadimento e sono utilizzati per le ricostruzioni cronologiche.

❖ Come si misurano le concentrazioni isotopiche: gli spettrometri di massa

COME FUNZIONA UNO SPETTROMETRO DI MASSA?



N.B. Per misurare le concentrazioni isotopiche di un elemento (O o C) in una certa sostanza (ad es. CaCO_3) questo deve essere nella fase di gas (ad es. CO_2).

❖ Come si misurano le concentrazioni isotopiche: gli spettrometri di massa

Ad es. se vogliamo misurare gli isotopi di dell'O e C (di un **foraminifero** o altro fossile) si usa l'anidride carbonica (CO₂) che si libera facendo reagire la calcite del guscio con acido fosforico (H₃PO₄) secondo questa reazione:



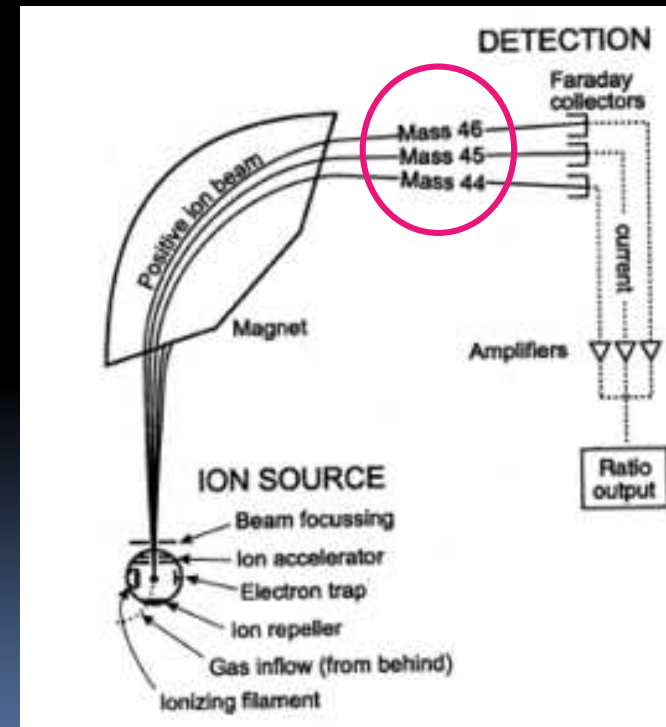
Una determinata molecola di CO₂ avrà diversi pesi molecolari a seconda delle specie isotopiche di O e di C che sono presenti. Le configurazioni più comuni della CO₂ sono:

$^{12}\text{C} + ^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ peso molecolare = 44

$^{13}\text{C} + ^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$ peso molecolare = 45

$^{12}\text{C} + ^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$ peso molecolare = 46

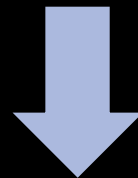
Come si vede queste molecole hanno al massimo uno degli isotopi pesanti, perchè le molecole con **due** isotopi rari (pesanti) sono RARISSIME.



LA NOTAZIONE δ - 1

PREMESSA: La concentrazioni degli isotopi più pesanti (molto rari) è così bassa che non può essere misurata in termini di quantità assoluta con precisione.

Quindi, anziché misurare le concentrazioni dei vari isotopi, viene fatto un confronto fra la concentrazioni isotopica del campione (R_x) in esame e la concentrazione isotopica di un campione **standard** (R_{stand}).



I risultati della misura comparativa del campione con lo standard vengono espressi nella cosiddetta notazione delta (δ).

δ rappresenta la differenza fra le misure del campione e dello standard

Il rapporto isotopico viene sempre espresso come il rapporto tra l'isotopo "pesante" e quello "leggero". Ad esempio $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

Sia per l'ossigeno che per il carbonio i valori di delta δ sono espressi in parti per mille (‰)

Con più precisione, con gli spettrometri di massa si misura:

$$\delta_{\text{sample}} = \delta_x = [(R_x - R_{\text{stand}}) / R_{\text{stand}}] \times 1000$$

R_x = rapporto isotopico del campione

R_{stand} = rapporto isotopico di un campione standard

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}} \times 1000$$

Per l'Ossigeno...

❖ Il δ_x sarà positivo se $R_x > R_{\text{stand}}$ → il campione è **arricchito** in isotopi pesanti rispetto allo standard (ad esempio se ${}^{18}\text{O} R_x > {}^{18}\text{O} R_{\text{stand}}$)

❖ Il δ_x sarà negativo se $R_x < R_{\text{stand}}$ → il campione è **impoverito** in isotopi pesanti rispetto allo standard (ad esempio se ${}^{18}\text{O} R_x < {}^{18}\text{O} R_{\text{stand}}$)

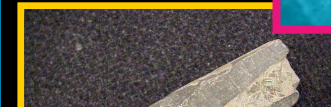
Quindi se $\delta^{18}\text{O} = 2\text{‰}$ vuol dire che la CO_2 misurata nel nostro campione dallo spettrometro di massa è arricchita di due volte per mille nell'isotopo pesante ${}^{18}\text{O}$ rispetto alla CO_2 misurata nello standard.

❖ la notazione δ

STANDARD DI RIFERIMENTO

Per i 5 elementi più usati in geochimica isotopica ambientale si usano 4 standards accettati a livello internazionale:

- ❖ H, O Standard Mean Ocean Water (SMOW)
- ❖ C, O Pee Dee Belemnite (PDB)
- ❖ N Atmospheric air
- ❖ S The Canyon Diablo meteorite (CD)



I due tipi di misura possibili per gli isotopi dell'ossigeno (vs.SMOW e vs.PDB) possono essere convertite l'una nell'altra in base alla seguente relazione:

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

Per misurare H e O nell'acqua lo standard è la **SMOW**, composizione isotopica di un'acqua di mare ipotetica simile alla media dell'acqua oceanica con un rapporto $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ conosciuto e conservato presso International Atomic Energy Agency a Vienna.

❖ Il frazionamento isotopico

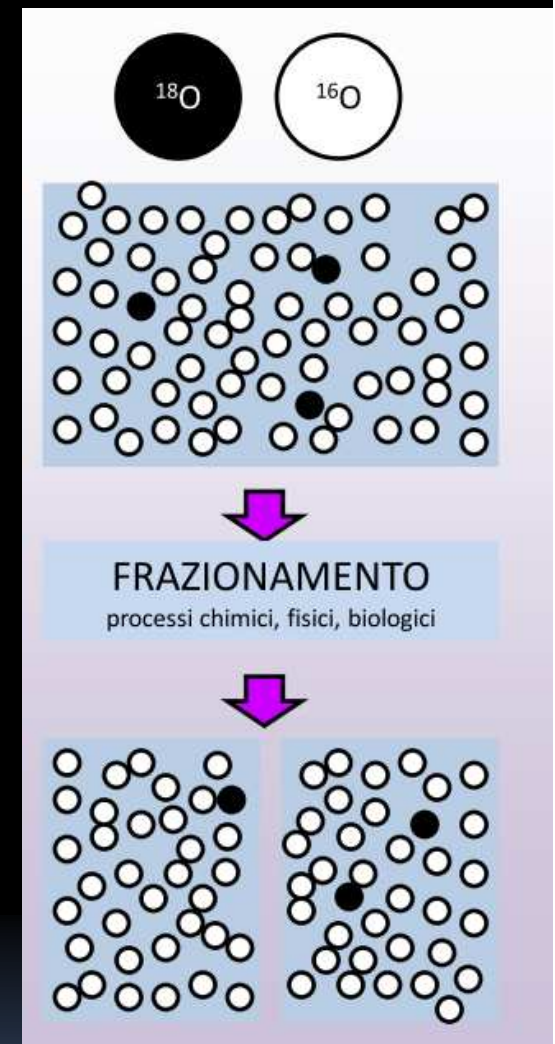
IL FRAZIONAMENTO ISOTOPICO

È la separazione, con conseguenti diverse concentrazioni, delle diverse “specie” isotopiche di uno stesso elemento durante i processi chimici (es. reazioni chimiche come la precipitazione della calcite), fisici (es. evaporazione e condensazione) e biologici (es. fotosintesi).

❖ FRAZIONAMENTO ISOTOPICO DI EQUILIBRIO: dipende dalle differenze nelle proprietà termodinamiche delle molecole costituite da isotopi diversi.

❖ FRAZIONAMENTO ISOTOPICO CINETICO: dipende dalle diverse velocità degli isotopi “leggeri” rispetto a quelli “pesanti” in molti processi naturali (è come se le molecole con isotopi “leggeri” si muovessero più rapidamente).

Questo tipo di frazionamento si verifica nell’evaporazione delle acque superficiali e nella maggior parte delle reazioni biogeochimiche, nelle quali gli isotopi più “leggeri” reagiscono più rapidamente.



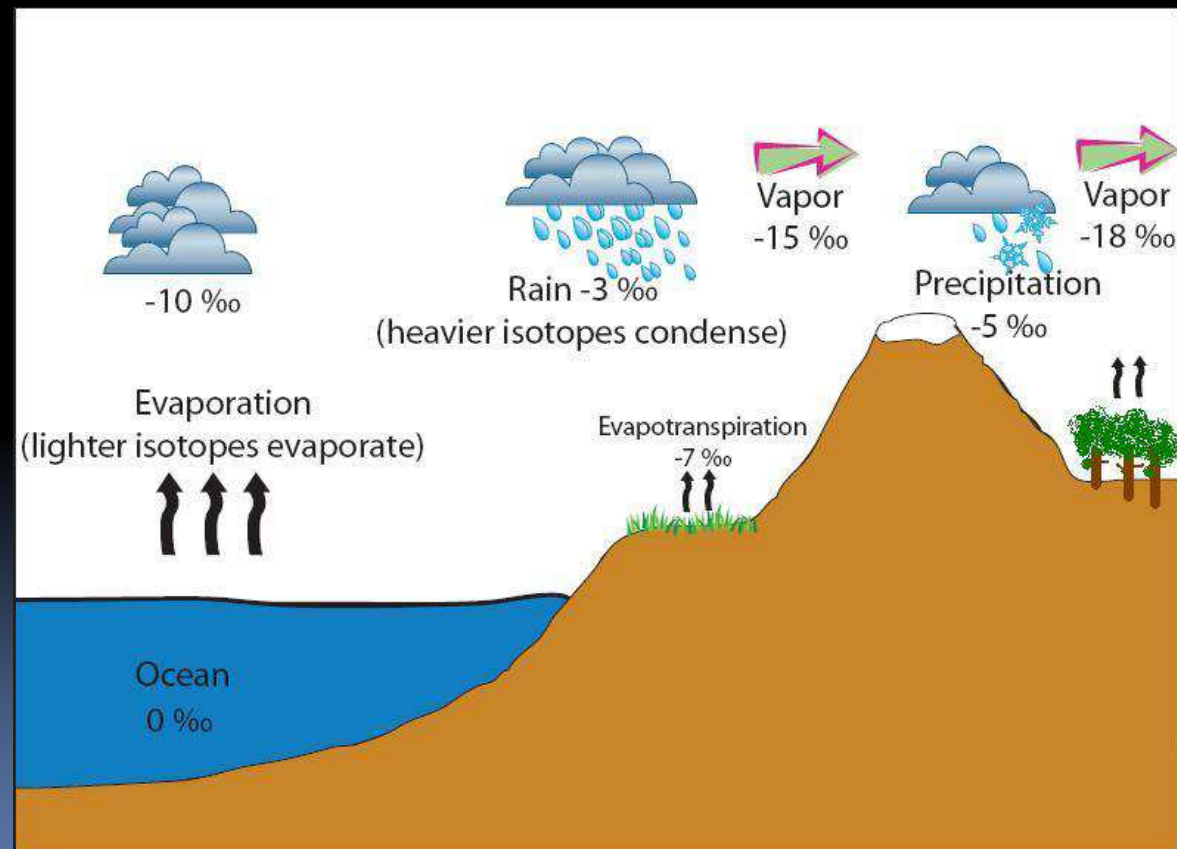
❖ Il frazionamento isotopico

Quando l'acqua evapora, le molecole con ^{16}O evaporano preferenzialmente e quindi il vapore acqueo risulta più ricco in isotopi leggeri.

Molecole di vapore tipo H_2^{16}O sono infatti più "leggere" rispetto a molecole tipo H_2^{18}O .

Quando il vapore acqueo si ricondensa in acqua, per poi produrre precipitazioni, si arricchisce in molecole più pesanti (H_2^{18}O).

Nella trasformazione da liquido a gas l'acqua si arricchisce di ^{16}O (diventa più negativa, più leggera).
Nel ritrasformarsi in liquido (pioggia) H_2O prende ^{18}O (più pesante). Il vapore rimanente è ancora più negativo.



IL RIMESCOLAMENTO ISOTOPICO OCEANICO

Esiste una variabilità geografica del $\delta^{18}\text{O}$, ma la composizione media globale oceanica rimane costante: l'arricchimento di ^{18}O delle acque oceaniche nelle regioni equatoriali (per evaporazione) è compensato dalle precipitazioni "leggere" alle alte latitudini e dal rimescolamento delle acque dovuto alla circolazione generale degli oceani.

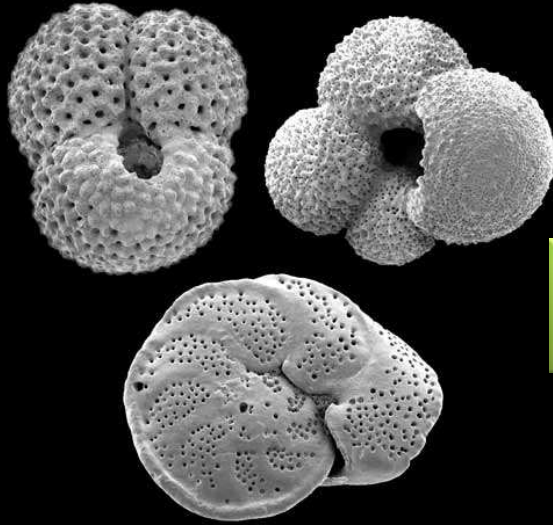
Il tempo di rimescolamento delle acque oceaniche è di circa mille anni

In generale:

La composizione isotopica dell'acqua del mare ($\delta^{18}\text{O}$ SEAWATER) è correlata a:

- ❖ **LATITUDINE**
- ❖ **SALINITÀ**
- ❖ **DIMENSIONI DEI GHIACCIAI** ed in particolare dalle calotte glaciali. L'acqua "intrappolata" nelle calotte polari è isotopicamente molto leggera.

Archivi di dati isotopici:



Gusci carbonatici

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}} \times 1000$$



Speleotemi



Carote di ghiaccio



Coralli



Depositi lacustri

- 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_2O) e calcite ($CaCO_3$)**

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



Gli isotopi dell'ossigeno nei carbonati possono essere usati come dei paleotermometri

EPSTEIN ET AL. (1951)

formularono la prima equazione delle paleotemperature:

$$T^{\circ}\text{C} = 16.9 - 4.38 (\delta_c - \delta_w) + 0.1 (\delta_c - \delta_w)^2$$



$T^{\circ}\text{C}$ = temperatura in $^{\circ}\text{C}$

δ_c = composizione isotopica dell'ossigeno nella calcite

δ_w = composizione isotopica dell'acqua in cui la calcite è precipitata



misurando la composizione isotopica del carbonato è possibile determinare la temperatura alla quale il carbonato è precipitato.

CESARE EMILIANI: ISOTOPI E FORAMINIFERI

❖ Stratigrafia isotopica

Nacque a Bologna nel 1922 dove si laureò nel 1945 in Scienze Naturali con una tesi in Micropaleontologia. Dopo aver lavorato per l'AGIP andò nel 1950 a fare il dottorato nel laboratorio di H. Urey lavorando sugli isotopi stabili dell'ossigeno sui foraminiferi che conosceva dai suoi studi in Italia. Si trasferì all'Università di Miami diventando uno dei fondatori della moderna Paleoceanografia. E' morto nel 1992.



Dopo qualche anno di lavoro, Cesare Emiliani pubblicò le sue prime "curve" isotopiche basate su foraminiferi planctonici di carote recuperate nei Caraibi e nel Mediterraneo. Le carote coprivano un intervallo che va dall'Olocene al tardo Pleistocene con risultati sensazionali.



PALEOTEMPERATURE ANALYSIS OF CARIBBEAN CORES P6304-8
AND P6304-9 AND A GENERALIZED TEMPERATURE CURVE
FOR THE PAST 425,000 YEARS

CESARE EMILIANI¹
Institute of Marine Science, University of Miami

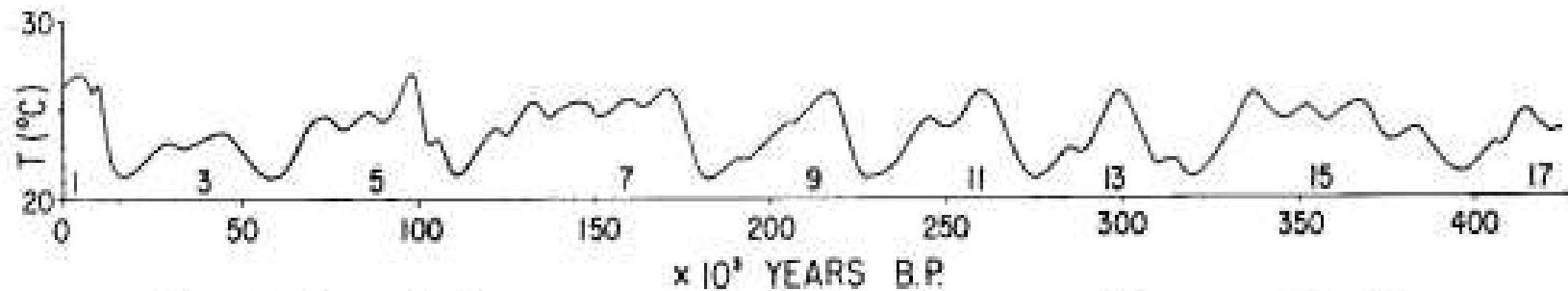
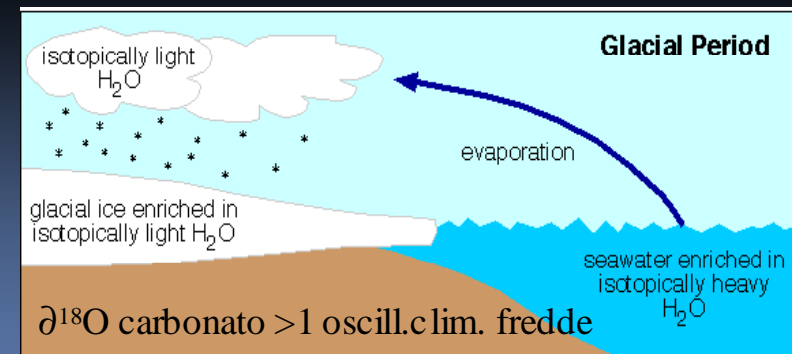
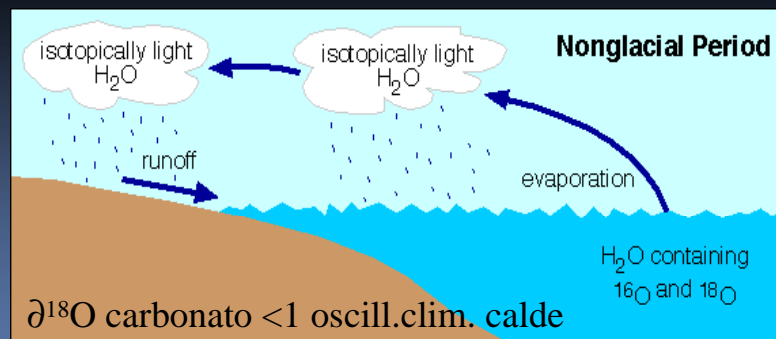


FIG. 6.—Generalized temperature curve for the surface water of the central Caribbean



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

Evidentemente gli isotopi dell'ossigeno riflettevano i cicli climatici glaciali-interglaciali

Pochi dubitavano che fossero un "proxy" del clima, ma molti erano scettici sul valore della correlazione diretta (e quantitativa) fra isotopi dell'ossigeno e temperatura.

Infatti, per risolvere l'equazione delle paleotemperature bisogna conoscere due variabili (incognite di partenza):

il δ_{carb} misurabile (seppur con qualche problema) nel passato geologico
 il δ_{seawater} cioè la composizione isotopica dell'acqua di mare dove è precipitata la calcite che abbiamo misurato.

Inizialmente si pensò, che il δ_{seawater} potesse essere considerato poco variabile nel passato geologico, ma, ben presto divenne chiaro che questo era irragionevole e che le variazioni (marcate) del δ_{carb} che si osservano nel passato non potevano dipendere solo dalla temperatura!



EFFETTO GLACIALE

L'EFFETTO GLACIALE

❖ Stratigrafia isotopica

Nessuno negava il ruolo dell'effetto glaciale nei valori di $\delta^{18}\text{O}$. Negli anni '60 il **problema era quantificarlo** o almeno capire **se l'effetto glaciale fosse più importante della T nelle curve del $\delta^{18}\text{O}$ dei forams planctonici...**

Infatti, il $\delta^{18}\text{O}$ dei carbonati marini varia seguendo queste regole:

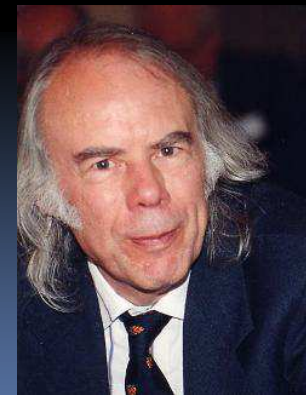
$\delta^{18}\text{O} >$ ↓ °T
↑ **calotte glaciali**

$\delta^{18}\text{O} <$ ↑ °T
↓ **calotte glaciali**

Come fare?



Idea di Nick Shackleton



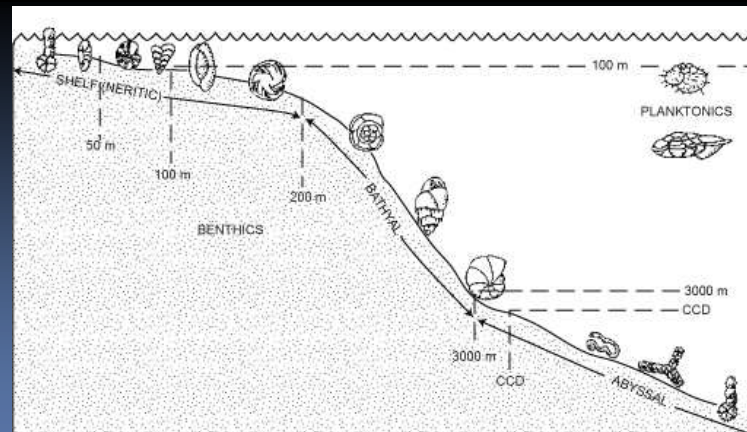
L'IDEA DI SHACKLETON

❖ Stratigrafia isotopica

Egli non era convinto delle interpretazioni di Emiliani, ed era fra coloro che ritenevano che l'effetto glaciale fosse enormemente più importante della T nel influenzare il $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ dei foraminiferi planctonici.



Studiare la composizione isotopica dei foraminiferi bentonici. Questi vivono sul fondo dell'oceano, che ha mantenuto temperature sostanzialmente costanti durante i glaciali e gli interglaciali.

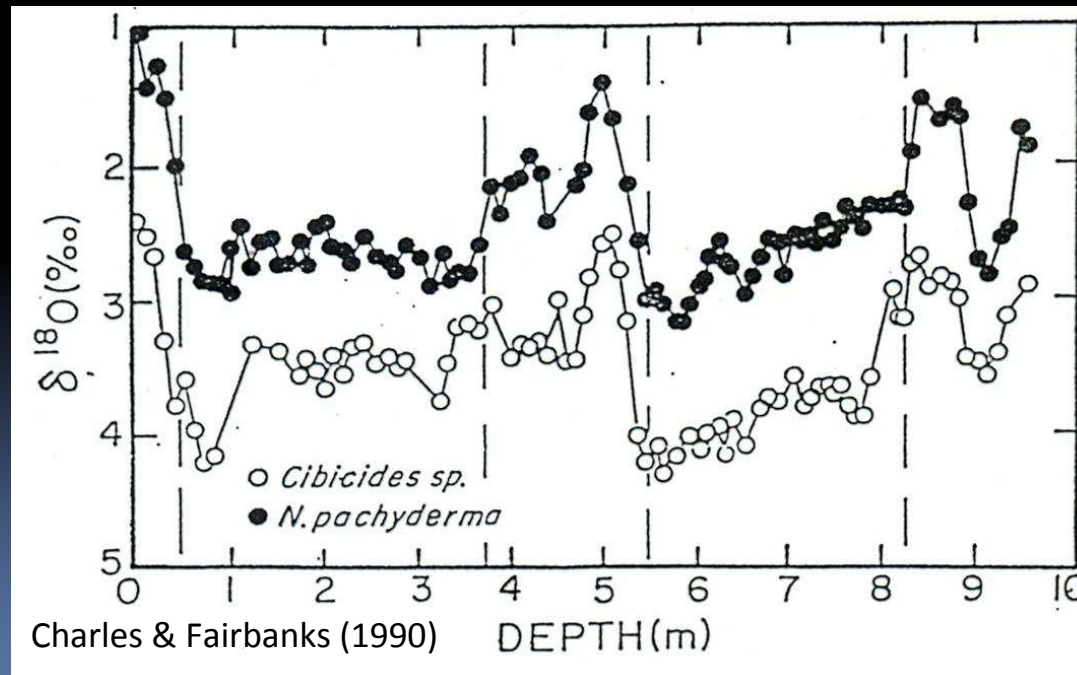


RISULTATI

❖ Stratigrafia isotopica

Anche i foraminiferi bentonici, che vivono sul fondo (a temperature pressochè costanti fra il glaciale e l'interglaciale), mostrano le variazioni evidenziate dal $\delta^{18}\text{O}$ dei foraminiferi planctonici, che vivono in superficie (dove la T varia moltissimo durante i cicli glaciale-interglaciale).

QUESTI RISULTATI INDICANO CHE IL CAMBIAMENTO DI VOLUME DEI GHIACCI (EFFETTO GLACIALE) E' DI GRAN LUNGA PIU IMPORTANTE, rappresentando il 70-90% del segnale di $\delta^{18}\text{O}$ in pieno oceano.



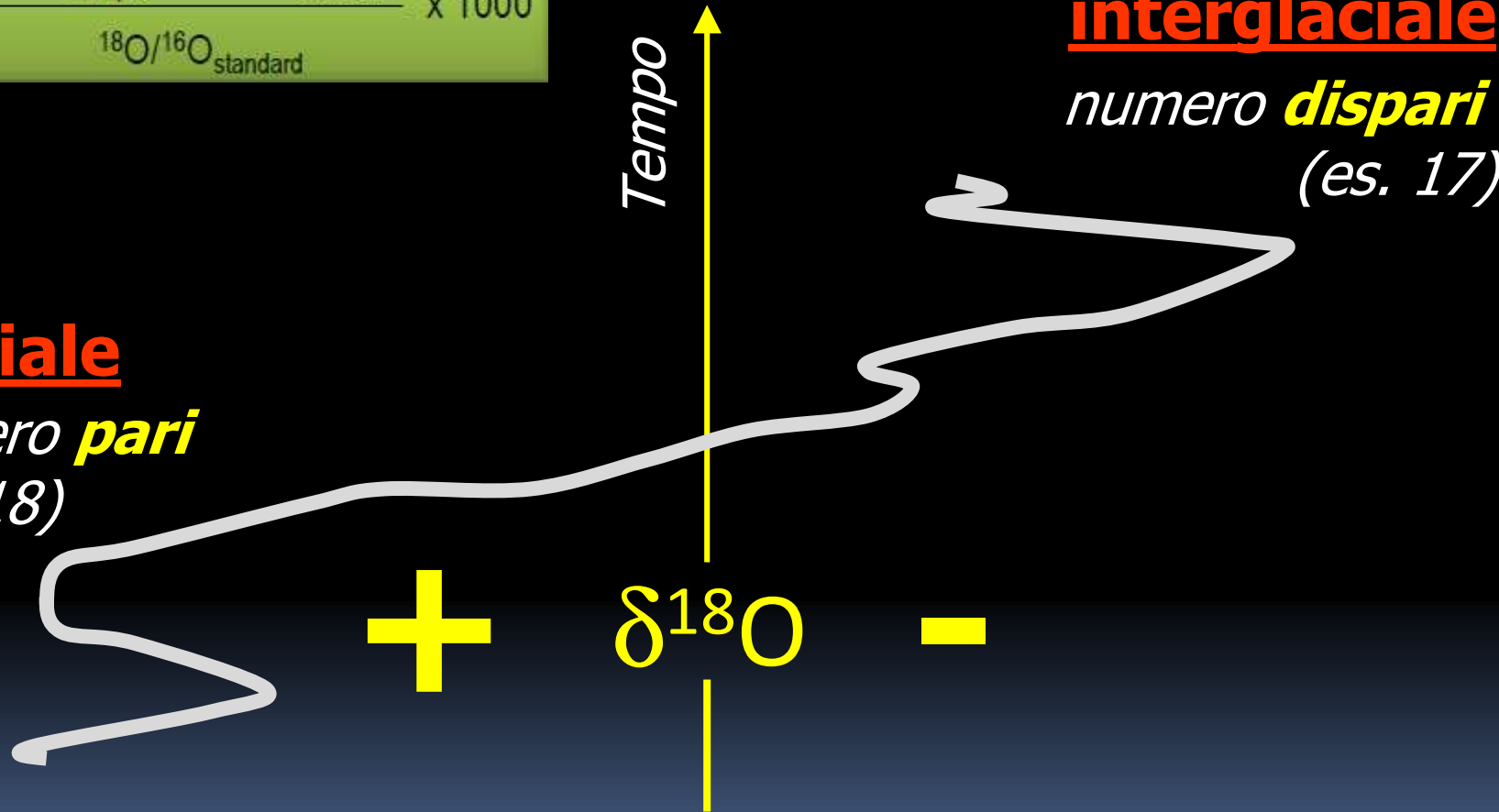
For every 1°C drop in T,
relative
enrichment
about 2‰

MARINE ISOTOPE STAGE (MIS)

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}} \times 1000$$

glaciale
numero **pari**
(es. 18)

interglaciale
numero **dispari**
(es. 17)



Standard codation degli eventi isotopici

MARINE ISOTOPE STAGE (MIS)

❖ Stratigrafia isotopica

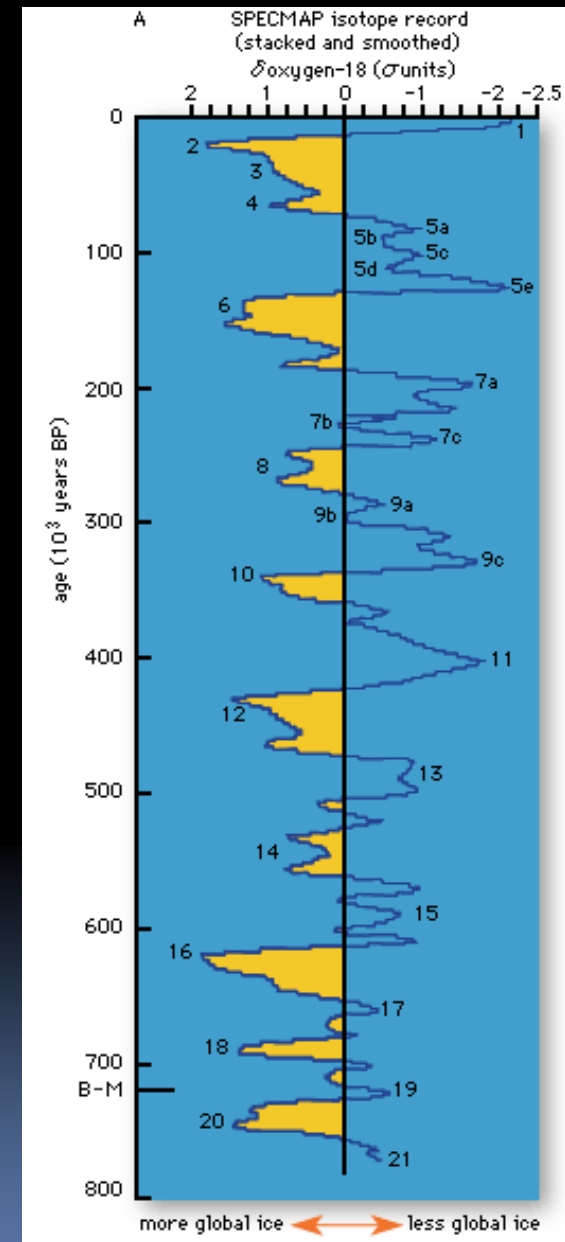
Si riconoscono **PICCHI GLACIALI** ed **INTERGLACIALI** (molto marcati negli ultimi 800 kyr) e oscillazioni iminori.

Questi picchi marcano intervalli denominati

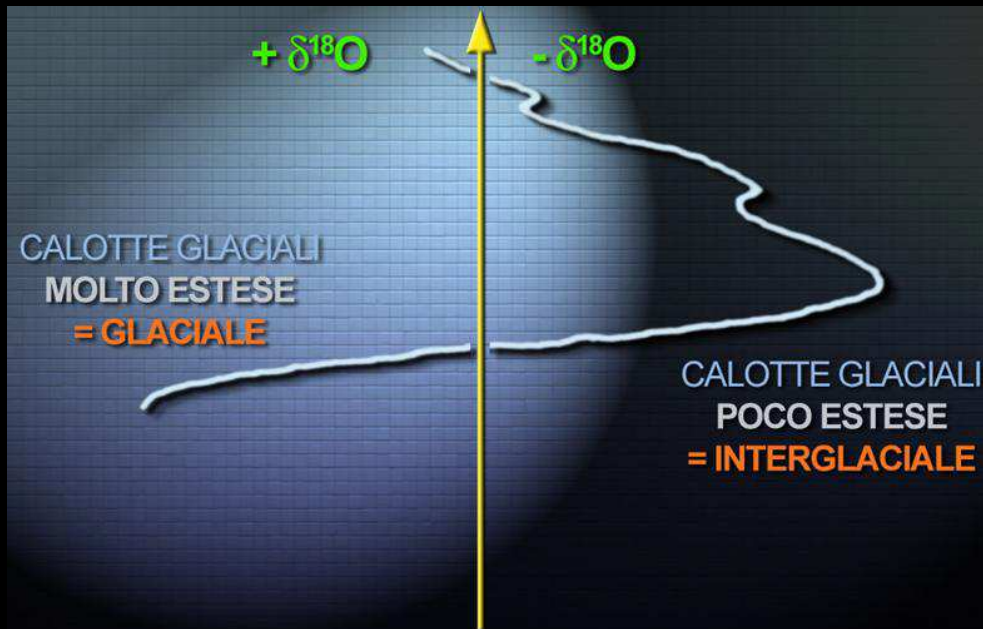
MARINE ISOTOPE STAGE (MIS),

che vengono numerati a ritroso partendo dall'interglaciale attuale (**MIS 1**).

Anche i picchi minori sono codificati numericamente e vengono chiamati **STADIALI** i periodi con temperature più fredde durante un interglaciale e **INTERSTADIALI** i periodi con temperature più calde all'interno di un glaciale.

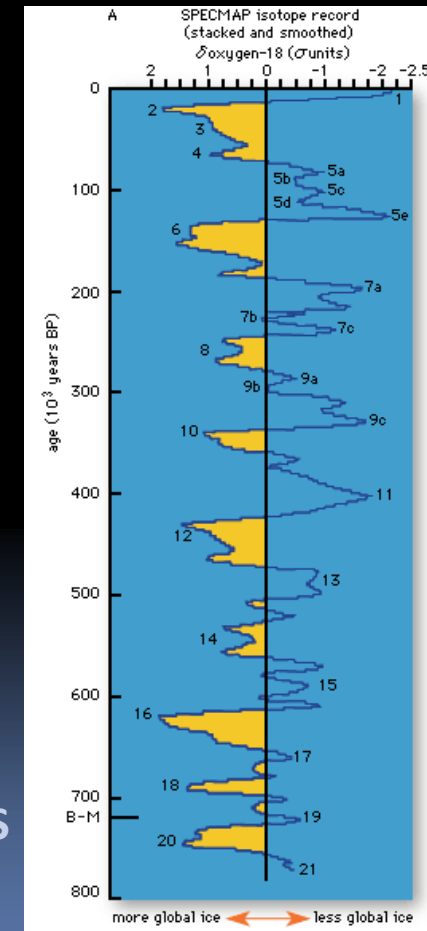


La **STRATIGRAFIA ISOTOPICA (OIS)** è la suddivisione del tempo geologico in base ad una successione di eventi isotopici.



Le variazioni del $\delta^{18}\text{O}$ fra glaciale ed interglaciale sono nell'ordine del %

Lo Stack storico SPECMAP, (anni '80) rappresenta un esempio "pioneristico" di OIS



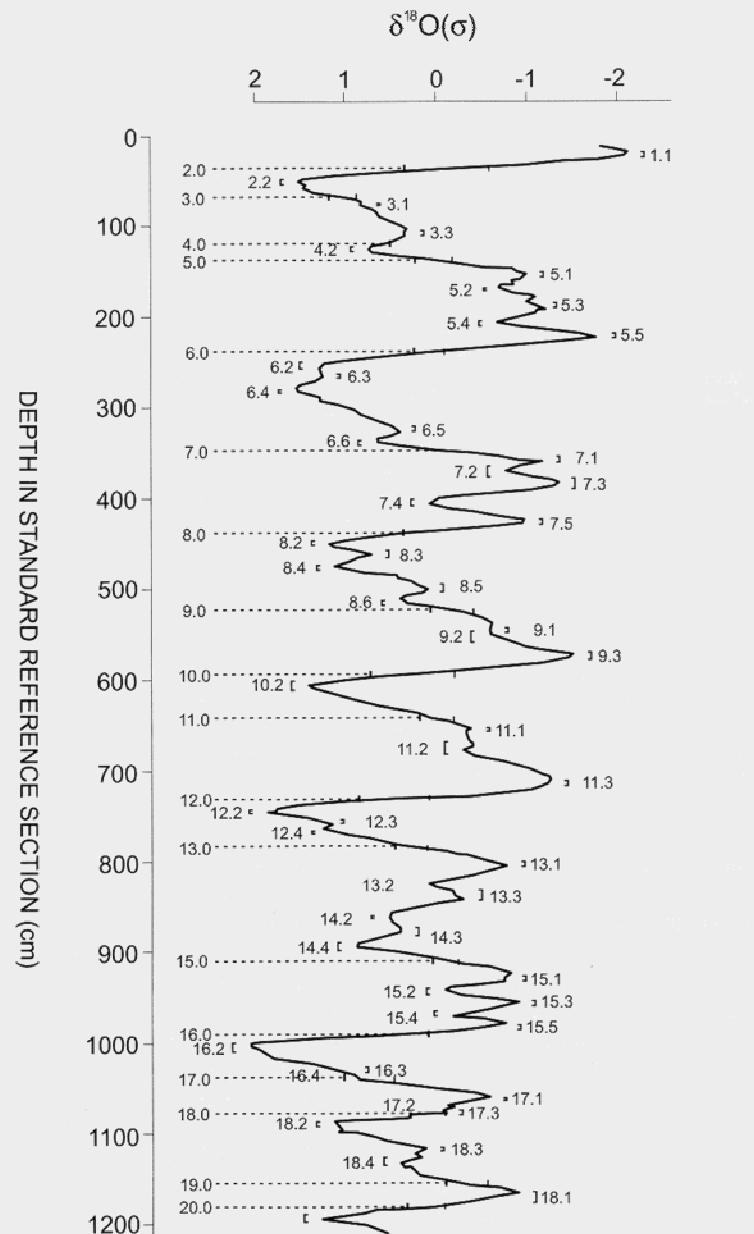


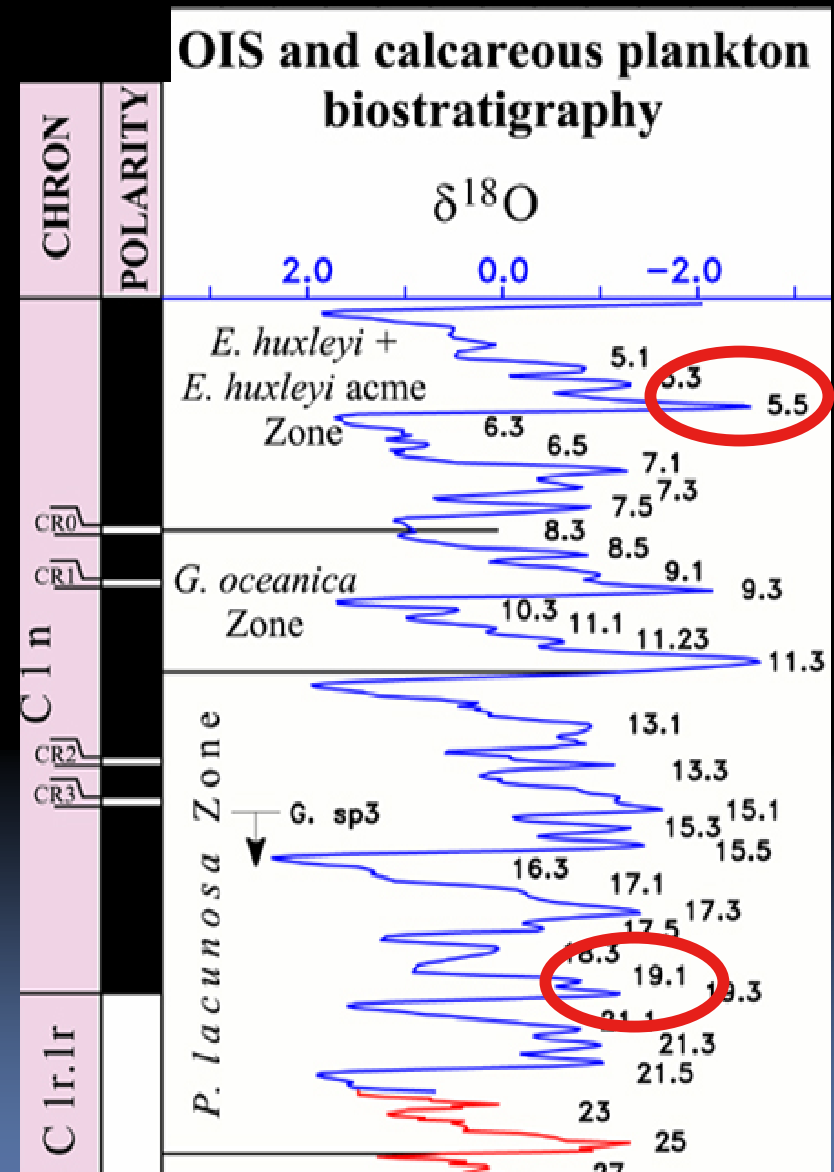
FIGURE 6.11 A composite oxygen isotope record for the Brunhes chron, derived by correlating the common features in 11 planktonic and 2 benthic foraminifera records from different oceanic regions. Each record was normalized before they were combined, so the composite record is scaled in terms of standard deviation units. Isotope stage boundaries are shown (Prell et al., 1986).

UNA NUOVA SCALA DEL TEMPO GEOLOGICO

Vincoli cronologici “tradizionali”:

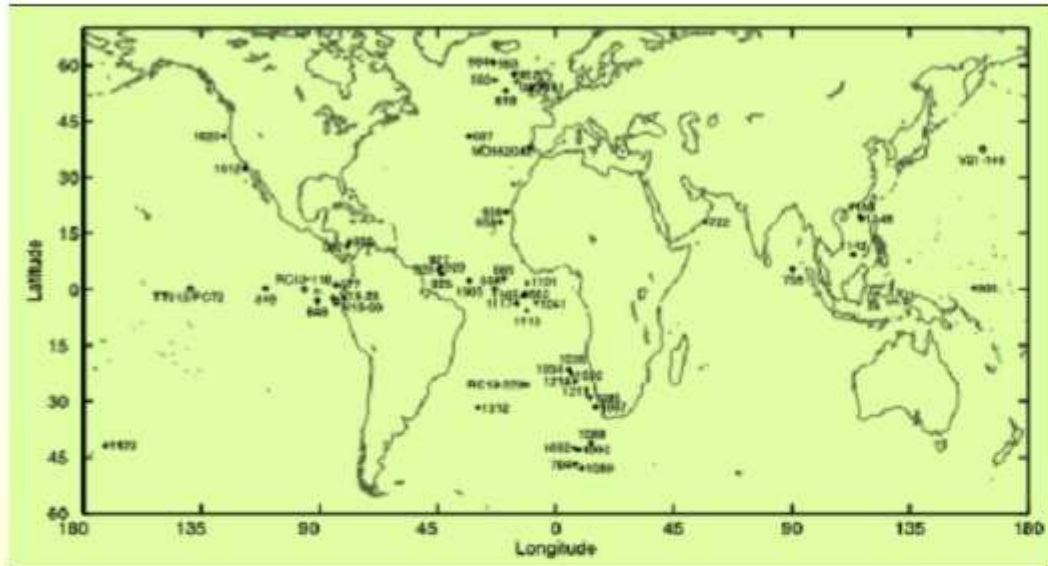
- 1) bioeventi
- 2) paleomagnetismo
- 3) Metodi radiometrici

Usando questi pochi vincoli, si è interpolata l'età dei MIS per **costruire una scala di riferimento del Tempo Geologico**

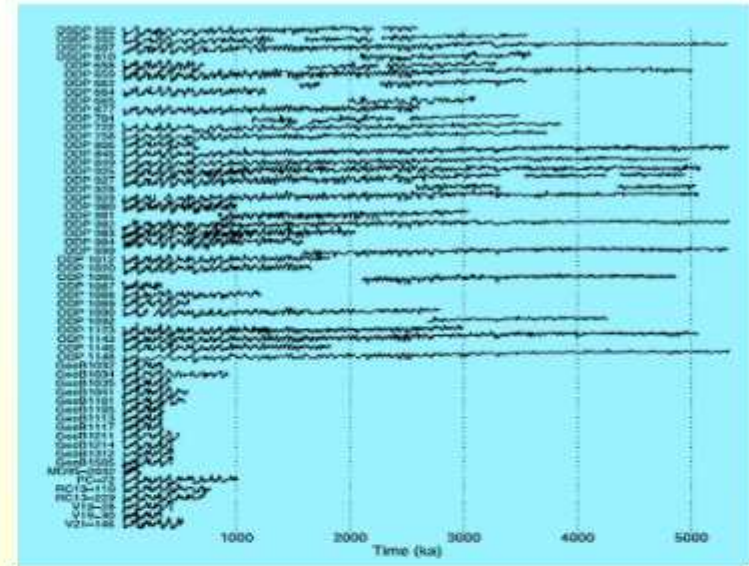


CREAZIONE DI UNO STACK ISOTOPICO

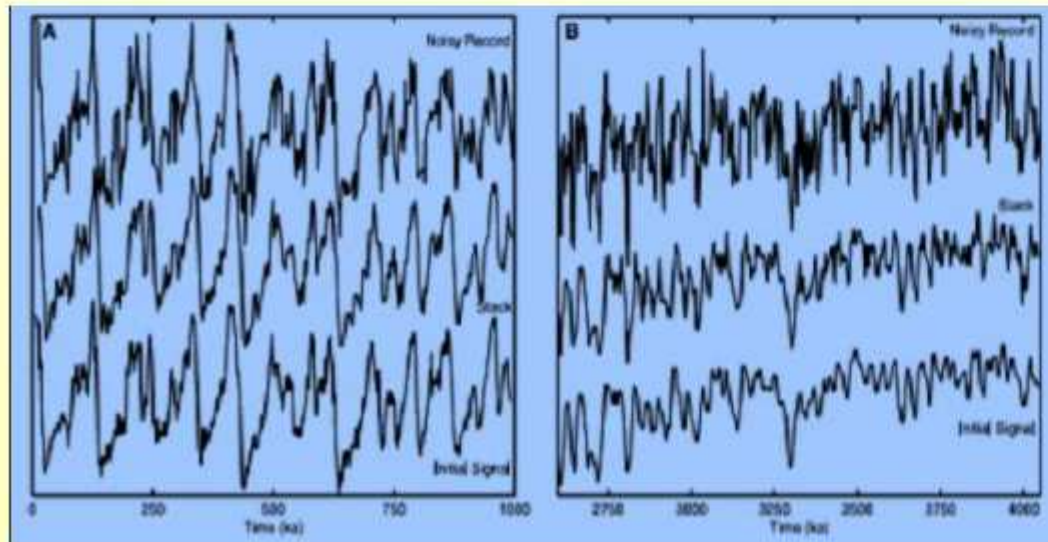
Raccolta di record



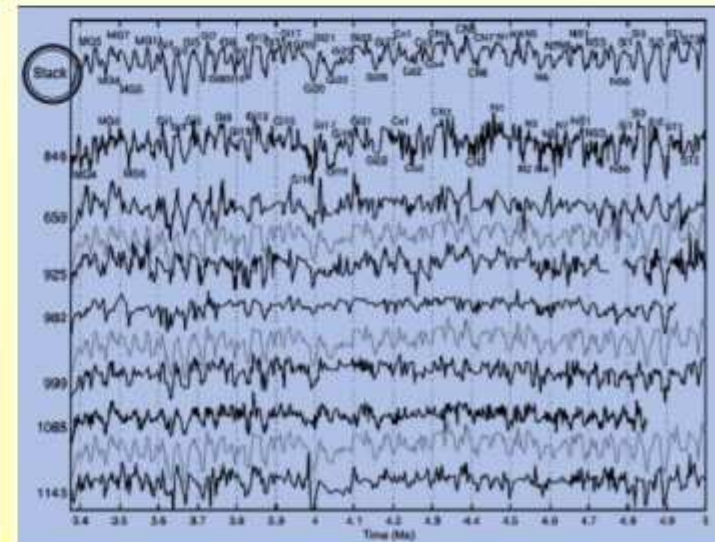
Overlapping dei record

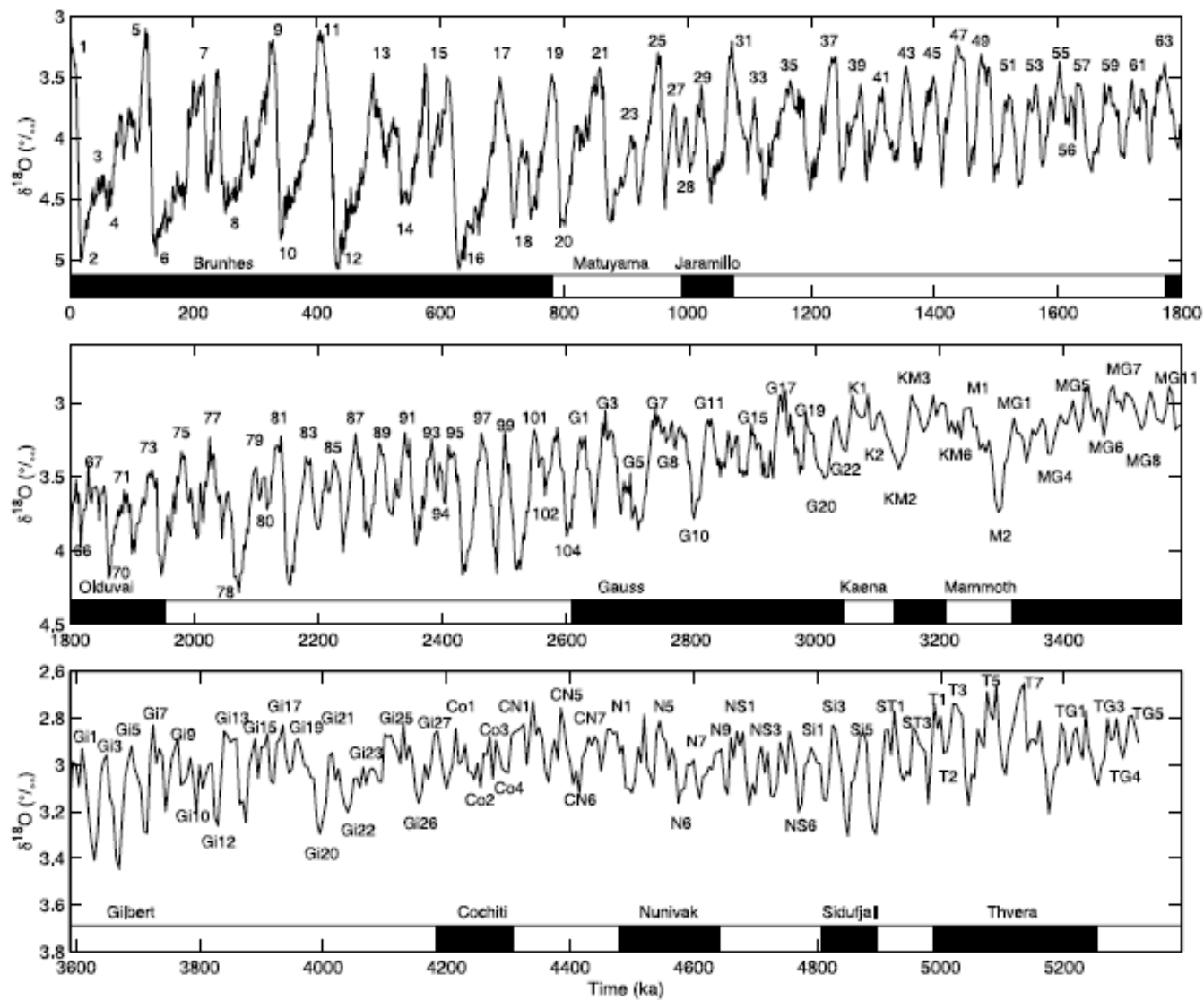


Testing dei record

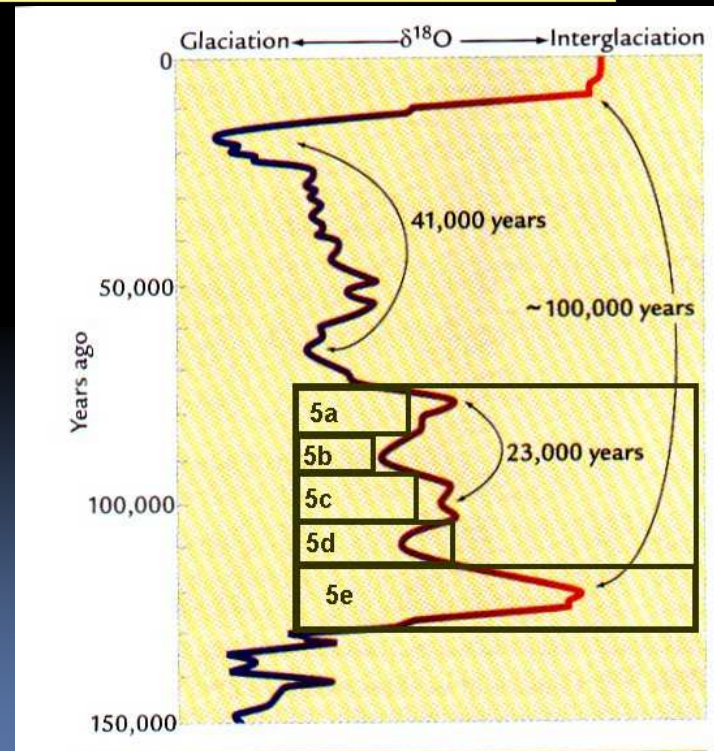
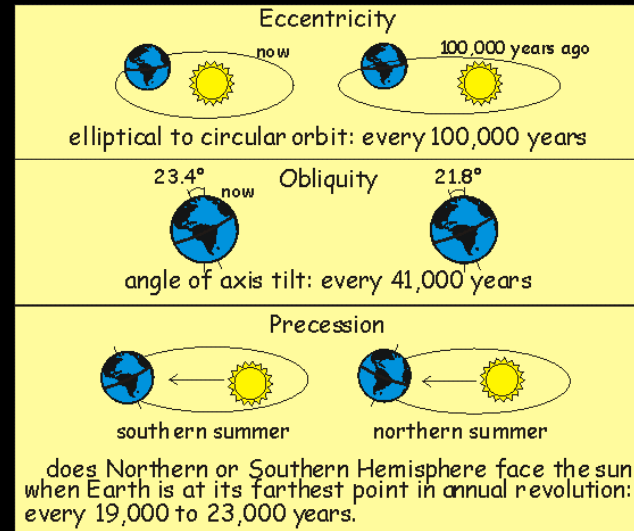
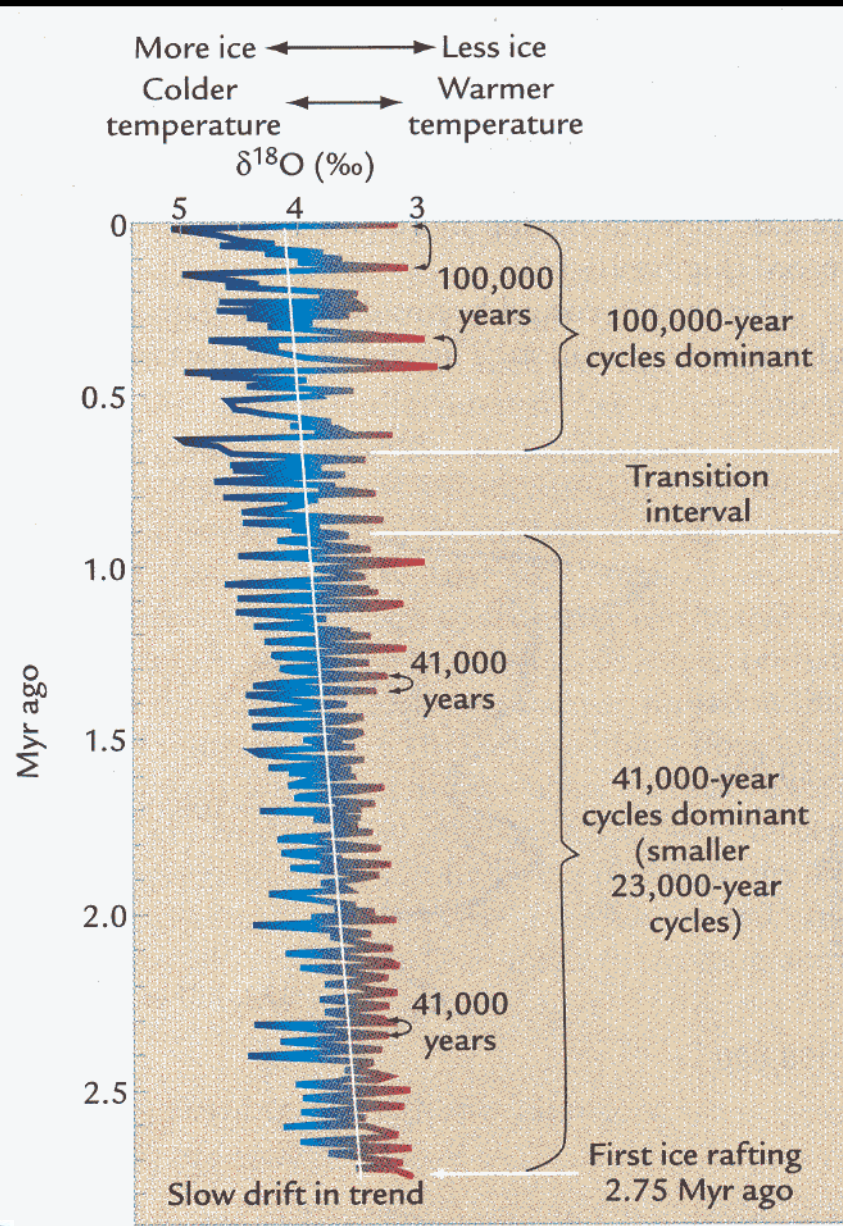


Risultato



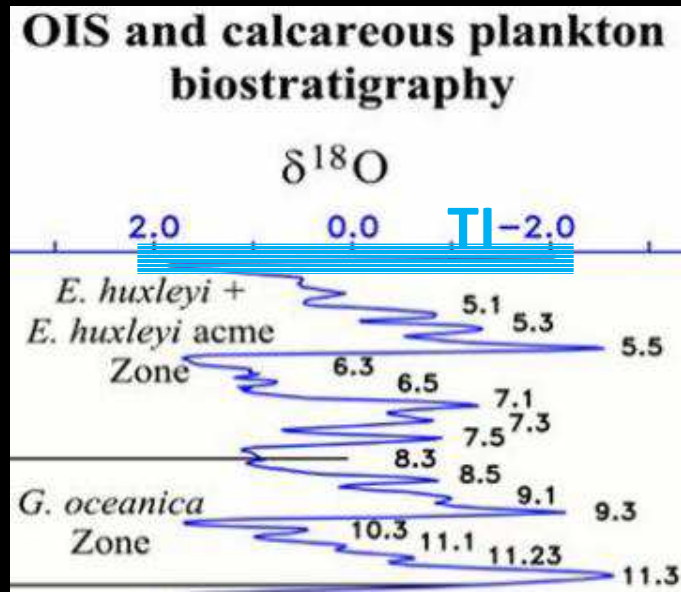


Lisiecki and Raymo, 2005



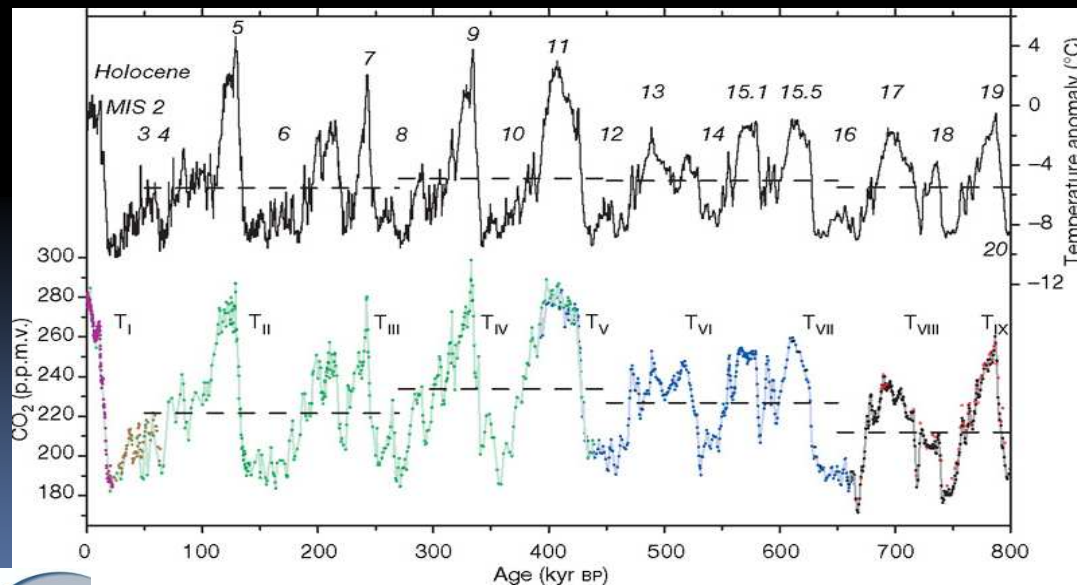
LE “TERMINAZIONI GLACIALI”

❖ Stratigrafia isotopica



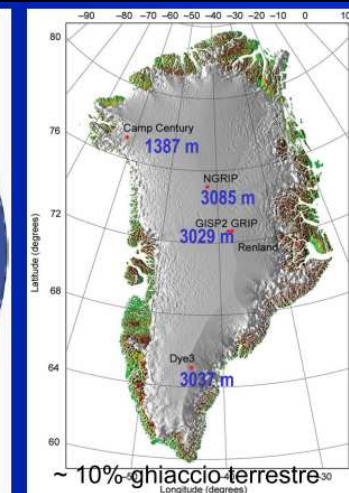
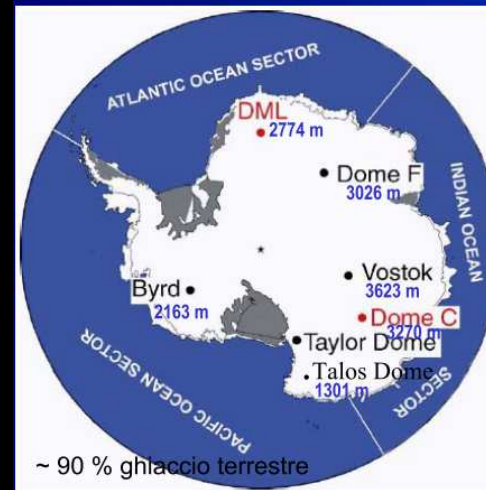
Questo pattern delle curve isotopiche venne messo in evidenza nel 1970 da Broecker e Van Donk, che denominarono “**TERMINAZIONE**” la transizione, se molto rapida, dalle condizioni di massimo glaciale a quelle interglaciali.

Si riconoscono 5 “vere” terminazioni, riferite agli ultimi cicli climatici (ca. 400 ky) che durano fra ca 80 e 120 ky ciascuno.



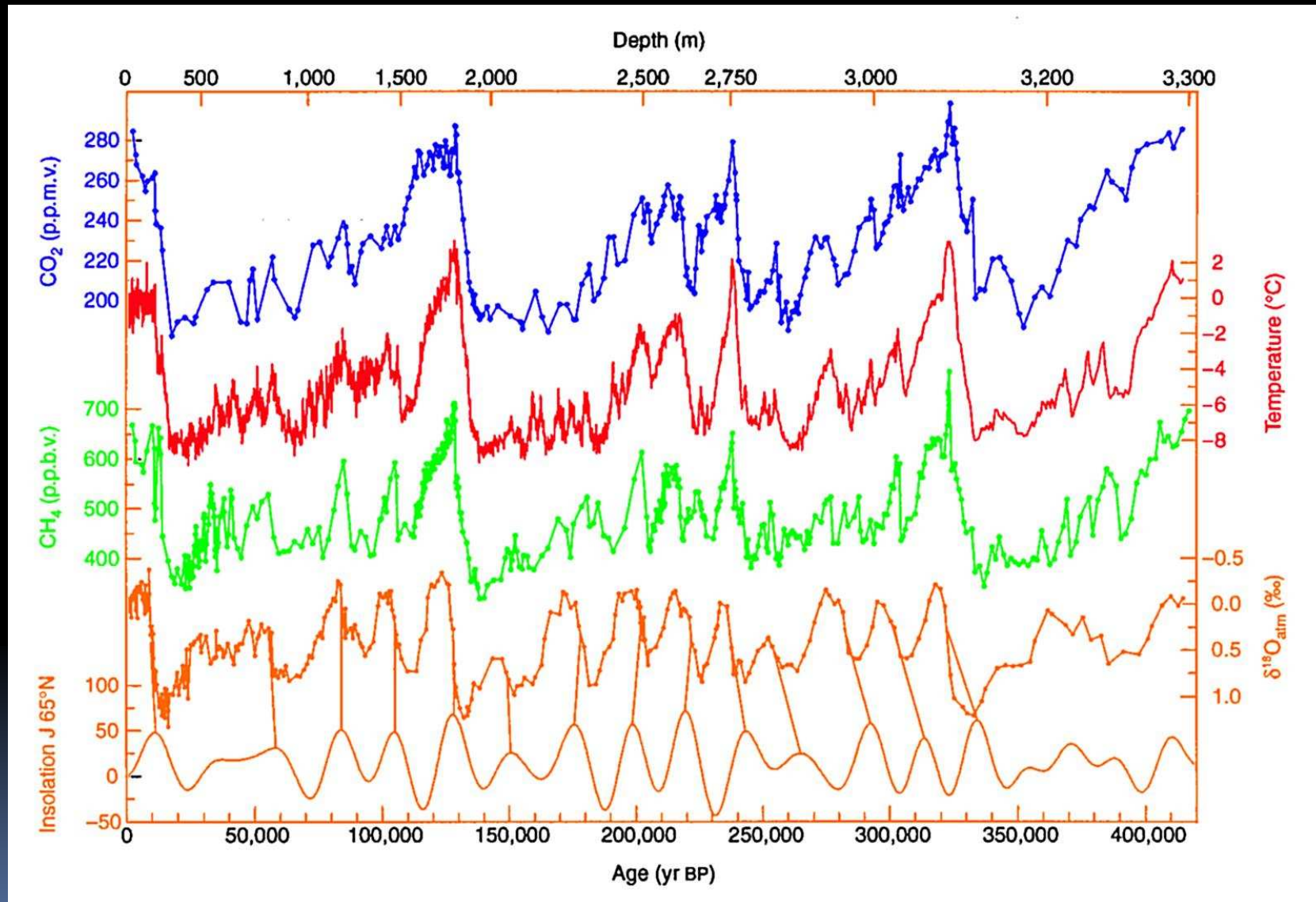
N.B: NON TUTTE le deglaciamenti sono Terminazioni!

Ice records



Vostok - Antarctica

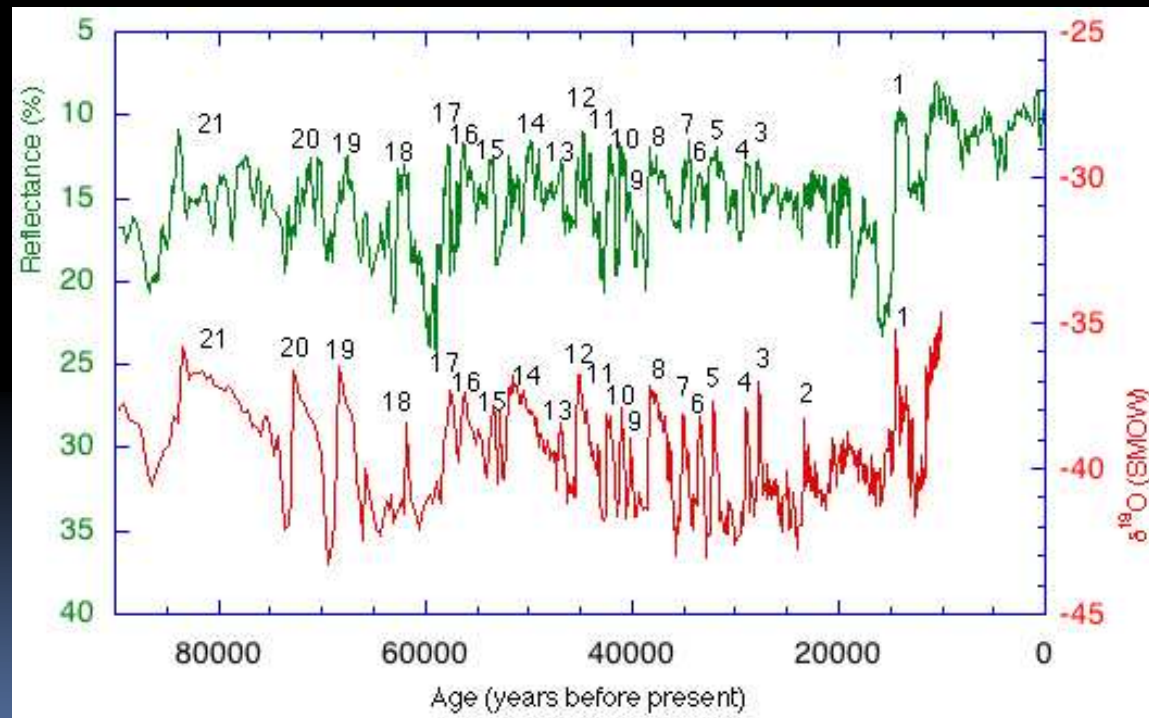
❖ Stratigrafia isotopica

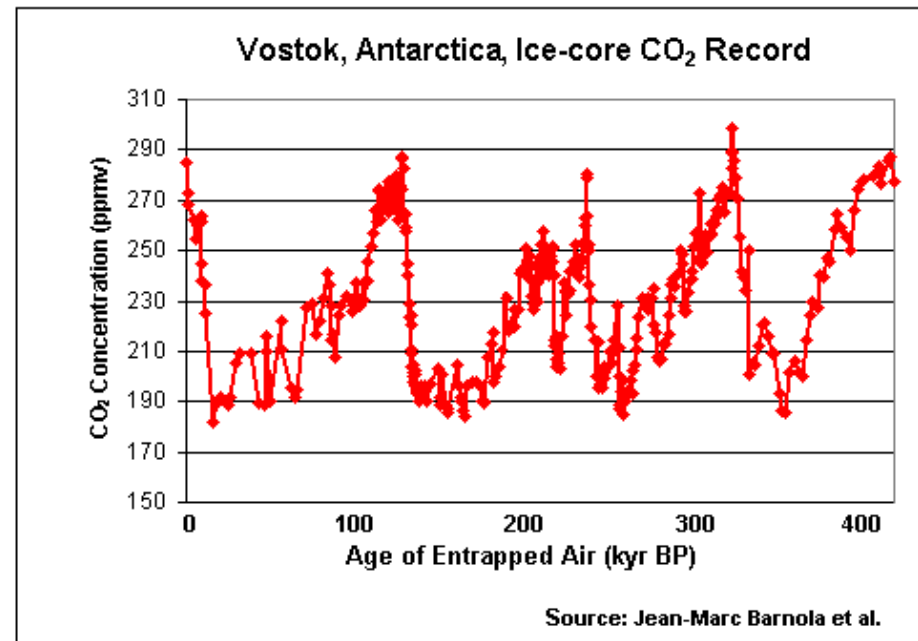
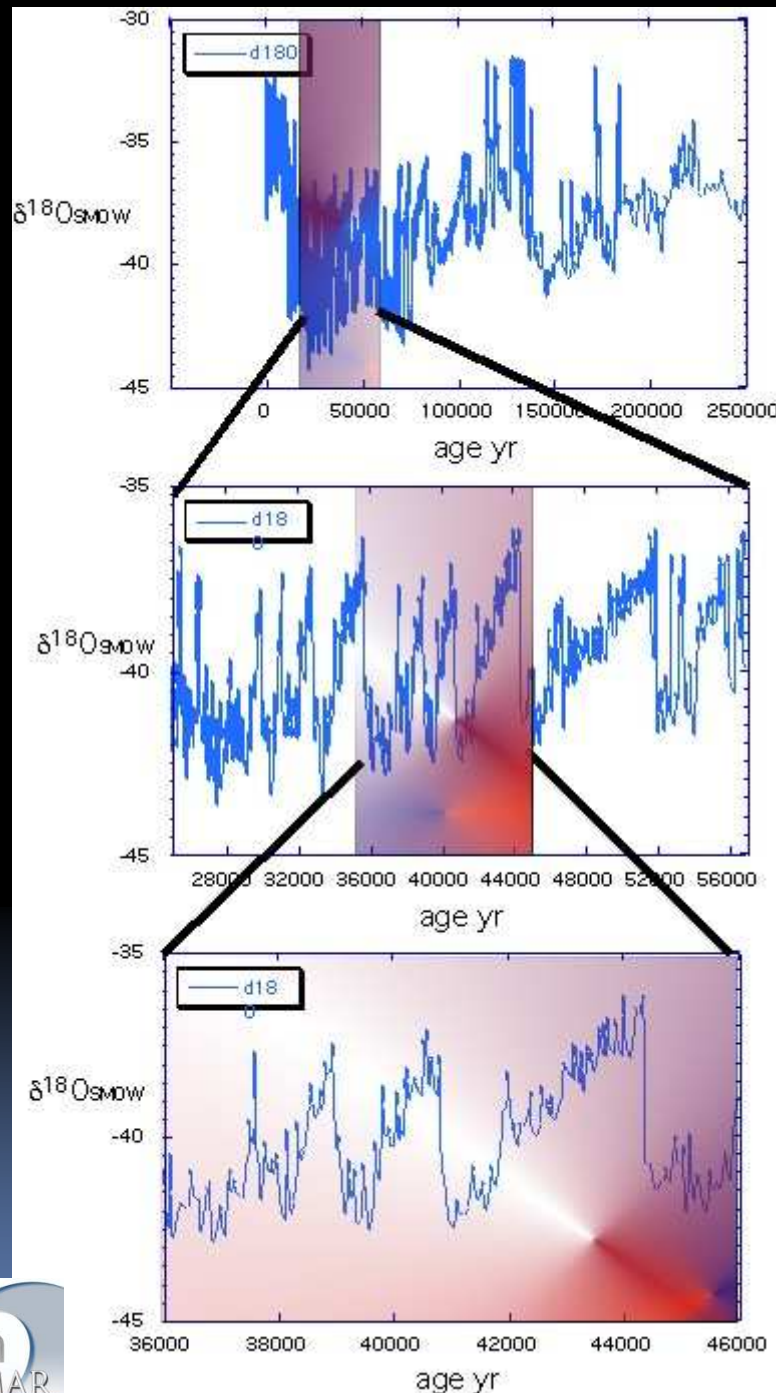


Oscillazioni climatiche a “breve termine” : ❖ Stratigrafia isotopica Dansgaard-Oeschger events

Sovrapposti alla ciclicità glaciale/interglaciale ci sono stati eventi rapidi e di breve durata (scala millenaria). Tra 110,000 e 23,000 anni fa sono stati identificati nell’Emisfero Nord **23 eventi** caratterizzati da riscaldamento rapido e graduale raffreddamento.

Il processo non è ancora ben chiaro così come non è chiaro il sincronismo/diacronismo con l’Emisfero Sud



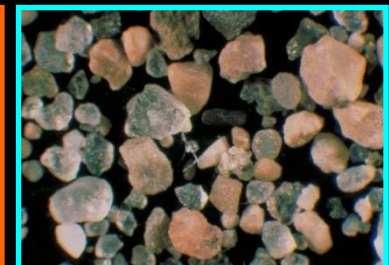
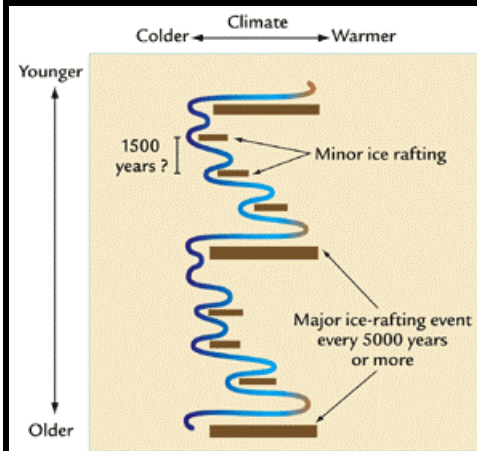
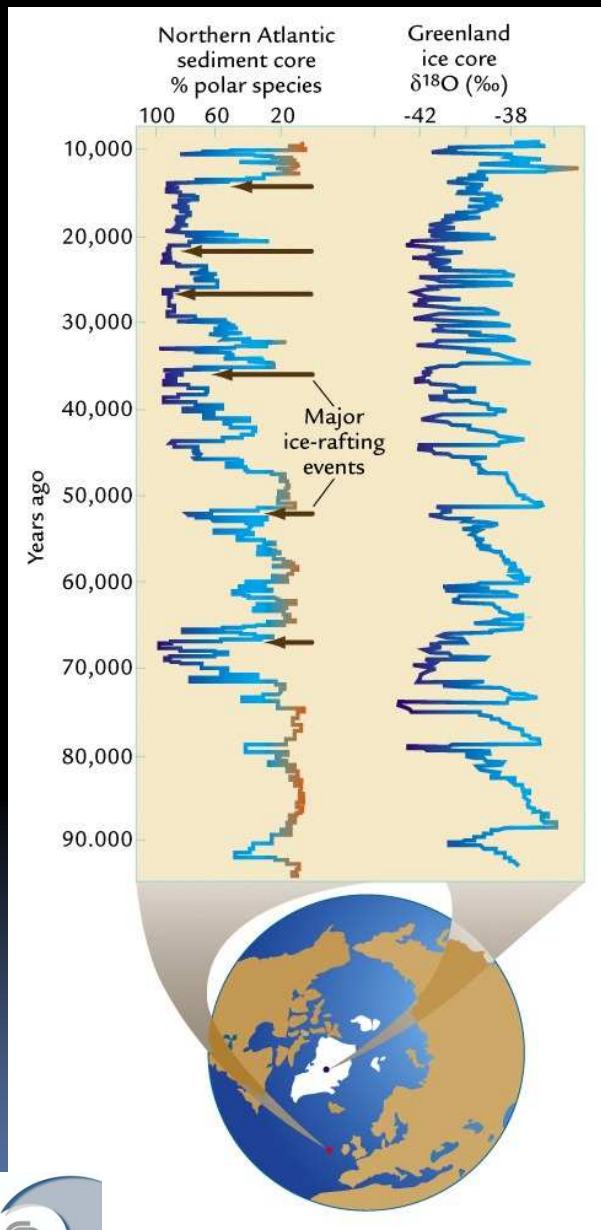


Questi eventi sono caratterizzati da riscaldamento rapido e graduale raffreddamento.

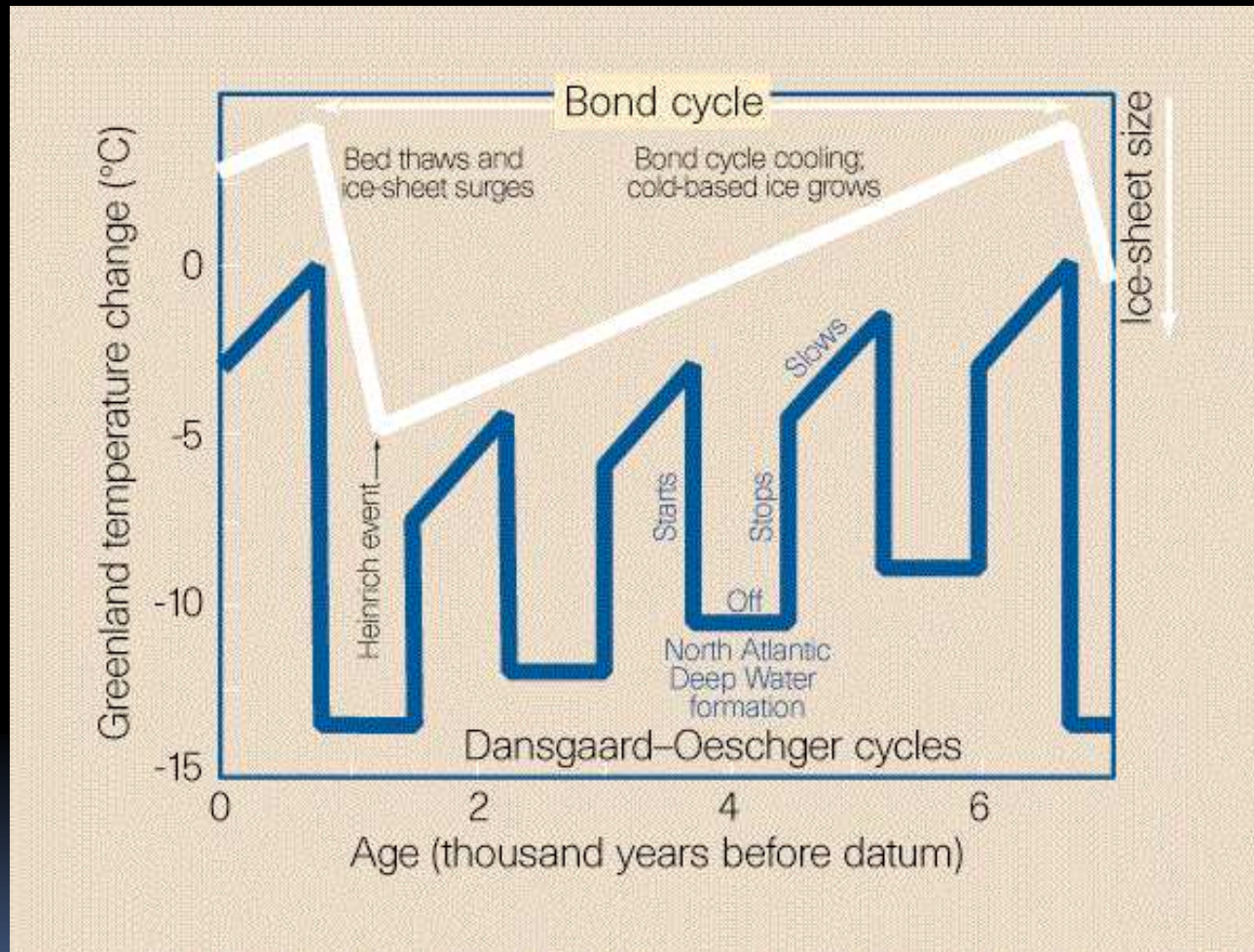
Il processo non è ancora ben chiaro così come non è chiaro il sincronismo/diacronismo con l'Emisfero Sud

Eventi rapidi (scala decennale e millenaria): Heinrich events

❖ Stratigrafia isotopica

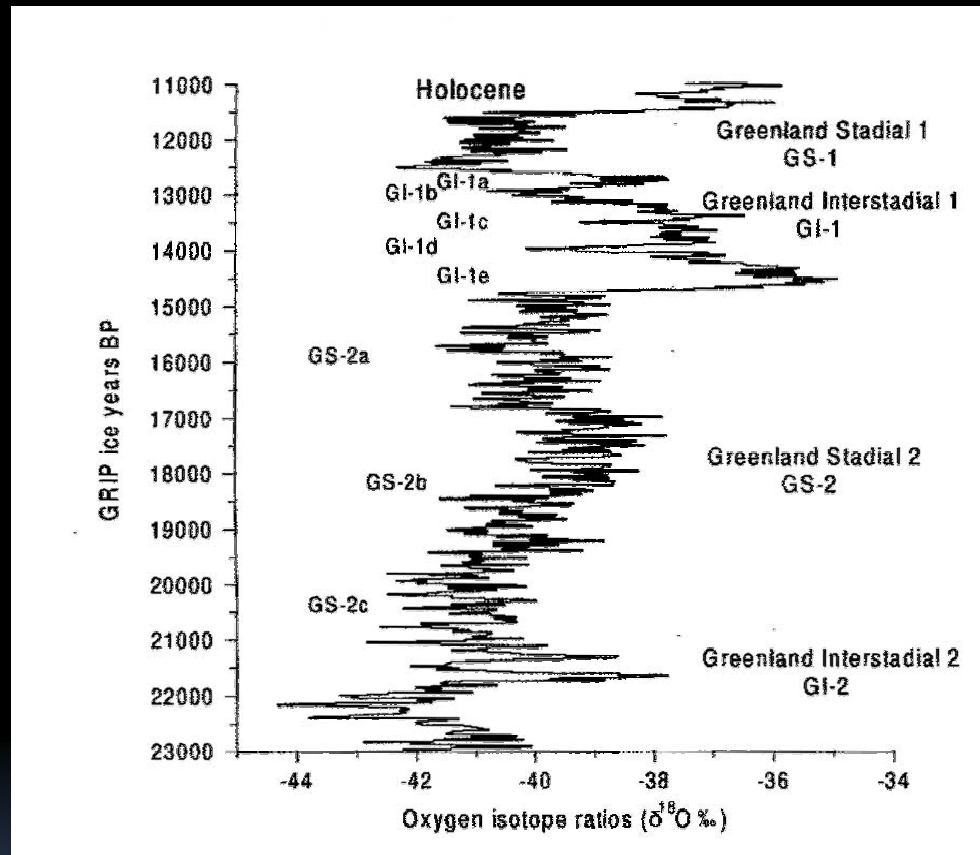


eventi attribuiti al rilascio di materiale da parte di icebergs che dalla calotta glaciale sono scesi alle medie latitudini. Questi eventi sono caratterizzati da riscaldamento rapido e graduale raffreddamento



EVENT STRATIGRAPHY

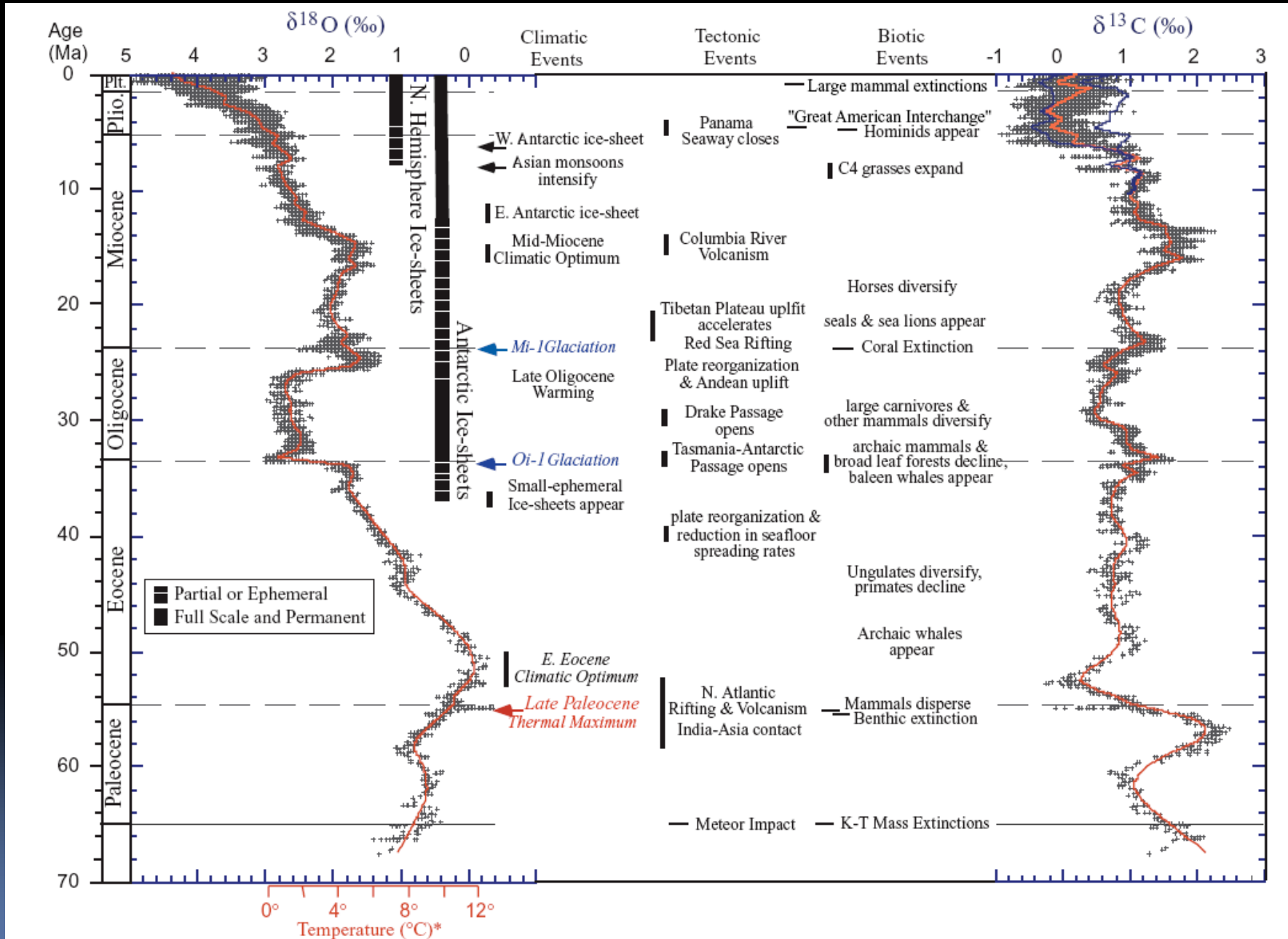
GRIP Greenland ice-core record
3053.44 metri



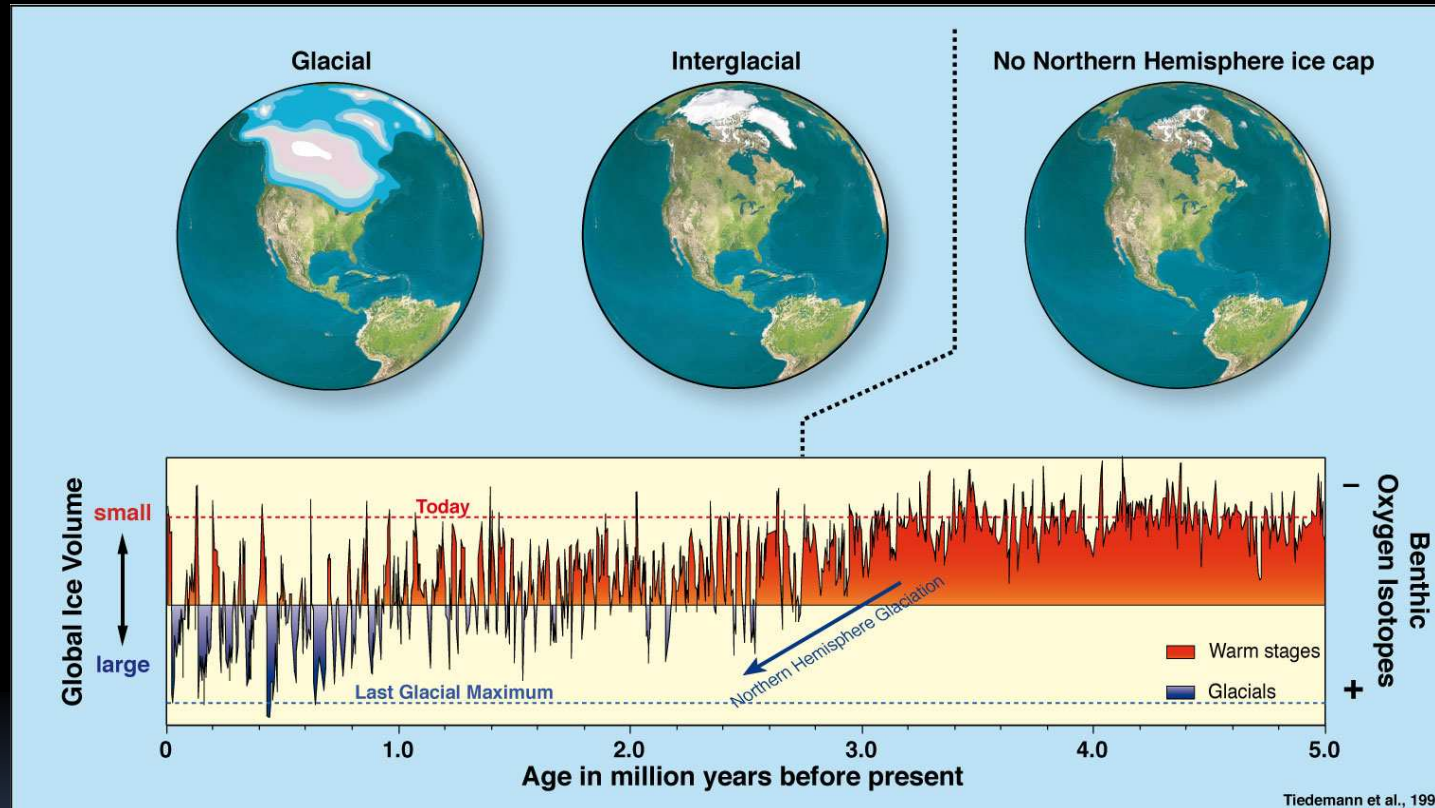
| Events | Episodes | Ice-core depth (m) for the onset | Ice-core age (yrs) for the onset |
|----------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Holocene epoch | | 1623.6 | 11,500 |
| GS-1 | | 1661.5 | 12,650 |
| | GI-1a | 1671.7 | 12,900 |
| | GI-1b | 1680.5 | 13,150 |
| | GI-1c | 1713.7 | 13,900 |
| | GI-1d | 1719.2 | 14,050 |
| GI-1 | GI-1e | 1753.4 | 14,700 |
| | GS-2a | 1823.7 | 16,900 |
| | GS-2b | 1901.3 | 19,500 |
| GS-2 | GS-2c | 1939.1 | 21,200 |
| GI-2 | | 1953.6 | 21,800 |

Bijork et al., 1978

The $\delta^{18}\text{O}$ record (‰ SMOW) from the GRIP deep ice-core (Johnsen et al., 1992a; Dansgaard et al., 1993) between 11.0 and 23.0 k GRIP yr BP. Johnsen et al.'s (1992b) division of the isotope stratigraphy into interstadials (and subinterstadials) has been extended by defining intervening stadials (and substadials).

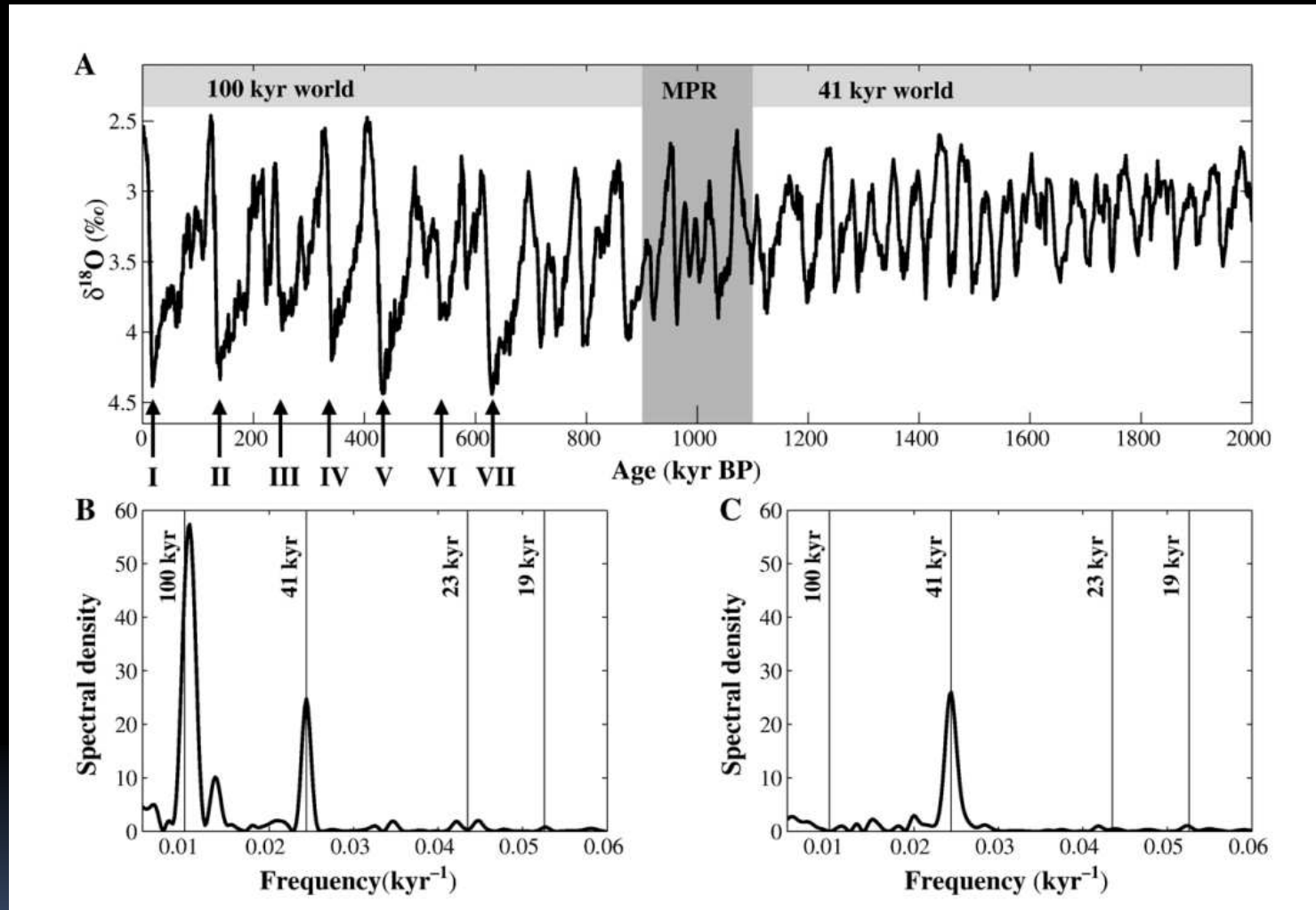


3–2.5 milioni di anni fa
sviluppo di una calotta glaciale permanente nell'Emisfero Nord.



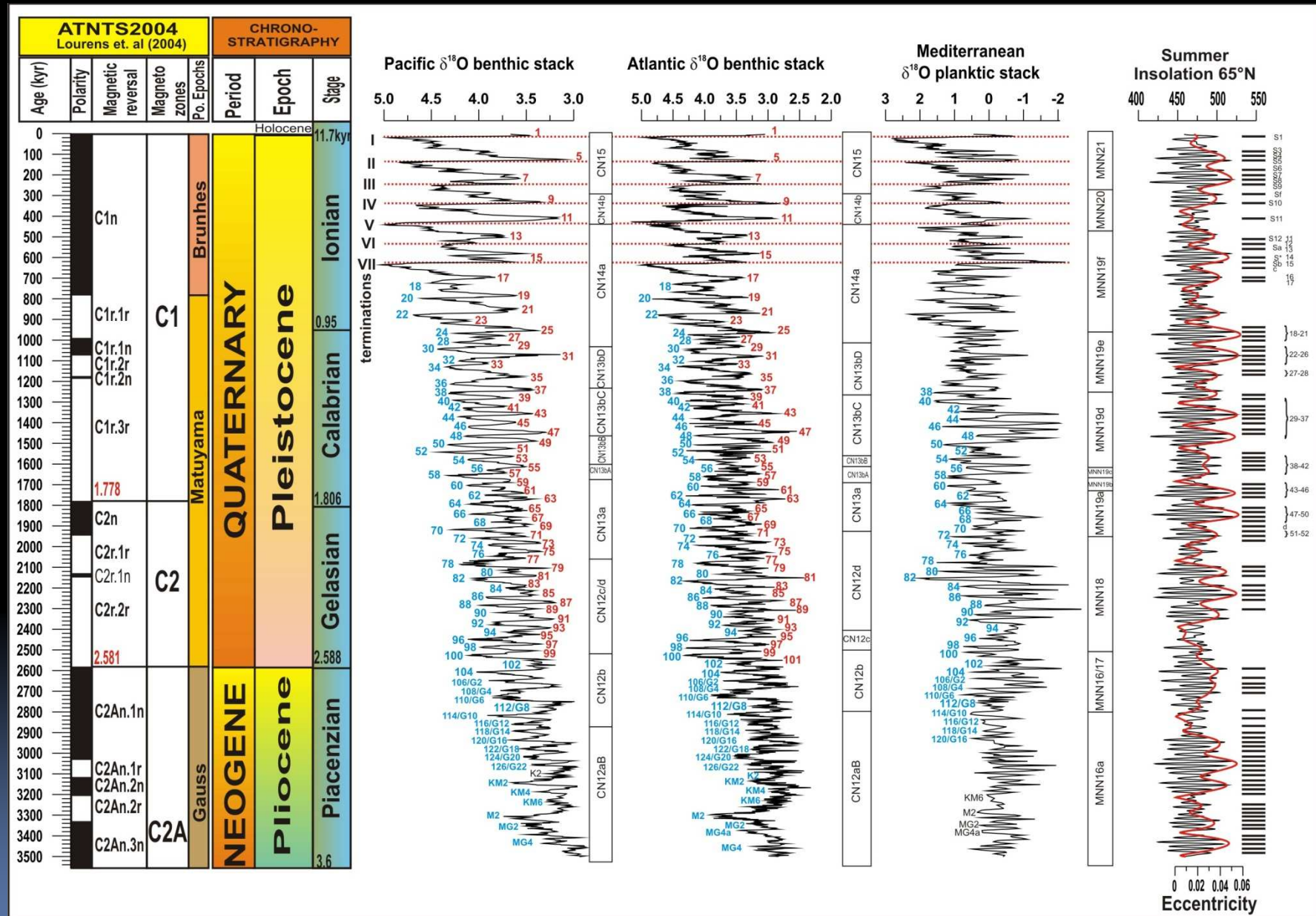
Fra 3.2 e ca. 1 Ma, nel $\delta^{18}\text{O}$ si osserva un appesantimento fortissimo e progressivo. Si sono espansi i ghiacciai, o è diminuita in modo drammatico la T delle acque di fondo degli oceani?

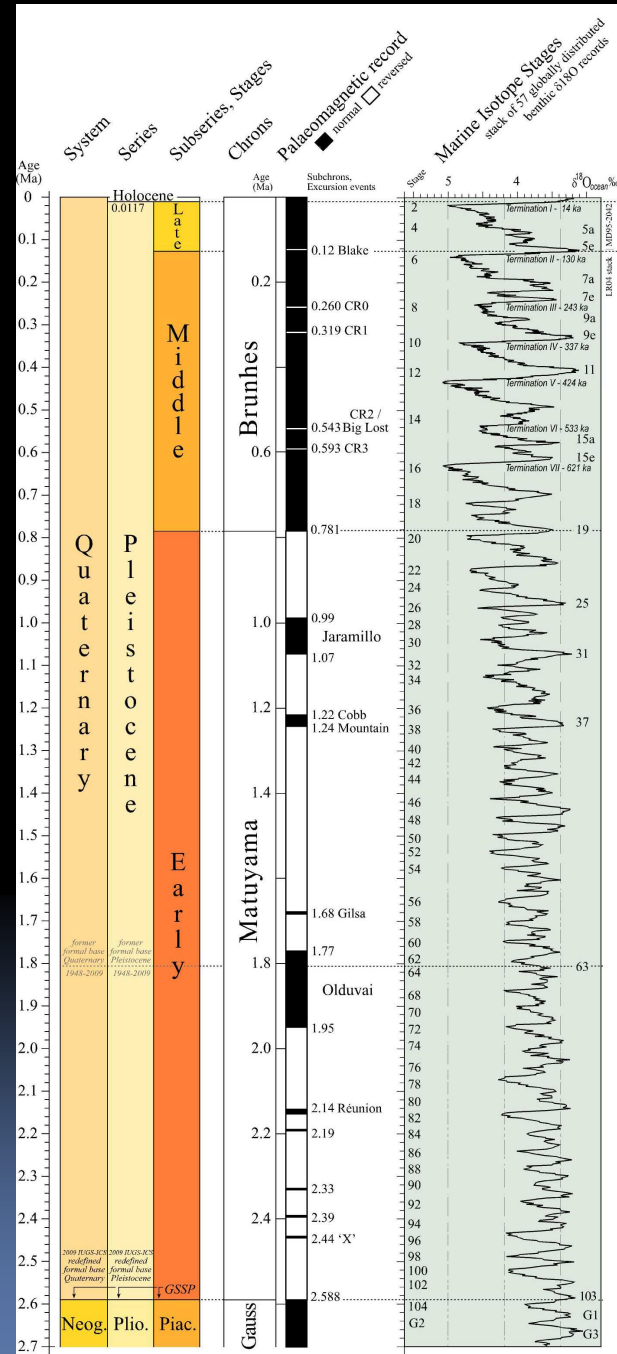
MID-PLEISTOCENE REVOLUTION



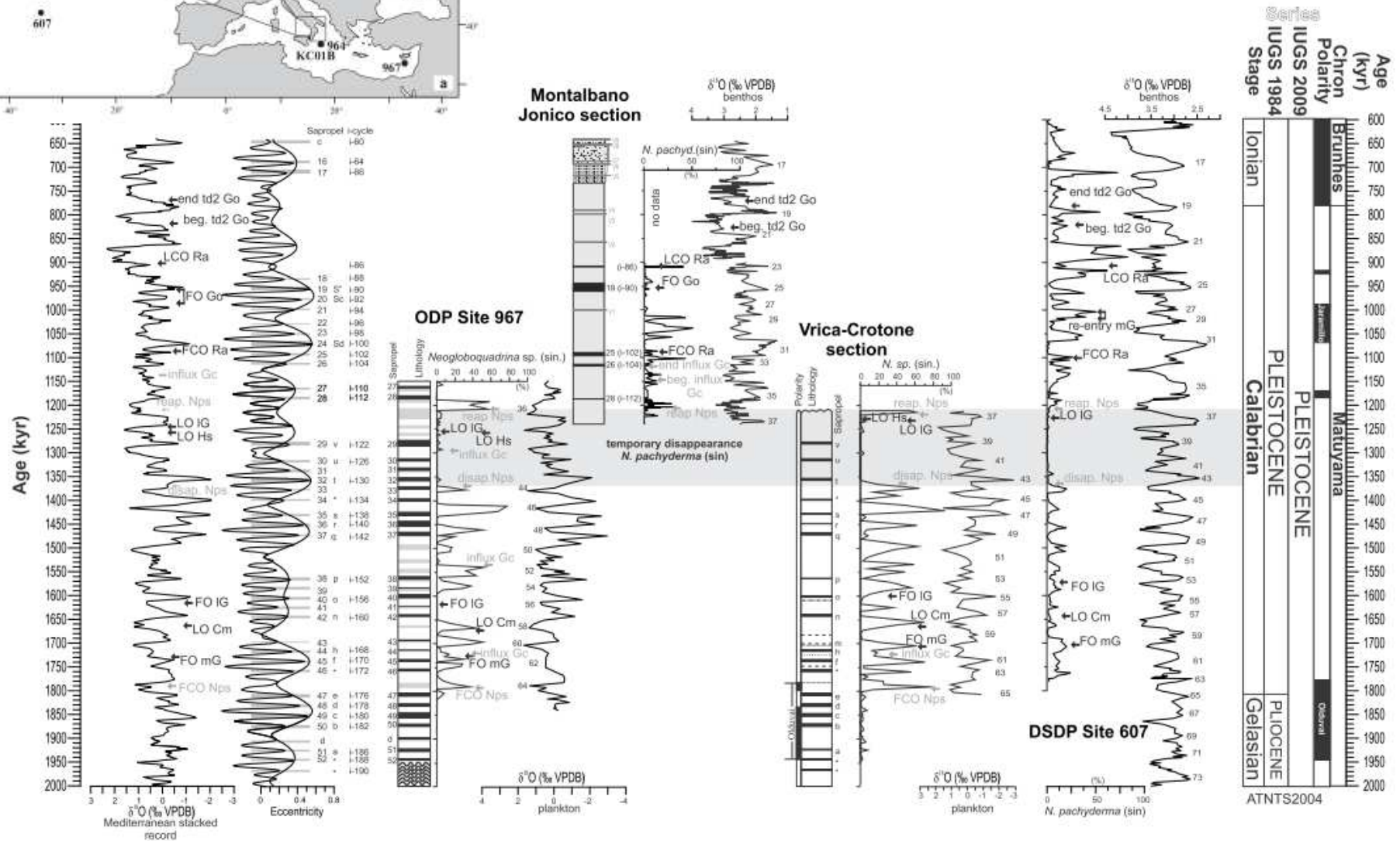
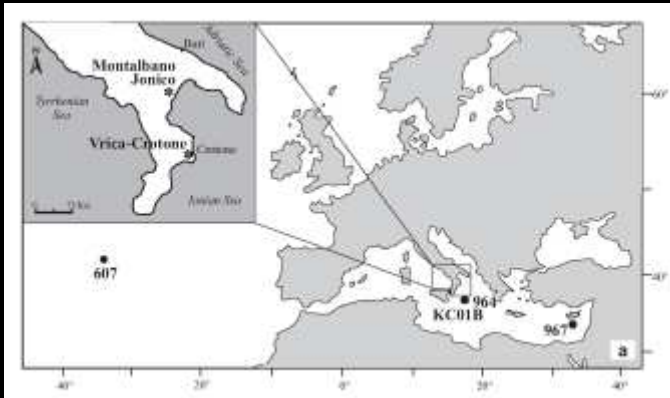
- ✓ decrease in SST in the North Atlantic and tropical-ocean upwelling regions
- ✓ increase of monsoonal intensity
- ✓ increasing Southern Ocean variability -> warmer interglacials and the loss of permanent subpolar sea-ice cover

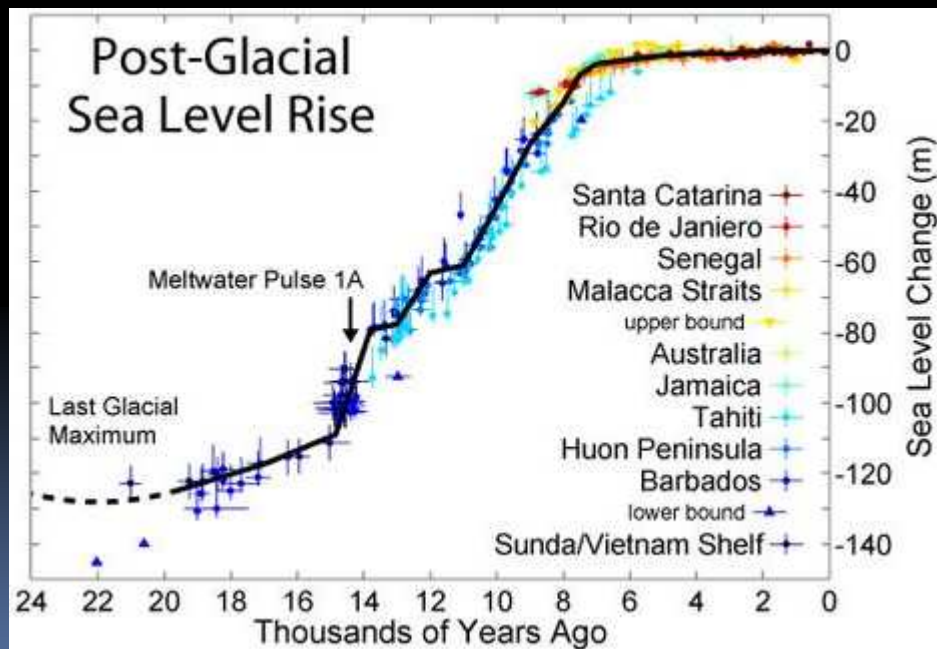
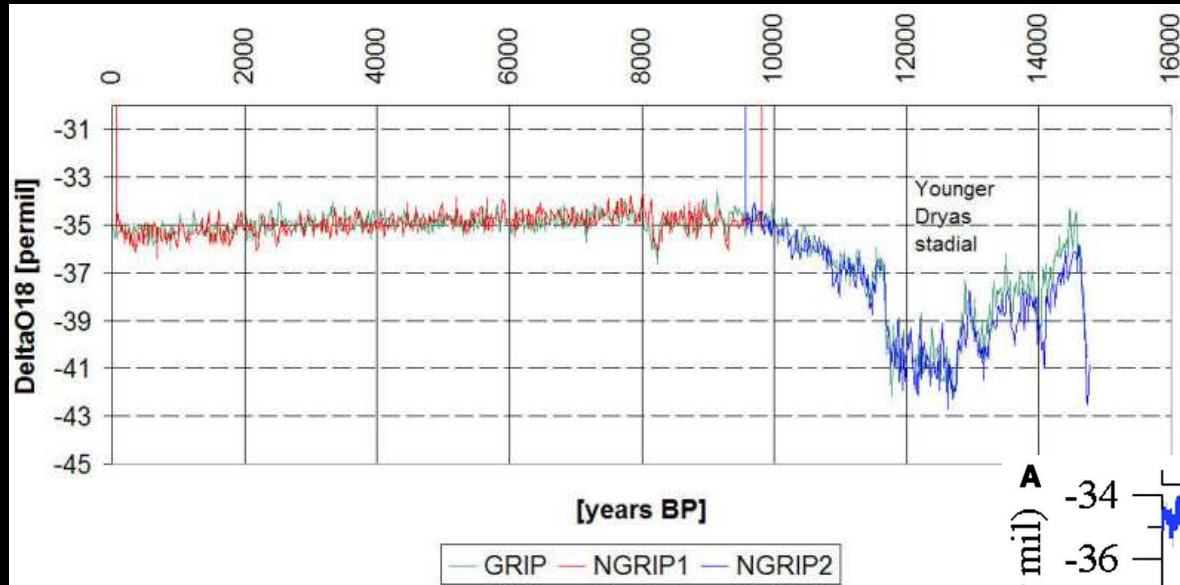
Isotopic Stratigraphy-Mediterranean, Atlantic and Pacific correlation



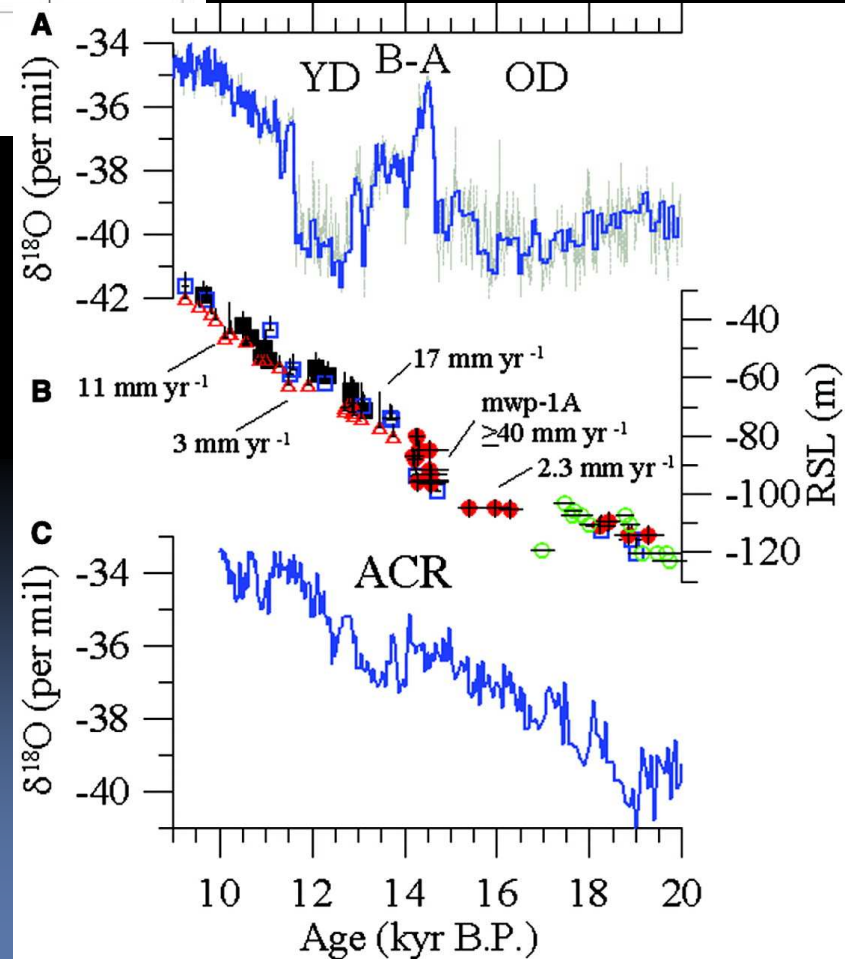


Vrica-Crotone and Montalbano Jonico sections: A potential unit-stratotype of the Calabrian Stage

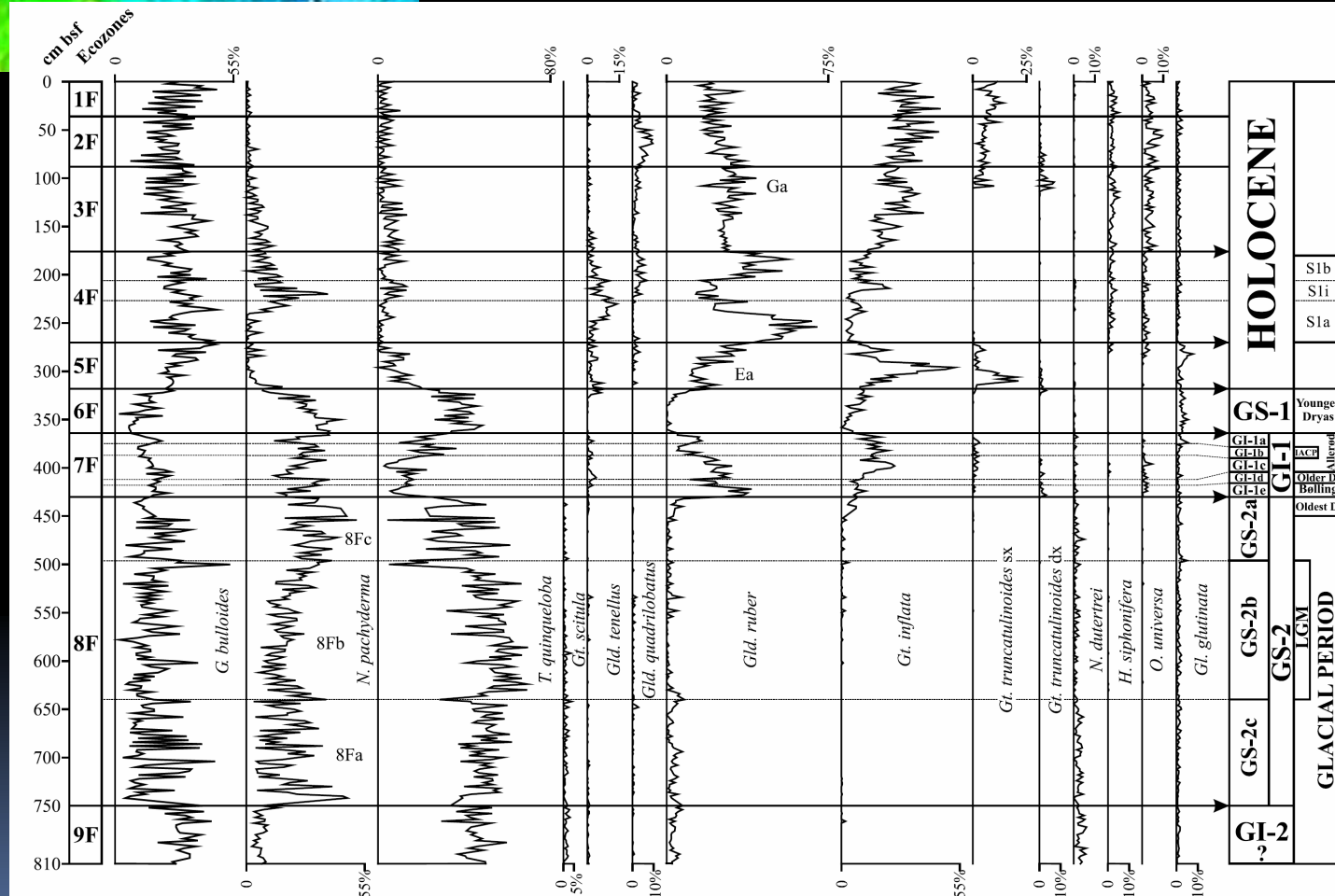
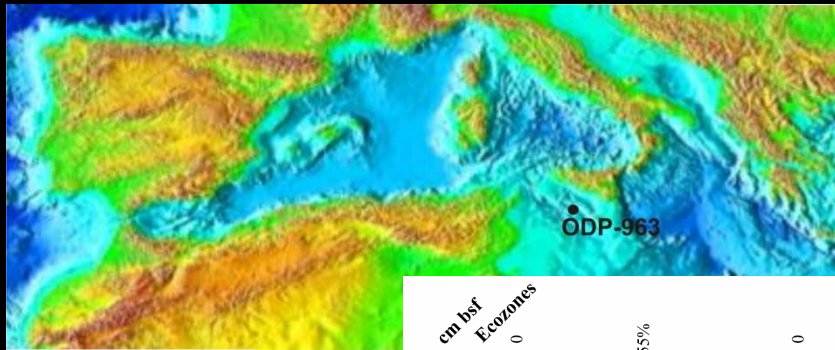




A J Weaver et al. Science 2003;299:1709-1713



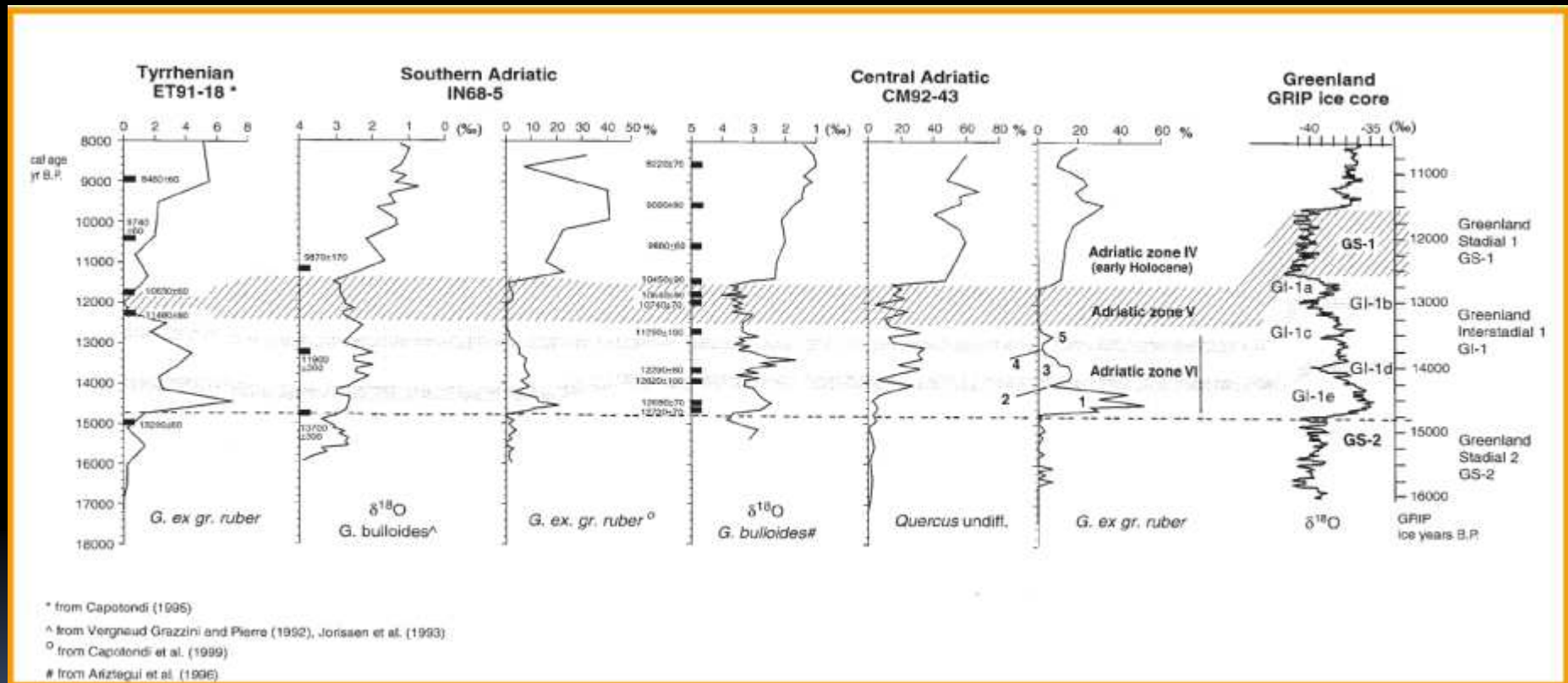
Mediterranean Planktonic foraminiferal patterns for the last 23kyr



Sprovieri et al. 2003

Fig. 3. Down-core fluctuations of selected planktic foraminifera. They are correlated on the right to the GRIP event stratigraphy. Mangerud et al. (1974) intervals are also included. Solid lines indicate ecozone boundaries. Dotted lines indicate sub-ecozone boundaries. Shorter climatic events (Ea and Ga) are reported in the *Globigerinoides ruber* plot.

Confronto tra ecozone del Mediterraneo e GRIP ice core

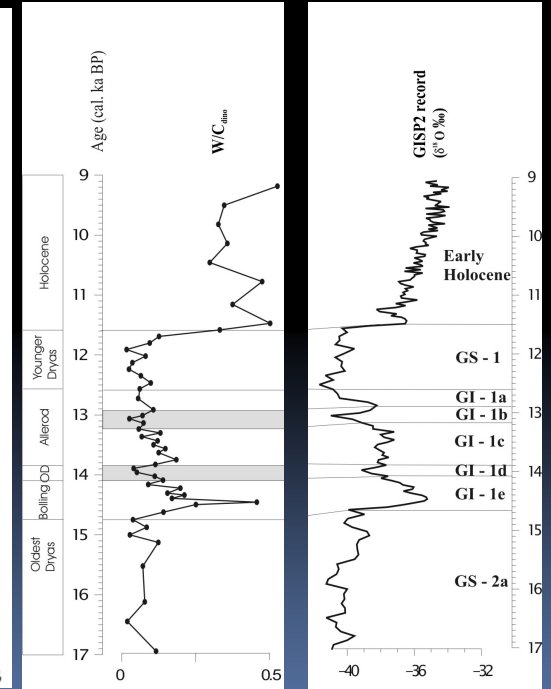
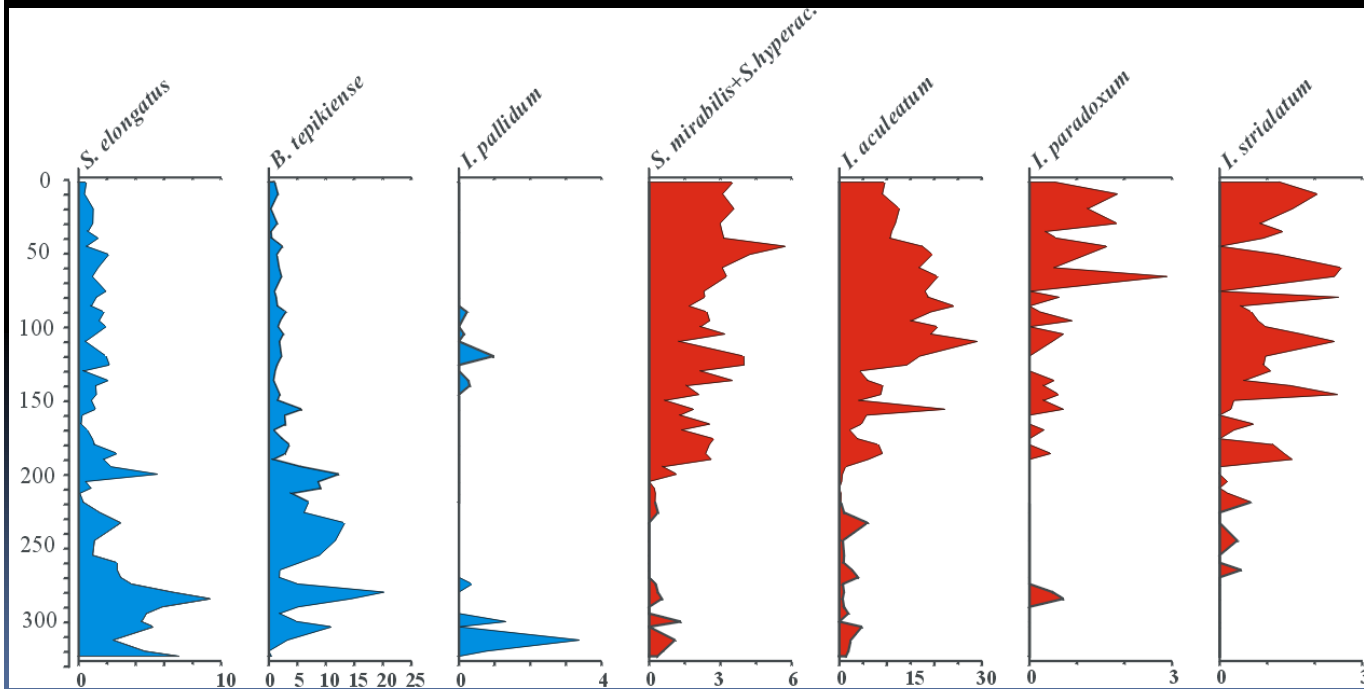
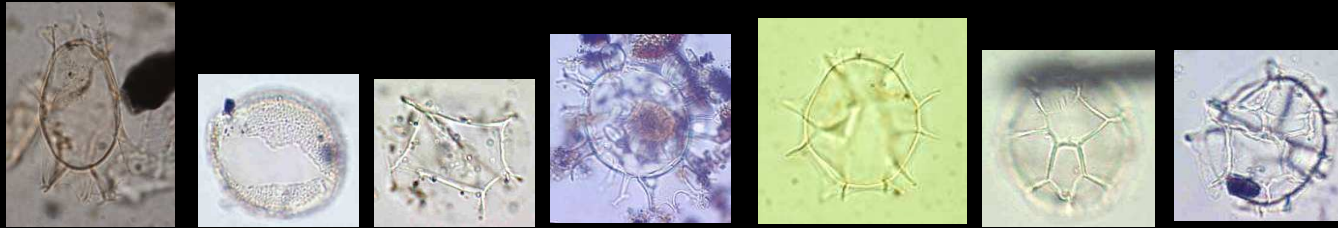


from Asioli et al 1999 (J. Quat Sci., 14, 4: 373-381) and 2001 (Quat. Sci. Rev., 20, 1201-1221)

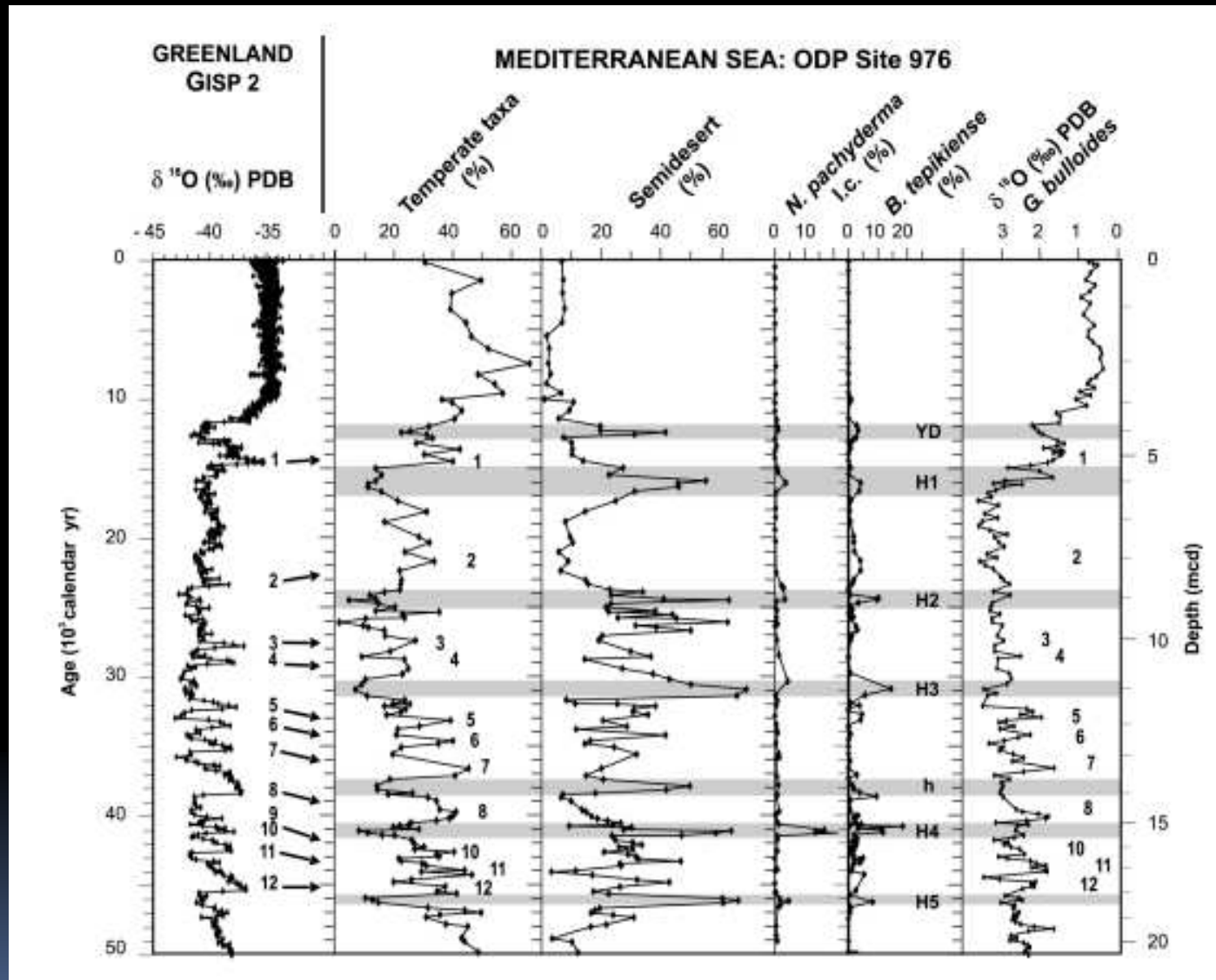
Ricostruzione paleoclimatica in Adriatico

L'ultimo periodo deglaciale

caldo/freddo=
oscillazioni climatiche



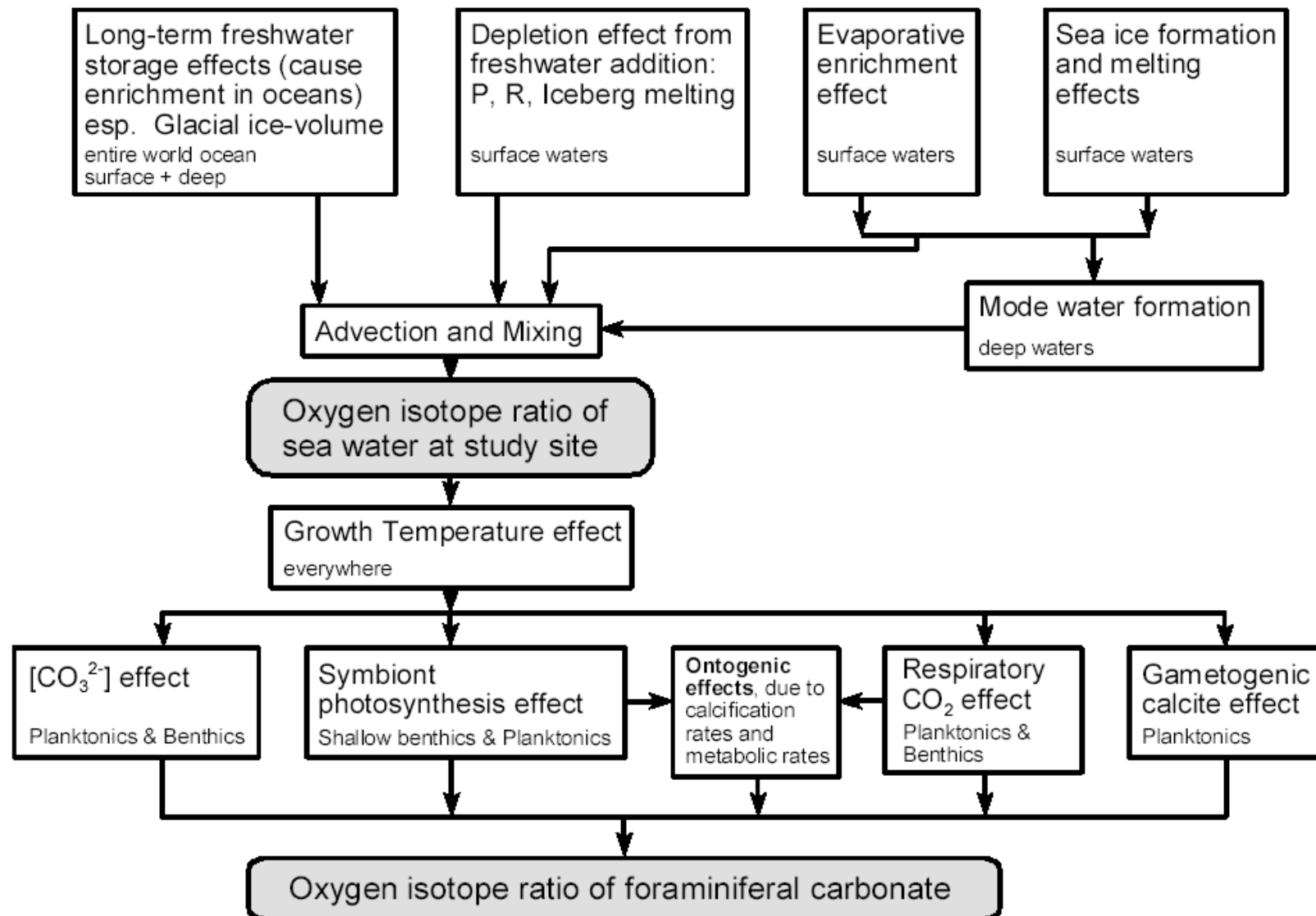
Sangiorgi et al., 2003



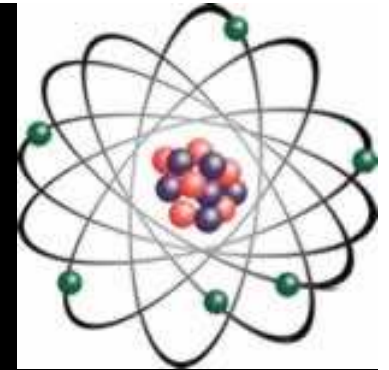
Nebout et al.
2002 Geology

Comparison between GISP2 (Greenland Ice Sheet Project 2) record and paleoenvironmental reconstructions from Ocean Drilling Program (ODP) Site 976.

ALTRI PROBLEMI nell'interpretazione degli isotopi dell'O₂



GLI ISOTOPI DEL CARBONIO



Il carbonio esiste in natura in 2 forme stabili

- $^{12}\text{C} = 98.89\%$
- $^{13}\text{C} = 1.11\%$

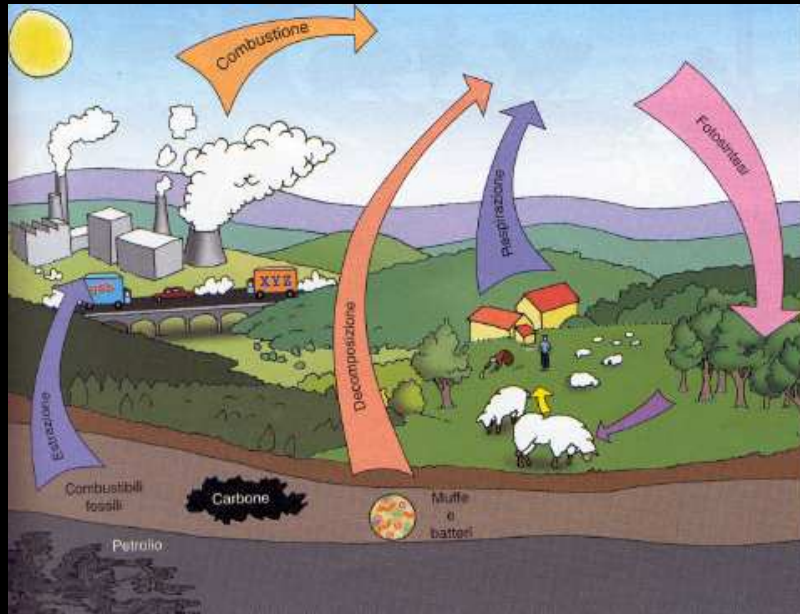
^{14}C instabile (radioattivo)

A causa della loro diversa abbondanza e diversa massa, le ricerche sugli isotopi del carbonio hanno sempre considerato il RAPPORTO ISOTOPICO $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

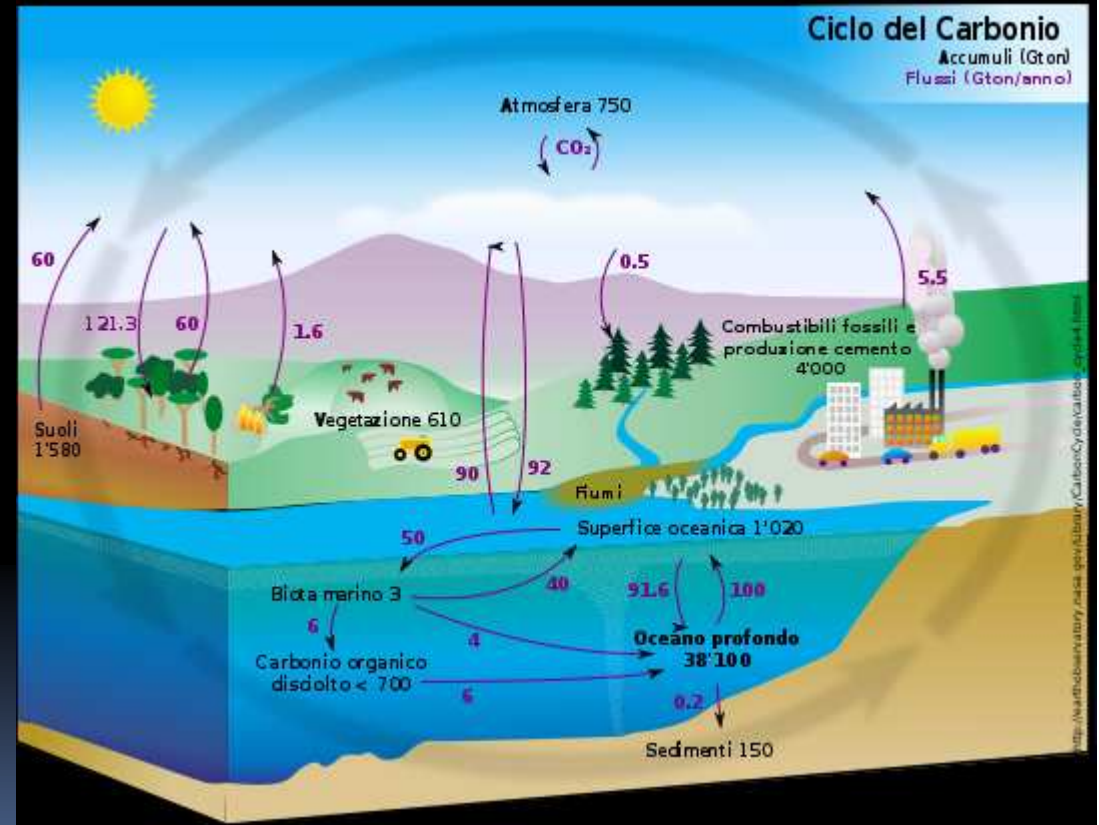
$$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰} = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{sample}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{standard}}} - 1 \right) \right] * 1000$$

Standard carbon isotopes: VPDB

GLI ISOTOPi DEL CARBONIO

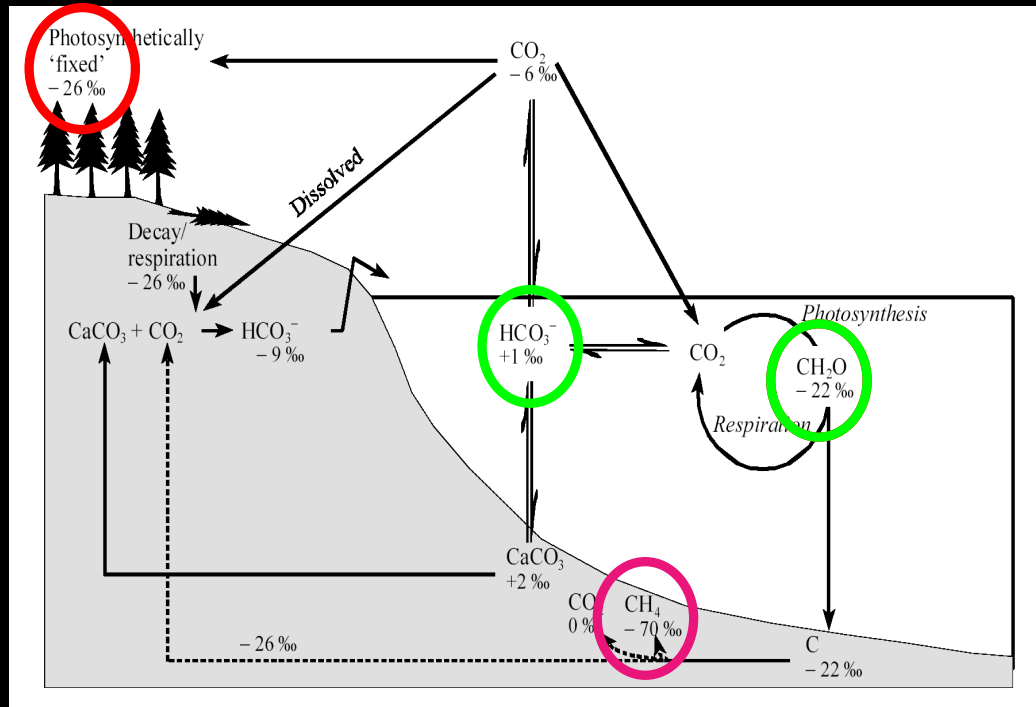


il record isotopico del carbonio è strettamente legato al
CICLO DEL CARBONIO



Le frecce indicano il flusso di carbonio in Gt all'anno

I "reservoir" del carbonio



I vari serbatoi (reservoirs) del carbonio sulla Terra (calcari, biota, CO_2 nell'atmosfera, ecc.) si caratterizzano 1) per avere $\delta^{13}\text{C}$ molto diversi, 2) capacità molto diverse, 3) i flussi di C fra i vari serbatoi hanno velocità diverse.

Il C viene continuamente scambiato tra i reservoir, ma in equilibrio

ATMOSFERA: come CO_2

OCEANI: principalmente come HCO_3^-

BIOSFERA: materia organica

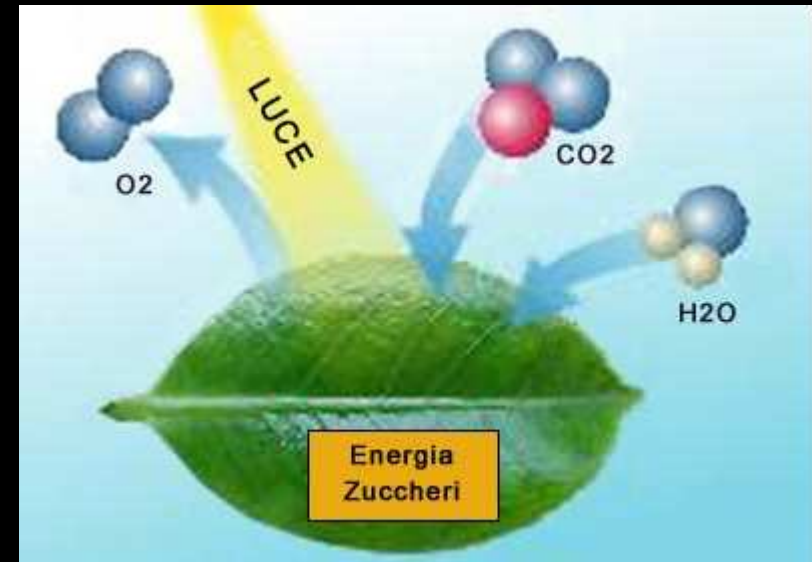
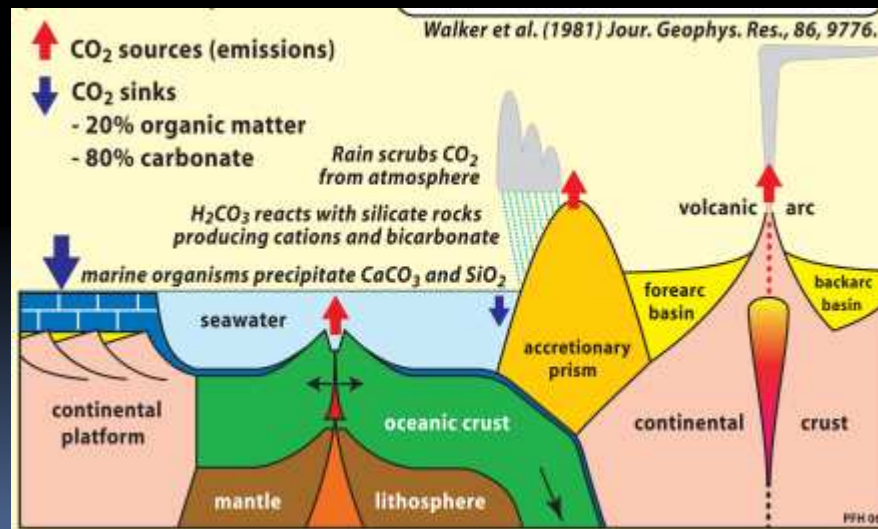
RISERVE SEDIMENTARIE: materiale organico + carbonato di calcio

❖ Gli isotopi stabili del Carbonio

Oggi, l'80% del carbonio organico si trova sulle terre (78% nei suoli) emerse ed il 20% negli oceani (quasi tutto negli oceani profondi). Cambiamenti nella massa della biosfera terrestre sono riflessi nella composizione isotopica del carbonio disciolto negli oceani attraverso la $\delta^{13}\text{C}$ della CO_2 atmosferica

Cicli del carbonio

Il ciclo geologico, o a lungo termine, opera su una scala di tempo dell'ordine di milioni di anni



mentre il ciclo biologico si svolge in tempi che possono andare da qualche giorno a migliaia di anni.

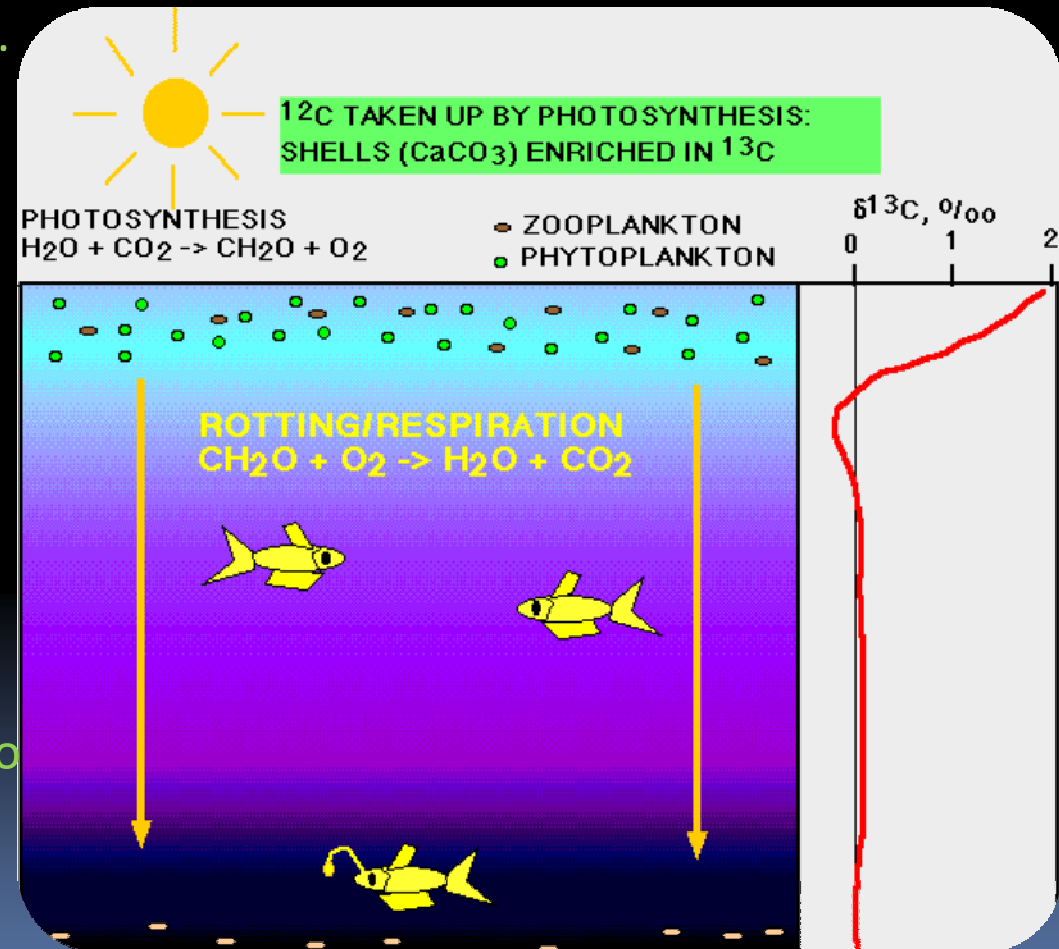
❖ Gli isotopi stabili del Carbonio

Che effetto ha la fotosintesi negli oceani?

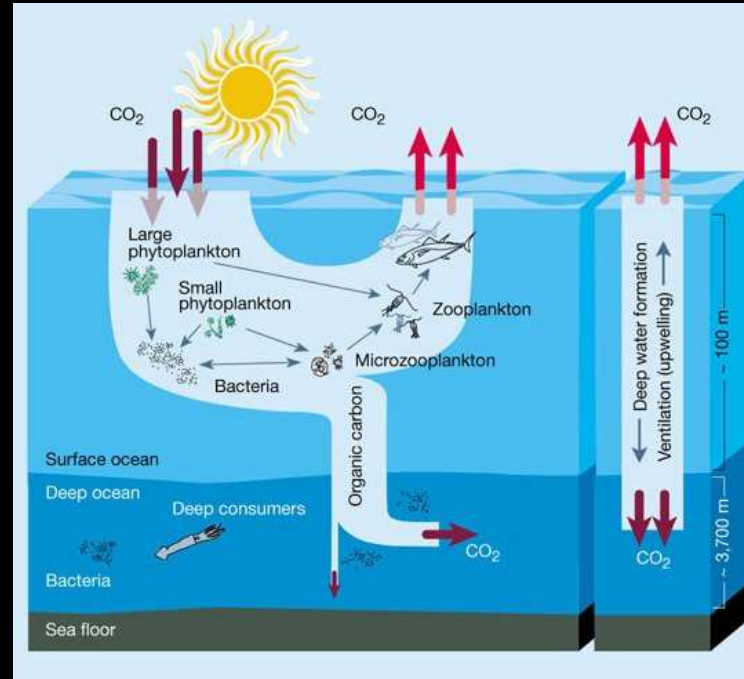
- limitata alla zona fotica
- comporta uno spinto impoverimento del carbonio ^{12}C (come carbonato) disciolto nelle acque superficiali;
- conseguente arricchimento del ^{13}C .

■ Gli organismi planctonici che vivono nella **zona fotica** e formanti gusci calcarei in questo livello della colonna d'acqua usano perciò carbonio che è arricchito in ^{13}C (isotopicamente pesante);

■ valori tipici per i gusci di calcarei dei foraminiferi planctonici sono di circa +2 - +3‰, mentre il $\delta^{13}\text{C}$ medio del carbonio inorganico disciolto è circa 0.



❖ Gli isotopi stabili del Carbonio

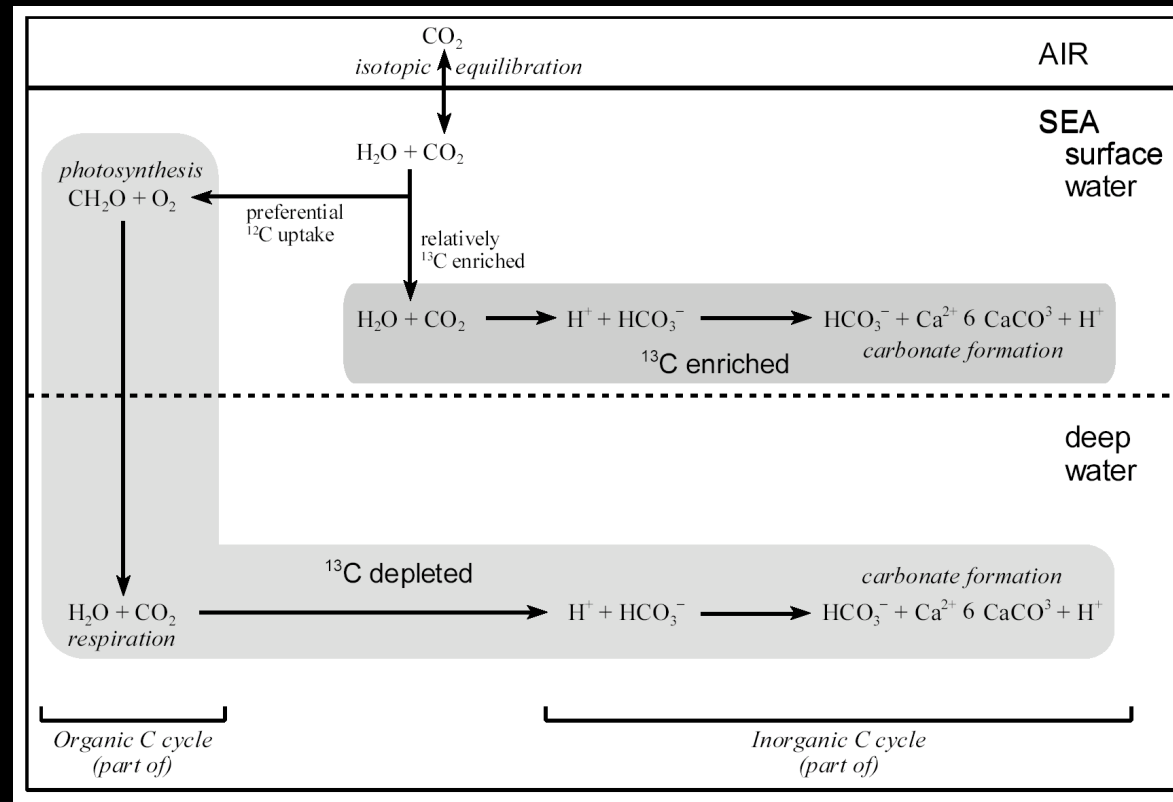


L'attività della pompa biologica (con fotosintesi in superficie e materia organica morta che precipita nel fondo) causa la formazione di un gradiente di $\delta^{13}\text{C}$ fra acque superficiali e profonde, con il C inorganico disciolto nelle acque superficiali isotopicamente più PESANTE di quello delle acque profonde.

Il gradiente verticale in un punto definito dipende da diversi fattori, compresa la produttività primaria delle acque superficiali:

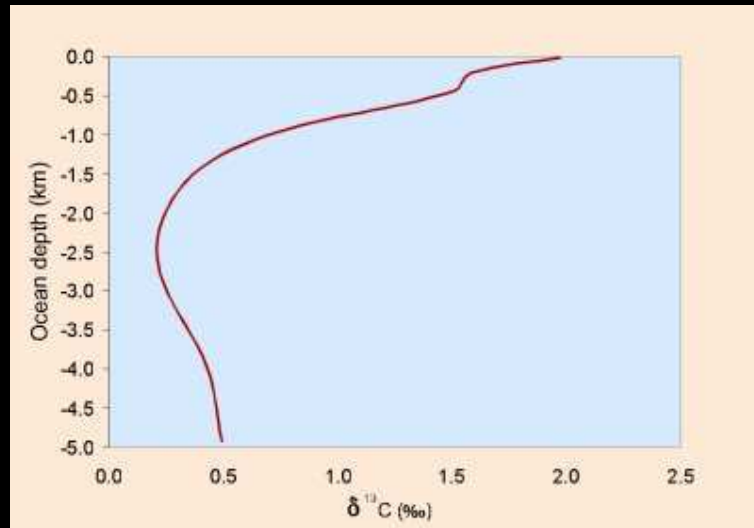
Alta produttività, più ^{12}C immagazzinato nella materia organica, TDIC isotopicamente più pesante e quindi gusci calcarei dei foraminiferi planctonici più "pesanti", arricchiti dell'isotopo pesante

E nel fondo degli oceani?



I valori di $\delta^{13}C$ del carbonio organico disciolto a grandi profondità, cioè alle profondità dove i foraminiferi bentonici vivono (e quindi il $\delta^{13}C$ dei foraminiferi bentonici) sono piuttosto diversi da quelli delle acque superficiali perché la CO_2 derivante dall'ossidazione della sostanza organica (quindi isotopicamente "leggera") viene aggiunta alle acque profonde. Generalmente la differenza è di circa 1‰

... la paleoproduttività ...



La stessa pompa biologica è responsabile della distribuzione dei nutrienti che hanno un pattern di distribuzione simile a quello del $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, poiché la quantità di ossigeno usato per il decadimento (rimineralizzazione) della sostanza organica, che produce i nutrienti, è associato a questo rapporto

La remineralizzazione della sostanza organica in profondità non rilascia solo CO_2 impoverita in $\delta^{13}\text{C}$, ma anche nutrienti.

Quindi: Un aumentato impoverimento di $\delta^{13}\text{C}$ è in relazione ad una maggiore presenza di nutrienti

Sostanza organica marina : 1 atomo P ogni 100 atomi C e 15 atomi N

In maniera semplicistica:

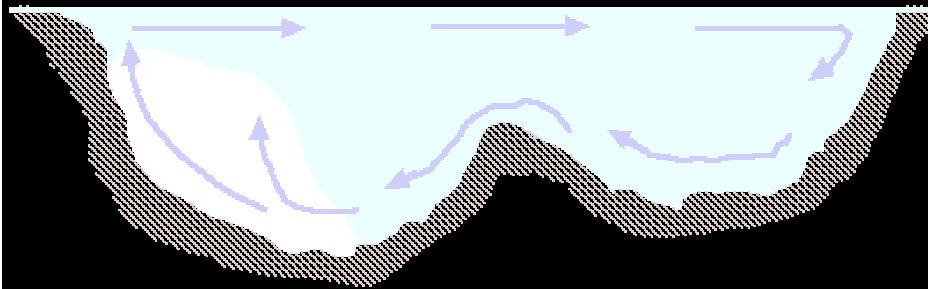
$$\text{PO}_4 \text{ (}\mu\text{mol/kg)} = - \delta^{13}\text{C (}\text{‰})$$

$$\text{NO}_3 \text{ (}\mu\text{mol/kg)} = - \delta^{13}\text{C (}\text{‰}) \times 15$$

Una ulteriore complicazione: l'età delle acque

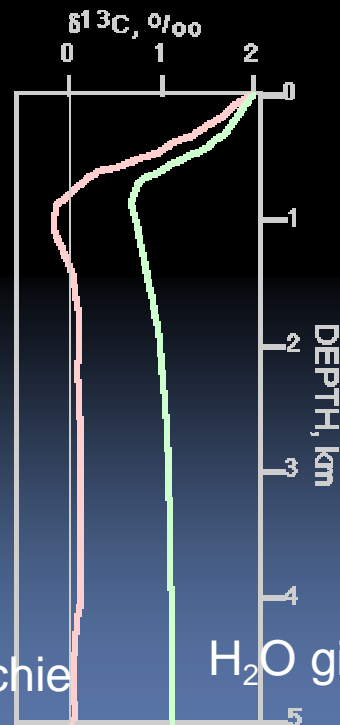
PACIFIC OCEAN

ATLANTIC OCEAN



"OLD" WATER:
POOR IN O₂
RICH IN CO₂
LOW $\delta^{13}\text{C}$

"YOUNG" WATER:
RICH IN O₂
POOR IN CO₂
HIGH $\delta^{13}\text{C}$



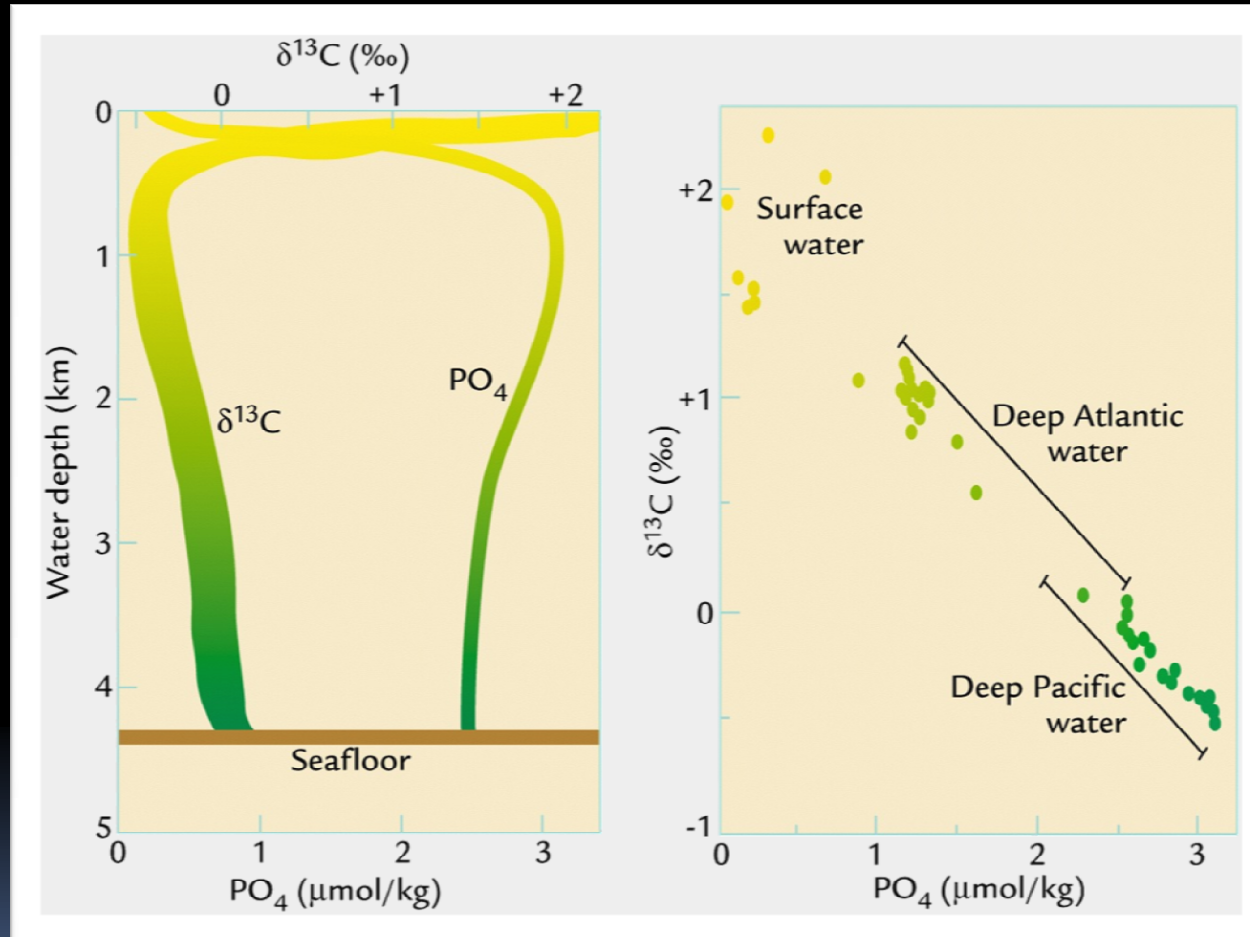
H₂O vecchie

H₂O giovani

C'è una correlazione negativa fra O₂ della acque profonde e $\delta^{13}\text{C}$ del C inorganico disciolto

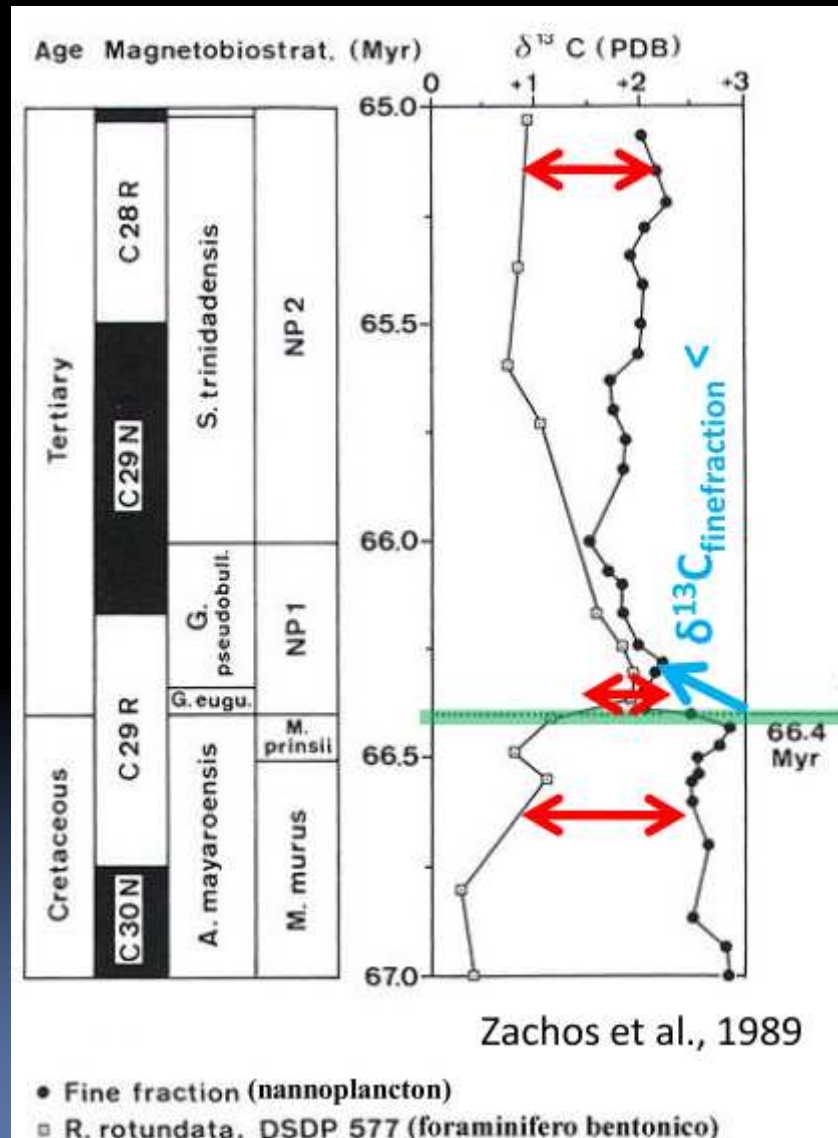
Acque che per lungo tempo non sono state in contatto con la superficie sono povere di O₂ ed hanno accumulato molto C derivante dall'ossidazione della sostanza organica (CO₂), quindi il loro carbonio totale inorganico disciolto (TDIC) è isotopicamente leggero

GRADIENTI "REGIONALI" DEL $\delta^{13}\text{C}$



IMPRINTING DELLE ACQUE
Le acque di fondo degli oceani si formano alle alte latitudini con caratteri (fra cui il $\delta^{13}\text{C}$) che le accompagnano per parte del loro lungo viaggio nell'oceano globale

Variazioni nel ^{13}C interpretati come variazioni rapide di produttività (implicazione di estinzioni, caso del K/T)

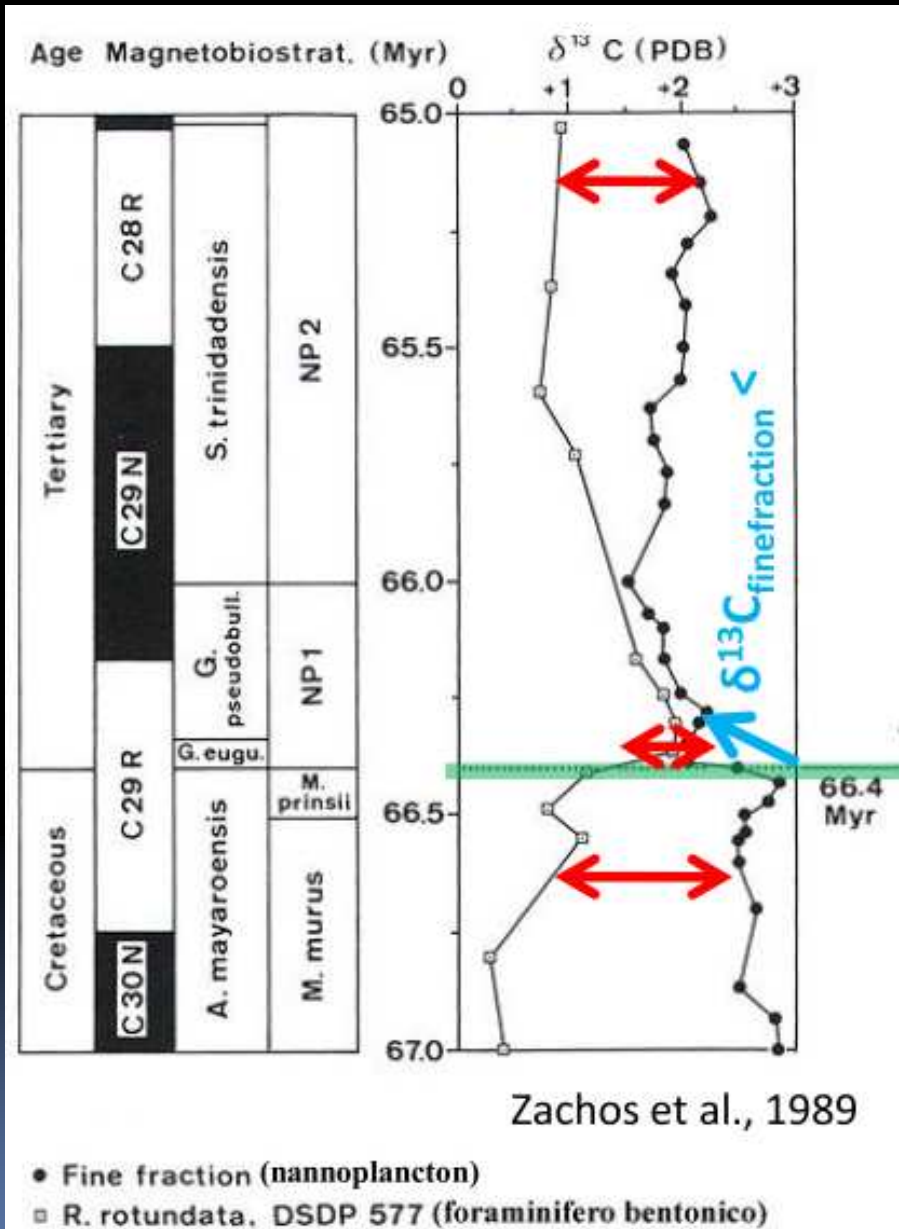


Durante il Maastrichtiano e il Paleocene esiste un gradiente nel $\delta^{13}\text{C}$ fra la frazione fine e i bentonici ($>1\text{‰}$) → le condizioni oceaniche sono “normali” (simili alle attuali).

In corrispondenza del limite K/T (anomalia dell'Ir), per qualche centinaia di migliaia di anni nel Paleocene si ha che:

- 1) i valori del $\delta^{13}\text{C}$ della frazione fine diventano più negativi e
- 2) il gradiente verticale del $\delta^{13}\text{C}$ si annulla.

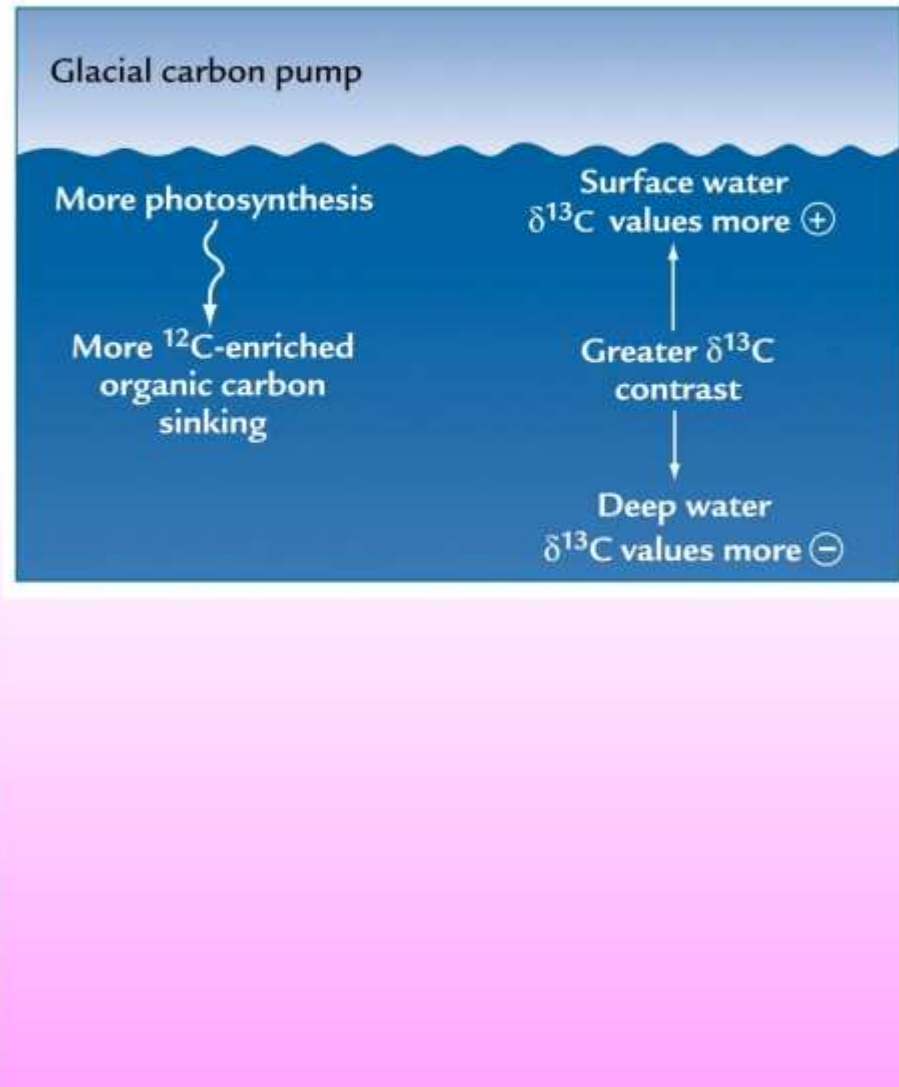
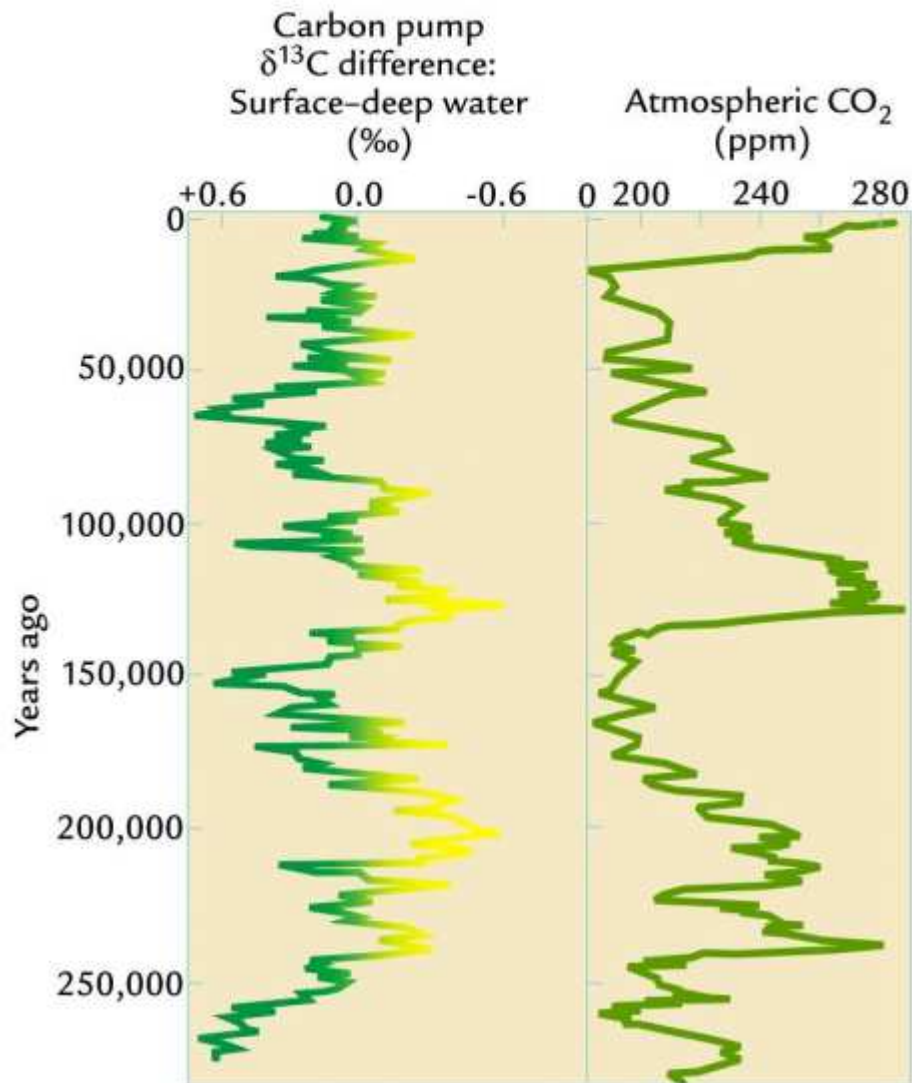
Questa situazione è stata denominata: LO “STRANGELOVE OCEAN” da Hsü et al., 1985



I forams planctonici presenti e ben diversificati testimoniando che la vita c'era e che la produttività biologica nelle acque superficiali era presente (per quasi un milione di anni).

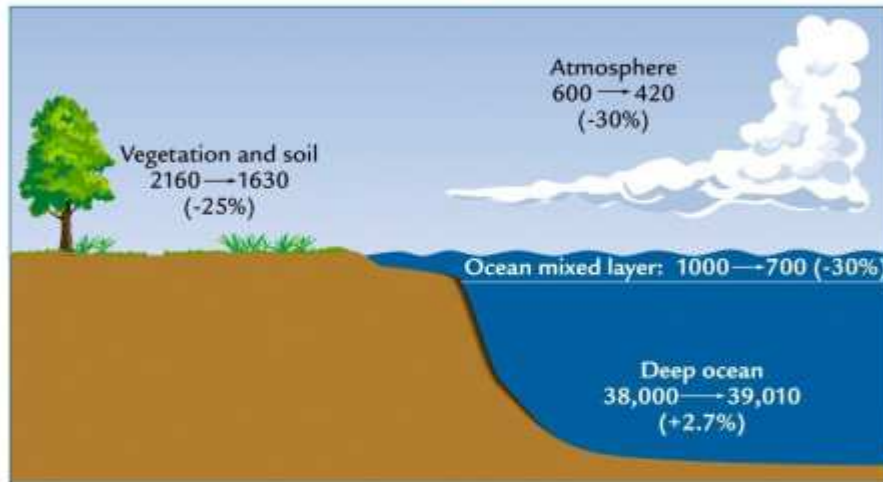
Forse questa anomalia non è tanto nella mancanza di produttività nelle acque superficiali, ma si spiega con uno scarso apporto di materia organica sul fondo. In altre parole, la fotosintesi ritorna normale, ma è la mancata ossidazione di materia organica che mantiene il gradiente basso o nullo (non fa ritornare "leggeri" i valori del DIC al fondo).

$\delta^{13}\text{C}$ NEL GLACIALE: POMPA BIOLOGICA?



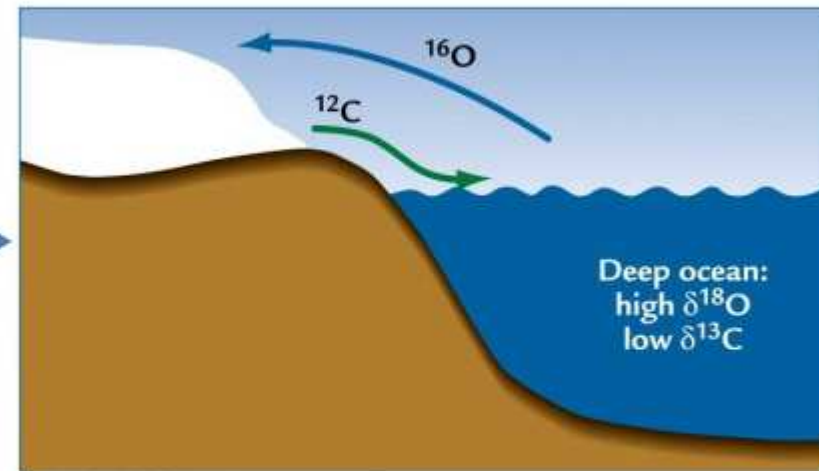
$\delta^{13}\text{C}$ NEL GLACIALE: SERBATOI?

Flussi di C tra i vari reservoir

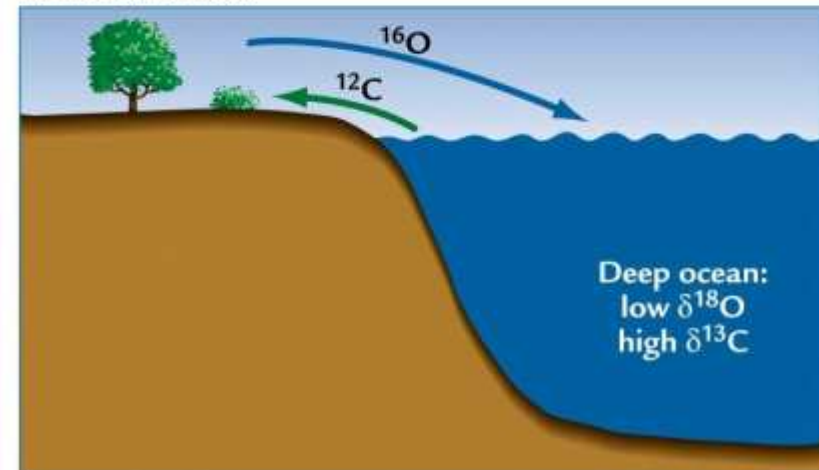


Durante il **Last Glacial Maximum (LGM)** si osserva un'espansione delle calotte a spese della copertura vegetale, un'espansione di steppa e tundra verso le basse latitudini, tutti fenomeni che portano ad una riduzione della vegetazione terrestre di circa il 25%.

Variazioni di $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ durante i regimi glaciali ed interglaciali

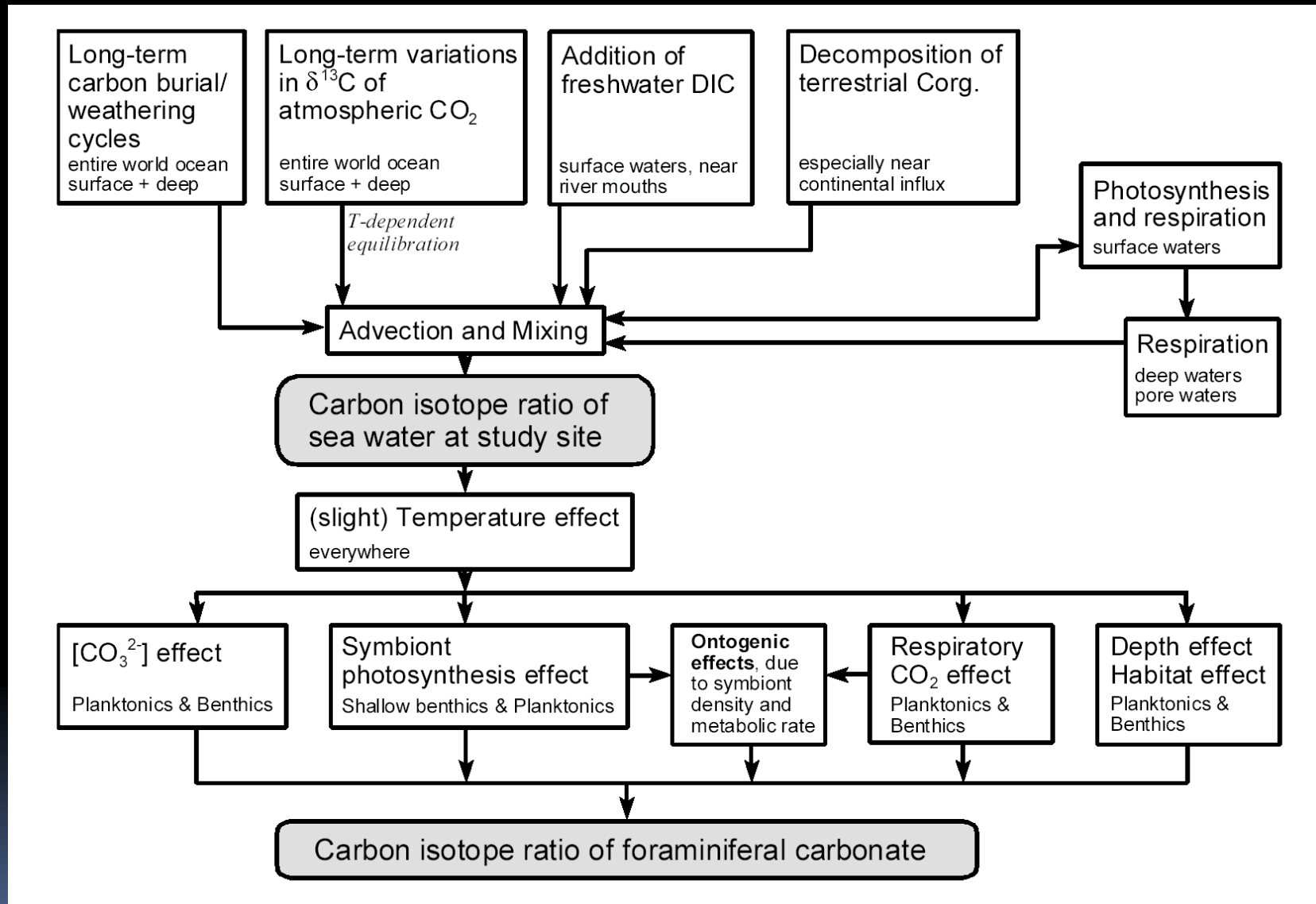


A Glacial climate



B Interglacial climate

❖ Gli isotopi stabili del Carbonio



Interpretare il record degli isotopi del C è molto più difficile che per l'O, da solo poi è impossibile, quindi vengono fatto confronti con altri proxies

MESSAGGIO ... “take home”

Il record oceanico in uno stesso sito di $\delta^{13}\text{C}$ nei foraminiferi planctonici e bentonici quindi riflette:

- 1) il valore di $\delta^{13}\text{C}$ del carbonato disciolto totale negli oceani;
- 2) La produttività primaria locale;
- 3) L'andamento generale della circolazione delle acque profonde.

Possiamo distinguere fra questi fattori, usando anche altri record:

Nel $\delta^{13}\text{C}$ dei foraminiferi bentonici e planctonici ci aspettiamo che un cambio nel reservoir sia riflesso in entrambi e quindi

Nessuno cambiamento nel gradiente acque superficiali – acque profonde dovrebbe avvenire **SE** non ci sono contemporanei cambi in produttività.

Cambiamenti nella produttività oceanica comportano un cambiamento nel gradiente superficie – fondo

Cambiamenti nella circolazione oceanica possono essere tracciati comparando record presi da diversi punti dei fondali oceanici



Grazie per l'attenzione