



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

Scuola di Dottorato "Archimede" in Scienze, Comunicazione e Tecnologie

Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra – XXIV Ciclo –

Settore Scientifico Disciplinare GEO/01 "Paleontologia e Paleoecologia"

Tesi di Dottorato

LE MICROBIALITI E LA MATERIA ORGANICA ASSOCIATA, ESEMPI DI CARBONATOGENESI INDOTTA DA MICRORGANISMI NELLE PIATTAFORME LADINICO-CARNICHE DELLE DOLOMITI.

Relatore

Prof.ssa Adelaide Mastandrea

Dottorando

Fabio Tosti

Correlatori

Prof. Robert Riding

Coordinatore

Prof. Franco Russo

Dott. Adriano Guido

INDICE

INTRODUZIONE	1
1. LE MICROBIALITI	
1.1 - INTRODUZIONE	3
1.2 - LA CLASSIFICAZIONE DELLE MICROBIALITI	4
1.2.1 - <i>Le Stromatoliti</i>	4
1.2.2 - <i>Le Tromboliti</i>	6
1.2.3 - <i>Le Dendroliti</i>	8
1.2.4 - <i>Le Leioliti</i>	9
1.3 - LE MICROBIALITI NEL TEMPO	10
1.3.1 - <i>Il declino delle stromatoliti</i>	11
1.3.2 - <i>Il periodo della "Snowball Earth"</i>	12
1.3.3 - <i>La distribuzione secolare nel Fanerozoico</i>	12
1.3.4 - <i>Le microbialiti triassiche delle Dolomiti</i>	14
1.4 - I PROCESSI DI BIOMINERALIZZAZIONE	16
1.4.1 - <i>Biomateriali, organo-minerali e microbialiti</i>	18
1.4.2 - <i>Percorsi metabolici che portano alla precipitazione del Carbonato di Calcio</i>	21
1.4.3 - <i>Percorsi autotrofi</i>	21
1.4.4 - <i>Percorsi eterotrofi</i>	22
1.4.5 - <i>Precipitazione passiva</i>	22
1.4.6 - <i>Precipitazione attiva</i>	24
2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO	
2.1 - INTRODUZIONE	26
2.2 - L'ASSETTO STRUTTURALE	26
2.3 - LA STRATIGRAFIA REGIONALE	29
2.3.1 - <i>Le formazioni permiane</i>	29
2.3.2 - <i>Dal limite Permo-Triassico alle discordanze anisiche</i>	29
2.3.3 - <i>Le piattaforme anisiche</i>	30
2.3.4 - <i>Le costruzioni carbonatiche prevulcaniche</i>	30
2.3.5 - <i>Gli eventi tettonici nel Ladinico inferiore</i>	32
2.3.6 - <i>L'interpretazione geodinamica dell'evento tettono-magmatico medio-triassico</i>	32
2.3.7 - <i>Le piattaforme post vulcaniche</i>	34
2.3.8 - <i>La crisi del Carnico</i>	35
2.3.9 - <i>Le piattaforme carbonatiche del Triassico superiore: una successione peritidale regionale</i>	35
2.4 - AREE DI STUDIO	36
2.4.1 - <i>Sezione Punta Grohmann</i>	36
2.4.2 - <i>Sezione Alpe di Specie</i>	42

3. LE METODOLOGIE USATE NELLA CARATTERIZZAZIONE DEI CARBONATI

3.1 - METODOLOGIE TRADIZIONALI	44
3.1.1 - Osservazioni in Microscopia ottica	44
3.1.2 - Osservazioni al SEM: il microscopio elettronico a scansione	45
3.1.3 - La preparazione dei campioni per le osservazioni al SEM	45
3.1.4 - Principi di funzionamento del SEM	45
3.1.5 - Tipi di analisi effettuabili al SEM	47
3.2 - LA GEOCHIMICA ORGANICA	47
3.2.1 - L'importanza della caratterizzazione geochimica della materia organica fossile	47
3.2.2 - La distribuzione del Carbonio nella geosfera e la sua importanza economica	49
3.2.3 - La materia organica sedimentaria	49
3.2.4 - I kerogeni e i bitumi	51
3.2.5 - L'alterazione diagenetica della materia organica	52
3.2.6 - La formazione del petrolio	53
3.2.7 - Il carbone	54
3.2.8 - I biomarker	55
3.2.9 - Gli isotopi del carbonio	57
3.3 - LA STIMA DELLA QUANTITÀ DI CARBONIO ORGANICO TOTALE (TOC)	58
3.3.1 - L'estrazione della materia organica fossile e le analisi di dettaglio	59
3.4 - LA SPETTROFOTOMETRIA AD INFRAROSSO	60
3.4.1 - Interazione tra radiazione e materia	61
3.4.2 - Modi vibrazionali delle molecole	61
3.4.3 - La preparazione dei campioni	62
3.5 - SPETTROFOTOMETRIA IR IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)	62
3.5.1 - Tipi di analisi all'FT-IR	63
3.5.2 - Analisi in trasmittanza	63
3.5.3 - Analisi in riflettanza	63
3.5.4 - Analisi qualitativa e quantitativa	64
3.6 - GAS CROMATOGRAFIA – SPETTROMETRIA DI MASSA (GC-MS)	64
3.6.1 - Principio di funzionamento	65
3.6.2 - Informazioni ottenibili	65
3.7 - LO STUDIO DELLA DISTRIBUZIONE DELLE TERRE RARE (REE)	66
3.7.1 - Le Terre Rare nelle rocce sedimentarie: la ricerca di uno standard	68
3.7.2 - La composizione in REE delle acque marine nel tempo geologico	68
3.7.3 - Le Terre Rare e le microbialiti	69
3.7.4 - La caratterizzazione delle anomalie delle REE nei carbonati	69
3.7.5 - Le analisi delle Terre Rare tramite ICP-MS	72
3.7.6 - La preparazione dei campioni ed il funzionamento dell'ICP-MS	72

4. OSSERVAZIONI MICROMORFOLOGICHE E COMPOSIZIONALI	
4.1 - INTRODUZIONE	73
4.1.1 - <i>Gli studi precedenti</i>	73
4.2 - LA DISTRIBUZIONE STRATIGRAFICA DEI CAMPIONI	74
4.2.1 - <i>Osservazioni generali sulle microfacies presenti nella successione di Punta Grohmann</i>	74
4.2.2 - <i>Osservazioni generali sulle microfacies presenti nella sezione di Alpe di Specie</i>	79
4.3 - I COMPONENTI PRINCIPALI	81
4.3.1 - <i>Le micriti</i>	81
4.3.2 - <i>Girvanella sp. e Cladogirvanella cipitensis</i>	83
4.3.3 - <i>I microproblematici</i>	85
4.3.4 - <i>I Tubifiti</i>	85
4.3.5 - <i>Altri microproblematici</i>	86
4.3.6 - <i>Le Alghe</i>	87
4.3.7 - <i>I Poriferi</i>	88
4.3.8 - <i>I Coralli</i>	90
4.3.9 - <i>Altri bioclasti</i>	91
4.3.10 - <i>Gli ambienti diagenetici</i>	91
4.4 - LA CARATTERIZZAZIONE QUANTITATIVA DELLE COMPONENTI DI PUNTA GROHMANN E DI ALPE DI SPECIE	93
4.5 - OSSERVAZIONI NANOMORFOLOGICHE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE E ANALISI EDX	95
4.5.1 - <i>Osservazioni sulle micriti di Punta Grohmann</i>	95
4.5.2 - <i>Osservazioni sulle micriti di Alpe di Specie</i>	100
4.6 - OSSERVAZIONI MEDIANTE EPIFLUORESCENZA UV	107
5. CARATTERIZZAZIONI BIOGEOCHIMICHE DEI CAMPIONI	112
5.1 - INTRODUZIONE	112
5.2 - CARBONIO ORGANICO TOTALE	112
5.3 - SPETTROFOTOMETRIA AD INFRAROSSI IN TRASFORMATA DI FOURIER	113
5.4 - GAS CROMATOGRAFIA – SPETTROMETRIA DI MASSA	115
5.5 – DISTRIBUZIONE DELLE TERRE RARE (REE)	124
6. CONCLUSIONI	128
BIBLIOGRAFIA	133
APPENDICE	163

INTRODUZIONE

Dalla loro prima comparsa nell'Archeano le microbialiti hanno conquistato molte nicchie ecologiche e già nel Proterozoico rappresentavano le più importanti testimonianze della vita precambriana (Grotzinger & Knoll, 1999).

Fattori particolarmente favorevoli portarono le microbialiti ad una rapida crescita e ampia diffusione, da biofilm di spessore micrometrico a grandi strutture domali con altezze di alcune decine di metri, fino a dominare i depositi carbonatici per 1,5 miliardi di anni (Grotzinger & Read, 1983; Hofmann, 1998).

All'inizio del Fanerozoico la radiazione adattativa dei metazoi assieme alla diminuzione del tasso di saturazione dei carbonati nelle acque marine limitarono la diffusione e l'abbondanza delle microbialiti con un trend negativo che è ancora presente ai nostri giorni (Fischer, 1965).

Nonostante questa tendenza negativa, le microbialiti hanno costituito e costituiscono una componente essenziale nella costruzione delle piattaforme carbonatiche. Dopo la grande crisi permo-triassica, una drastica riduzione dei biocostruttori mise in crisi le piattaforme carbonatiche, tanto che per tutto il Triassico inferiore non si registrano sedimenti carbonatici di un certo rilievo sulla Terra. Il Triassico rappresenta pertanto un periodo particolarmente interessante per lo studio delle microbialiti e della loro competizione con i metazoi scheletrici nella biocostruzione delle piattaforme carbonatiche. Nel Trias il ristabilirsi della produzione carbonatica è caratterizzato inizialmente dallo sviluppo di ingenti volumi di microbialiti ed è seguito dalla messa in posto di biocostruzioni scheletriche in cui il contributo microbialitico diventa minoritario.

Negli ultimi anni le microbialiti sono state studiate con metodologie multidisciplinari principalmente provenienti da biologia molecolare, chimica e geochimica organica e microbiologia. Tale approccio ha portato alla nascita di una nuova disciplina nelle Scienze della Terra, la Geobiologia. Essa, attraverso lo studio dei fossili molecolari (biomarker), permette di individuare gli organismi precursori che hanno contribuito alla precipitazione indotta o controllata del carbonato di calcio durante la storia della Terra.

Nel presente lavoro di tesi sono state studiate le microbialiti di due successioni ladinico-carniche delle Dolomiti. Tale intervallo di tempo è di particolare criticità poiché proprio all'inizio del Carnico si svilupparono le prime moderne biocostruzioni con una impalcatura scheletrica primaria costituita da esacoralli, spugne ed alghe. Questo evento segna lo

spartiacque tra piattaforme dominate da micriti e quelle più moderne con un framework primario a metazoi. Al fine di studiare in modo dettagliato questa rivoluzione delle comunità carbonatiche sono state analizzate le micriti sia dal punto di vista micro/nanomorfologico sia da quello geobiologico.

L'analisi dei fossili molecolari ha permesso di riconoscere gli organismi che hanno indotto la precipitazione delle micriti e di formulare modelli carbonatogenetici basati sul metabolismo microbico.

1. LE MICROBIALITI

1.1 - INTRODUZIONE

Il termine "microbialite" è stato introdotto da Burne & Moore (1987) per descrivere micriti biosedimentarie accumulate da comunità microbiche bentoniche attraverso l'intrappolamento e il "legamento" di sedimenti carbonatici detritici e/o la formazione di "loci" di mineralizzazione. Il ruolo primario delle automicriti od organo-micriti è stato dimostrato in ambienti attuali afotici a deposizione carbonatica (Reitner, 1993; Zankl, 1993; Reitner & Neuweiler, 1995).

E' nota l'importanza dei microbi nelle piattaforme carbonatiche e negli ambienti recifali durante la storia della Terra. Nel Proterozoico e Paleozoico inferiore i mounds carbonatici microbici e le strutture recifali furono le prime costruzioni biotiche a larga scala (Riding, 1991; Flügel et al., 1993; Riding & Awramik, 2000).

Successivamente, dal Paleozoico superiore ad oggi, i biocostruttori scheletrici, sempre associati a microbialiti ed a cementi bioindotti, costituiscono i protagonisti delle piattaforme carbonatiche. Il dualismo microbialiti-metazoi scheletrici sembra essere caratterizzato da fasi di prevalenza delle microbialiti, come negli ambienti caratterizzati da condizioni stressate o nei periodi che seguirono le grandi crisi biologiche, e fasi di coesistenza più o meno paritaria delle due componenti. (Webb, 1996; Russo et al. 1997; 2000; 2006; Kiessling, 2002). La costante presenza delle microbialiti indica pertanto che organismi microscopici hanno giocato un ruolo fondamentale nella costruzione delle piattaforme carbonatiche in tutto il record geologico, indipendentemente dal tempo e dallo spazio. Lo studio dei rapporti quantitativi microbialiti/componente scheletrica potrebbe confermare ipotesi paleoecologiche formulate sulla base di altri parametri e quindi fornire un ulteriore strumento di indagine paleoambientale.

Una grande varietà di microorganismi è coinvolta nella carbonatogenesi ma la loro caratterizzazione nel record geologico è limitata dal loro basso potenziale di fossilizzazione, soprattutto per ciò che riguarda i microorganismi. La composizione delle associazioni originarie è estremamente difficile da determinare tramite i metodi tradizionali, anche per quanto riguarda campioni recenti. Molti studi hanno confermato la validità delle tecniche della geochimica organica per individuare i microorganismi tramite i fossili molecolari, chiamati "biomarker" (Tissot & Welte, 1984; Mycke et al., 1987; Hefter et al., 1993). I biomarker sono fossili molecolari complessi, derivati da prodotti biochimici sintetizzati da

organismi viventi, che danno informazioni sull'origine della materia organica e sulle condizioni ambientali.

La composizione molecolare e le relative concentrazioni di particolari componenti organici presenti nelle rocce sedimentarie, è utile nella ricostruzione delle condizioni di ossigenazione di un bacino (Didyk et al., 1978; Peters & Moldowan, 1991; Hughes et al., 1995); nella caratterizzazione dei livelli di salinità durante la deposizione della materia organica (ten Haven et al. 1985, 1988; Volkmann, 1988); nella determinazione dei precursori biologici della materia organica sedimentaria (Moldowan et al., 1985; Mello et al., 1988).

1.2 - LA CLASSIFICAZIONE DELLE MICROBIALITI

Le microbialiti possono essere divise in quattro categorie generali: stromatoliti, tromboliti e dendroliti e leioliti o afaniti (Riding, 2000; 2011).

1.2.1 - Le Stromatoliti.

Le stromatoliti (dal Greco "stromat", diffuso; "lithos", pietra) sono dei depositi microbici laminati e bentonici (Riding, 1991), esse presentano micro e macrostrutture che si rinvengono comunemente interdigitate con quelle di dendroliti e tromboliti. La loro formazione coinvolge tre processi: precipitazione microbica, precipitazione inorganica e intrappolamento dei grani.

La categoria delle stromatoliti include le laminazioni microbiche, le croste spatiche e la combinazione tra queste, anche dette stromatoliti ibride (Riding, 2008). I biofilm esibiscono una varietà di strutture intergradazionali. Due tipi principali sono quelle agglutinate a grana fine e a grana grossa. Le stromatoliti formano differenti strutture: stratificate, domiche e colonnari e soprattutto tendono a mostrare strati discontinui che possono includere cavità fenestrali. Le stromatoliti a grana fine sembra che siano prodotte per la maggior parte da precipitazione microbica sinsedimentaria e che sono dominate da micrite o microsparite a grana finissima e da fabric filamentosi. I microfabric a grana fine sono tipicamente grumosi o peloidali e vengono prodotti da calcificazione batterica eterotrofica (per esempio dalla riduzione dei solfati) dell'EPS o altri prodotti cellulari. I microfabric filamentosi sono dominati da microfossili tubiformi come la *Girvanella* che riflette la calcificazione delle membrane esterne dei cianobatteri, ma essi possono presentare anche una matrice a grana fine (fig. 1.1).

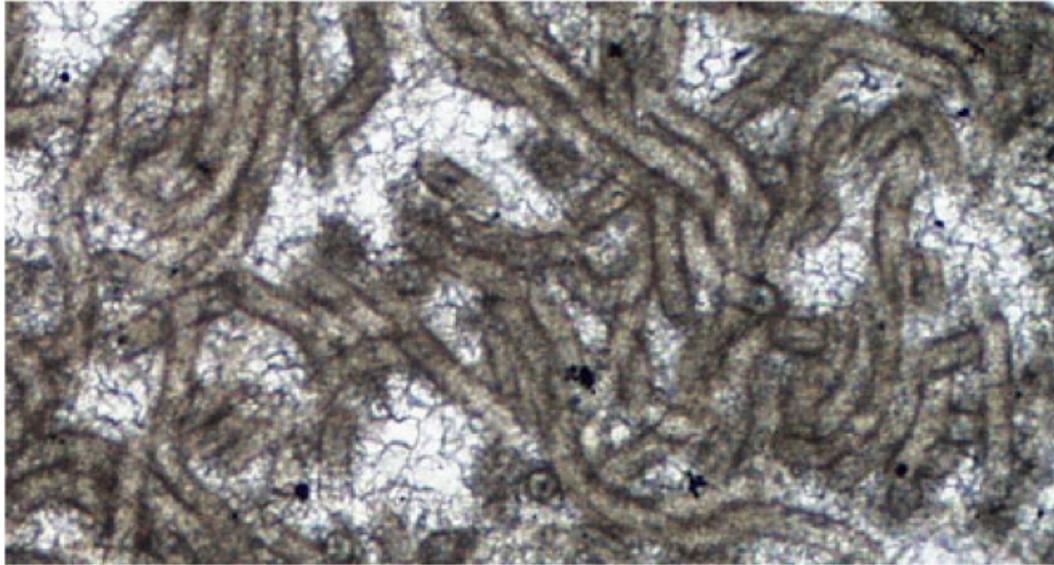


Fig. 1.1 – Microfotografia in luce trasmessa di diversi esemplari di *Girvanella*, con membrane esterne calcificate, proveniente dall'area di Lunnan, Cina. Ordoviciano medio-superiore. Larghezza circa 1 mm (da Riding, 2000).

I fabric peloidali-microgrumosi tendono ad essere di tipo stromatolitico, e sono stati chiamati "spongiostromi" (Gürich, 1906; Pia, 1927).

I fabric filamentosi invece tendono ad essere più rozzamente laminati e gradano fino ad assumere una struttura trombolitica. Essi sono stati indicati in letteratura come "porostromata" (Pia, 1927), di tipo scheletrico (Riding, 1977), e calcimicrobiale (James & Gravestock, 1990). Le stromatoliti/tromboliti agglutinate a grana grossolana sono prodotte dall'intrappolamento di sedimenti della taglia della sabbia nell'EPS non calcificato e dai filamenti eretti che possono includere delle microalghe. Esempi di oggi includono alcuni strati colonnari presenti nella Shark Bay e su Lee Stocking Island. Spesso sono composti da laminazioni rozzamente distribuite (Logan, 1961) a cui è stato dato il nome di stromatoliti trombolitiche (Aitken, 1967).

Le croste sparitiche (Riding, 2008) possono formare precipitati abiogenici tipo stromatoliti (Grotzinger & Rothman, 1996), caratterizzati da sottili laminazioni spesso isopache che persistono lateralmente con una certa continuità (Pope et al., 2000). Essi sono stati ampiamente riconosciuti nel Paleoproterozoico e nel Mesoproterozoico (Grotzinger & Knoll, 1999), con forme micro digitate, in ambienti peritidali (Grotzinger & Read, 1983), e laminiti isopache (Jackson, 1989), in ambienti acquatici relativamente più profondi.

Le stromatoliti ibride (Riding, 2008) consistono tipicamente di croste alternate chiare e scure, spesso di taglia millimetrica, composte da sparite e da micrite a grana finissima. Esse sono caratterizzate da laminazioni ben sviluppate e persistenti lateralmente con una

buona continuità generale, sebbene di solito di spessore non isopaco come in alcuni Conophyton (Walter, 1972). Le croste ibride appaiono essere la maggior componente delle stromatoliti del Paleoproterozoico (Sami & James, 1996) e del Mesoproterozoico (Petrov & Semikhatov, 2001). Le comunità di cianobatteri di ambiente continentale come nei laghi dell'Isola di Andros producono strutture simili alle stromatoliti ibride composte da sottili laminazioni precocemente cementate a grana fine e che presentano fenestrae allungate (Monty, 1976).

1.2.2 - Le Tromboliti.

Le tromboliti (dal Greco "thrombos", grumo; "lithos", pietra) sono strutture "criptoalgali che sebbene siano collegate alle stromatoliti, mancano di laminazioni e sono caratterizzate da una struttura macroscopica a grumi" (Aitken, 1967).

I due tipi principali di tromboliti sono le tromboliti microbiche calcificate e quelle agglutinate a grana grossa (Riding, 2000). In generale le tromboliti possono interdigitarsi con stromatoliti microbiche, cioè la presenza di aggregati carbonatici maggiori che formano elementi irregolari piuttosto che laminazioni. Le tromboliti citate hanno origini distinte:

a) le tromboliti microbiche calcificate sono state descritte per il Cambriano-Ordoviciano da Aitken (1967), Pratt & James (1982) e Kennard & James (1986). Aitken (1967) notò che frammenti di trilobiti erano comuni in queste tromboliti, frammenti spesso rivestiti da croste stromatolitiche. Esse organizzate a lamine o grumi consistono spesso di microfossili calcificati, come filamenti di *Girvanella* e botroidi a *Renalcis*. I grumi possono essere di forma irregolare, di taglia centrimetrica e spesso costituiscono ramificazioni allungate (Armella, 1994) o meandriformi chiamate anche *Favosamaceria* da Shapiro & Awramik (2006). Le automicriti microbiche sono circondate da micrite detritica. L'evoluzione da grumi irregolari a ramificazioni ha confuso non poco la terminologia descrittiva. Shapiro (2000) ritiene che i grumi costituiscano le forme ramificate, tipiche delle tromboliti, invece Aitken (1967) sostiene le ramificazioni stesse costituiscano i grumi. James & Gravestock (1990) usarono il termine "calcimicrobico" (relativo a microrganismi calcificati) per riferirsi a fossili filamentosi e botroidali comuni negli ambienti di scogliera del Cambriano. Questi fossili formano tipiche tessiture dendrolitiche e trombolitiche e sono costituiti da cianobatteri calcificati come *Angusticellularia*, *Botomaella*, *Girvanella*, ed anche *Epiphyton* e *Renalcis*, le cui affinità sono meno certe. Le tromboliti microbiche calcificate sono

ampiamente diffuse in ambienti marini di acque superficiali durante il Neoproterozoico e il Paleozoico inferiore.

b) Le tromboliti agglutinate a grana grossolana sono composte in larga parte da sedimenti sabbiosi intrappolati da cavità microbialitiche in una matrice micritica a grana fine di origine microbica.

Esse sono chiaramente simili alle stromatoliti agglutinate a grana grossolana che Aitken (1967) descrive come "stromatoliti-trombolitiche". Esse si rinvengono solo nel tardo Neogene e il loro sviluppo appare essere correlato alla comparsa di tappeti algali-cianobatterici capaci di intrappolare sedimenti grossolani.

Queste tromboliti, nei sedimenti tardo Miocenici del sud est della Spagna, sono associate con stromatoliti domali alte fino a 1.5 m e larghe circa 4 m (Martín et al., 1993; Braga et al., 1995; Feldmann & McKenzie, 1997). Braga et al. (1995) attribuiscono la formazione di questo tipo di tromboliti agglutinati a differenti fasi interconnesse come processi complessi di condensazione irregolare, calcificazione microbica, incrostazione scheletrica ed erosione. Logan (1961) ha interpretato le strutture colonnari attuali presenti nell'area di Shark Bay come stromatoliti *sensu stricto* evidenziando che la laminazione è rada, discontinua e con spessori che variano da 1 a 10 mm. Playford & Cockbain (1976) hanno osservato che le stromatoliti attuali di Hamelin Pool variano da trombolitiche a finemente laminate; in realtà la maggior parte mostra solo laminazioni non completamente sviluppate. Walter (1972) attribuisce questa mancanza di chiare laminazioni delle stromatoliti della Shark Bay agli spessi tappeti irregolari e ai sedimenti grossolani presenti. Logan et al. (1974) correlano queste tessiture carbonatiche ai tipi di tappeti algali presenti, evidenziando che tappeti algali dominati da *Entophysalis* producono laminazioni irregolari e discontinue. Gebelein (1974) ha suggerito che le tessiture grumose potrebbero riflettere la degradazione di materiale organico (fig. 1.2). Dill et al. (1986) hanno osservato che le strutture colonnari subtidali attuali, presenti nelle Bahamas e descritte da Dravis (1983), sono costituite da elementi a grana grossolana che costituiscono deboli laminazioni discontinue.

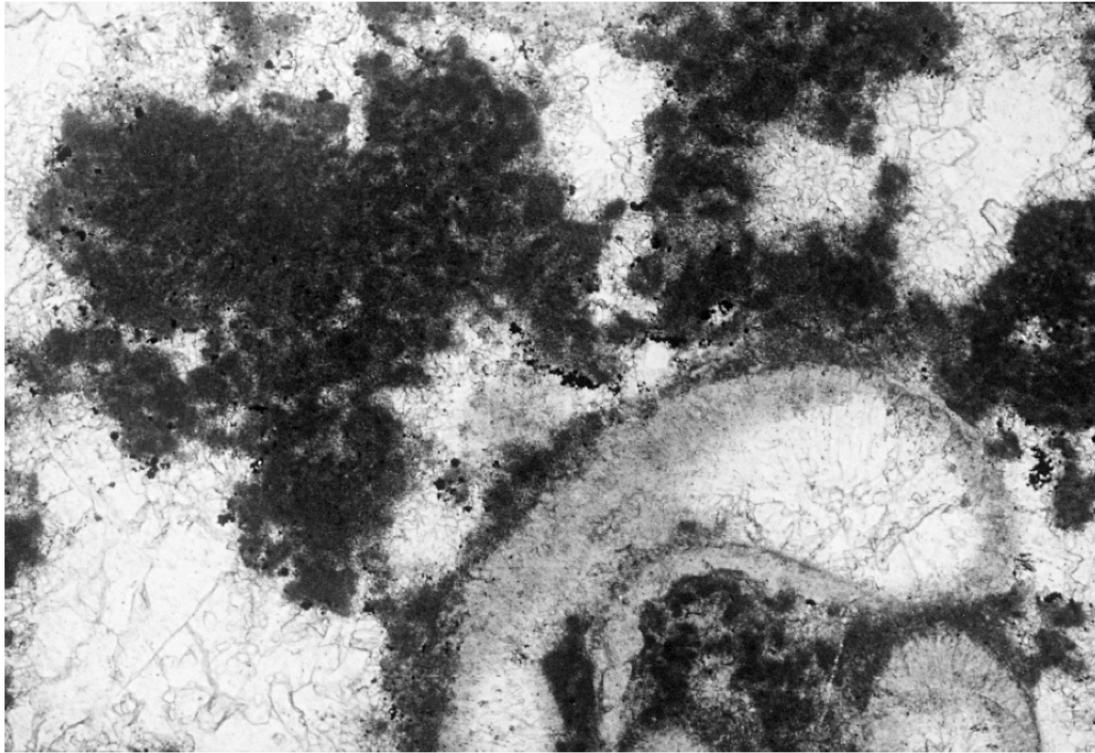


Fig. 1.2 – Microfotografia in luce trasmessa di una micrite peloidale grumosa associata a un guscio di gasteropode proveniente da Liddesdale (sud della Scozia). Carbonifero inferiore. Larghezza circa 2 mm (da Riding, 2000).

1.2.3 - Le Dendroliti.

Le dendroliti (dal Greco "dendron", albero; "lithos", pietra) presentano una tessitura a forma di cespuglio osservabile alla mesoscala, cioè dell'ordine di alcuni centimetri (fig. 1.3). Le dendroliti, costituite da unità microbiche calcificate al pari delle stromatoliti e delle tromboliti, possono formare grandi strutture domali, colonnari e grandi masse biocostruite organizzate in strutture di dimensioni notevoli. A differenza delle stromatoliti e delle tromboliti, esse sono formate solo da calcificazione microbica e non da agglutinazione di particelle. Alla mesoscala/microscala le dendroliti vengono evidenziate da colori e tessiture caratteristiche. Le dendroliti, costituite da elementi ramificati o a cespuglio, non si organizzano in lamine ma in strati fortemente irregolari che formano alla mesoscala strutture domali e colonnari.

Le dendroliti possono essere confuse con le tromboliti, specialmente quando vengono osservate in sezioni oblique o trasversali (Riding, 2000). Le dendroliti più antiche sono state documentate nel Neoproterozoico (Turner et al. 1993). Esse sono molto comuni nelle rocce del Cambriano fino a quelle dell'Ordoviciano inferiore e del Devoniano superiore. Si tratta di strutture dovute all'azione di microorganismi come *Ephiphyton*, *Renalcis* ed *Angusticellaria* (Riding, 1991b). In questi intervalli temporali, le dendroliti rappresentavano

i maggiori organismi biocostruttori, sia solitari che in associazione con le spugne, come gli archeociatidi nell'intervallo Cambriano-Ordoviciano inferiore, e con gli stromatoporoidi nel Devoniano (Mountjoy & Riding, 1981).

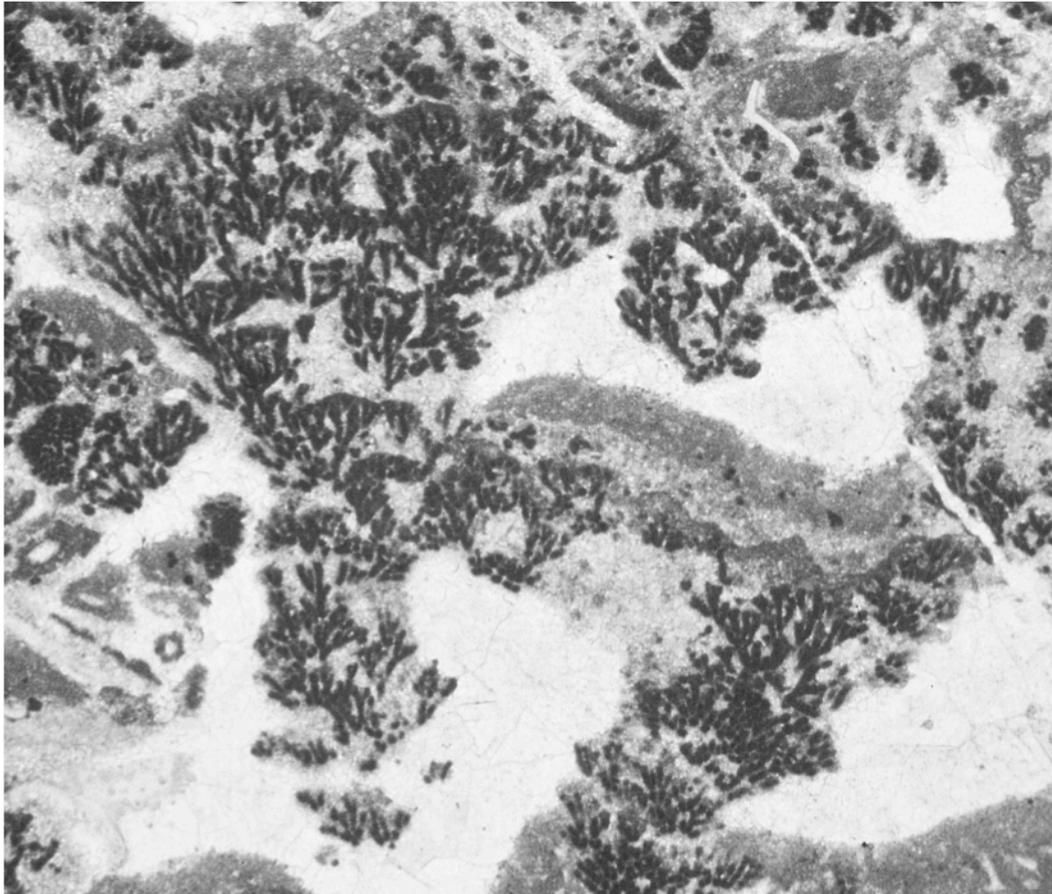


Fig. 1.3 – Microfotografia in luce trasmessa di una dendrolite formata prevalentemente da *Gordonophyton* e proveniente dalla Formazione di Zhangxia (Cina). Cambriano medio. Larghezza circa 5 mm (da Riding, 2000).

1.2.4 - Le Leioliti.

Le Leioliti (dal Greco "leios", uniforme; "lithos", pietra) sono micriti che non presentano alcuna tessitura e sono anche dette afanitiche (Russo et al. 1997). Esse mancano di chiare laminazioni, peloidi o fabric dendrolitici, per cui la loro origine è incerta. Il termine fu coniato per le micriti che affiorano nel Miocene superiore della Spagna nordorientale da Braga et al. (1995), in cui le leioliti formano grandi strutture domali e sono associate a stromatoliti e tromboliti. Le tessiture leiolitiche possono presentare forti irregolarità insieme ad aree del tutto omogenee, come nelle sabbie oolitiche ben classate in matrice leiolitica descritte da Braga et al. (1995), o nelle croste micritiche presenti nelle comunità

biocostruite a spugne del Giurassico (Leinfelder et al., 1993; Dupraz & Strasser, 1999; Leinfelder & Schmid, 2000).

1.3 - LE MICROBIALITI NEL TEMPO

Le microbialiti sono le prime testimonianze di vita sulla Terra, 3.45 miliardi di anni or sono, e sono ancora presenti in alcuni ambienti attuali. La loro distribuzione nel tempo geologico appare piuttosto disomogenea. Le croste sparitiche marine e le stromatoliti ibride sono tipicamente precambriane, le stromatoliti a grana fine e le tromboliti sono diffuse principalmente dal Neoproterozoico fino all'attuale. Le dendroliti mostrano la diffusione molto più breve delle tromboliti e delle stromatoliti. Le prime stromatoliti provengono dalla regione di Pilbara nell'Australia Occidentale. Esse mostrano sottili lamine continue (Lowe, 1980; 1983) e microtessiture sparitiche (Hofmann et al., 1999). La loro origine è stata a lungo dibattuta da diversi autori (Lowe, 1994; 1995; Buick et al., 1995), tuttavia gli studi più recenti indicano un'origine biogenica (Hofmann et al., 1999; Allwood et al., 2006). Strutture biotiche associate a laminazioni irregolari suggeriscono la presenza di biofilm microbici in alcuni sedimenti silicoclastici datati 2,9 miliardi di anni in Sud Africa (Noffke et al., 2008). In ogni modo, le stromatoliti sono abbondanti sin dalle piattaforme carbonatiche di Campbellrand-Malmani del Sud Africa, datate 2,55 Miliardi di anni, costituite da duomi allungati con dimensioni 10 m di spessore e quasi 40 m di lunghezza (Beukes, 1987). In aggiunta, questi carbonati tardo-Archeani contengono "microbialiti fenestrate" (Sumner & Grotzinger, 2004) di dimensione da millimetriche a centimetriche. Queste strutture sono stati interpretate come prodotti microbici convoluti, incrostati da calcite sindeposizionale (Sumner, 1997a; b). Stromatoliti, con dimensione di decine di metri, sono i principali componenti delle piattaforme carbonatiche Proterozoiche (Grotzinger, 1986; Petrov & Semikhatov, 2001). Esse presentano delle intercalazioni di livelli sparitici e micritici (Sami & James, 1996). Queste alternanze di lamine chiare e scure, che rappresentano alternanze di microbi aliti e croste abiogeniche, sono tipiche di "stromatoliti ibride" e si possono osservare in alcuni esemplari di *Conophyton* e *Baicalia* (Riding, 2008). L'incorporazione di croste abiogeniche sembra aver contribuito significativamente alle dimensioni e allo sviluppo verticale delle stromatoliti durante tutto il Paleo e il Mesoproterozoico. Durante lo stesso periodo, si ritrovano estesi livelli di stromatoliti "microdigitate", tipicamente <5 mm in ampiezza e <20 mm in altezza (Hoffman, 1975) molto comuni in ambienti superficiali peritidali. Queste costruzioni,

riconosciute come "tufa", sono state interpretate di origine abiogenica (Grotzinger & Read, 1983).

Un importante controllo nella formazione di stromatoliti archeane-proterozoiche fu il graduale declino del tasso di saturazione del carbonato nelle acque marine (Grotzinger, 1989b; Grotzinger & Kasting, 1993). Questo evento ha ridotto progressivamente l'abbondanza di stromatoliti (Grotzinger, 1990) e ha indotto un forte cambiamento dalla deposizione di sedimenti con presenza di croste sparitiche a sedimenti dominati da micriti carbonatiche (Grotzinger & Kasting, 1993; Kah & Knoll, 1996). L'evoluzione verso le piattaforme carbonatiche dominate da micriti avvenne circa 1,4 miliardi di anni fa (Sherman et al., 2000). Questo evento fu preceduto dalla comparsa di cianobatteri con parete calcificata, evento datato circa 1,2 miliardi di anni fa (Kah & Riding, 2007). Questa significativa transizione, che portò allo sviluppo nel Neoproterozoico di tromboliti calcimicrobiche (Aitken & Narbonne, 1989; Turner et al., 1993, 2000a; b), è stata interpretata come dovuta a l'induzione di meccanismi di concentrazione della CO₂ (CCM) nei cianobatteri in risposta alla caduta di livelli di CO₂ sotto una soglia corrispondente a 10 volte i livelli attuali (Riding, 2006). I CCM possono essere visti come la risposta alla ridotta disponibilità di carbonio inorganico per la fotosintesi, e nei cianobatteri essi includono dei meccanismi di concentrazione degli ioni bicarbonato che aumentando il pH nelle membrane cellulari, promuovono la calcificazione (Merz, 1992).

Microrganismi filamentosi calcificanti, come la *Girvanella*, modificarono le tessiture deposizionali delle stromatoliti con la comparsa di microstrutture grumose. Negli ambienti subtidali le stromatoliti Neoproterozoiche sono intervallate con tromboliti grumose e filamentose (Aitken & Narbonne, 1989) comparabili con quelle presenti nelle bioerme trombolitiche Cambriano-Ordoviciane (Turner et al., 1993; 1997; 2000a).

1.3.1 - Il declino delle stromatoliti.

Le stromatoliti mostrano un declino di abbondanza che iniziò sin dal Proterozoico (Grotzinger, 1990) e continua nel Fanerozoico. Fischer (1965) per primo suggerì che il declino dall'Ordoviciano potrebbe riflettere sia una riduzione dell'indice di saturazione dei carbonati che la competizione con gli eucarioti. L'ipotesi della competizione fu avvalorata dal declino nel tardo Proterozoico della diversità morfologica nelle microbioliti che coincide con l'evoluzione dei metazoi (Awramik, 1971). Grotzinger (1990) sostiene che lo sviluppo dei metazoi rappresenta solo una delle cause del declino delle stromatoliti in

quanto tale evento, iniziato già prima della fine del Proterozoico, sarebbe da attribuire alla riduzione dello stato di saturazione dell'anidride carbonica.

La forma delle stromatoliti dipende dal rapporto tra il tasso di crescita e l'apporto sedimentario. Bassi tassi di crescita creano rilievi tabulari che espongono le stromatoliti all'influenza dell'apporto sedimentario, creando forme molto complesse come quelle digitate. Al contrario, alti tassi di crescita determinano la formazione di stromatoliti ad alto rilievo con forme più semplici, come duomi e coni (Riding, 2011).

1.3.2 - Il periodo della "Snowball Earth".

Il prolungato intervallo caldo del Mesoproterozoico (Jenkins, 2003) venne seguito dalle glaciazioni Neoproterozoiche (0,7 Mld di anni fa, Walter et al., 2000; 0,635 Mld di anni fa, Bodiselitsch et al., 2005). Le temperature più basse e i livelli inferiori di pCO₂ avrebbero diminuito lo stato di saturazione delle acque marine, creando difficoltà per la calcificazione microbica. Le microbialiti sono localmente abbondanti nei carbonati che seguono i depositi glaciali (Hoffman & Schrag, 2002; Corsetti & Grotzinger, 2005). Questi carbonati sono stati indicati come un prodotto della precipitazione da acque con un alto grado di saturazione, risultato della presenza di *upwelling* alcalini e della alterazione di sedimenti terrestri (Grotzinger & Knoll, 1995; Hoffman & Schrag, 2002).

Dopo le glaciazioni Neoproterozoiche, il riscaldamento globale e l'innalzamento del tasso di O₂ potrebbero aver riattivato lo sviluppo di meccanismi di concentrazione dei carbonati, con l'aumento dei livelli di calcio (Brennan et al., 2004) e della pCO₂ (Bernier & Kothavala, 2001). Questi fattori incrementarono lo stato di saturazione nelle acque marine, stimolando la calcificazione microbica (Riding, 2006). Questo favorì la ripresa delle microbialiti. Le tromboliti e le stromatoliti si diffusero ampiamente nel Cambriano inferiore (Rowland & Shapiro, 2002).

1.3.3 - La distribuzione secolare nel Fanerozoico.

Le microbialiti di mare aperto (stromatoliti e tromboliti) diminuirono massicciamente durante il Proterozoico superiore come risultato dell'aumento dei detritivi, a causa della competizione per lo spazio, le modifiche del substrato ed altri effetti (Fischer, 1965; Garrett, 1970; Awramik, 1971, 1991; Monty, 1973; Walter & Heys, 1985; Riding, 2006). Dopo il rapido sviluppo di organismi con strutture mineralizzate, l'organo-mineralizzazione

sensu lato continuò ad avvenire durante il Fanerozoico con un ruolo attivo nella maggior parte degli ecosistemi acquatici (Ehrlich, 1998). La precipitazione microbica venne osservata in una varietà di macro e micro ambienti da semi-confinati a confinati, dalle profondità del mare fino alle piattaforme di acque superficiali ed agli ambienti terrestri. Gli ecosistemi microbici ebbero un fortissimo impatto sulla sedimentazione negli ambienti carbonatici del passato ed attuali. Essi infatti influenzarono il bilancio tra precipitazione e dissoluzione e di conseguenza la deposizione di sedimenti carbonatici come gli ooidi, i peloidi e gli oncoidi (Chafetz, 1986; Reitner et al. 1997; Brehm et al. 2004, 2006). Le comunità batteriche interagirono con le dinamiche sedimentarie fisiche e chimiche, che portarono alla formazione di strutture sedimentarie indotte dal metabolismo microbico (Noffke et al., 2003). Ad esempio le microbialiti hanno rappresentato una componente importante della maggior parte delle facies recifali del Fanerozoico, nelle quali sono cruciali i processi di messa in posto delle biocostruzioni. In particolare durante il Mesozoico, nelle biocostruzioni a coralli e spugne, le microbialiti stabilizzarono il substrato sedimentario e riempirono la porosità primaria formando così delle vere e proprie biocostruzioni (Leinfelder et al., 1994; Dupraz & Strasser, 1999, 2002; Olivier et al., 2003). In assenza di metazoi macroscopici, i microbi furono capaci di costruire strutture biocostruite come i mud mound presenti nelle profondità oceaniche (Bosence & Bridges, 1995).

La mineralizzazione indotta da microrganismi è uno dei principali fattori ecologici nello sviluppo degli ecosistemi nei reef (Cabioch et al., 1999, 2006; Camoin et al., 1999, 2006; Riding, 2002), nella formazione di "beach rocks" (Webb et al., 1999; Neumeier, 1999; Hillgärtner et al., 2001; Khadkikar & Rajshekhar, 2003) e nella precipitazione di enigmatiche concrezioni (Hendry et al., 2006). Durante le maggiori crisi nella storia della Terra, globali come la grande estinzione permo-triassica, oppure regionali, come la crisi di salinità messiniana, le comunità microbiche sono gli ultimi organismi ad essere influenzati dai fattori della crisi e come tali possono occupare le nicchie liberate a causa dalla scomparsa degli eucarioti.

Il declino delle stromatoliti a causa della competizione con i metazoi (Fischer, 1965; Garrett, 1970; Awramik, 1971) implica una loro ripresa subito dopo le grandi estinzioni di massa (Schubert & Bottjer, 1992).

Schubert & Bottjer (1992, 1995) interpretarono le stromatoliti del Triassico inferiore come "forme di vita post disastro". Comunque anche se l'abbondanza di carbonati microbici recifali è stata confermata subito dopo le estinzioni del tardo Devoniano, essa non appare

evidente dopo le estinzioni verificatesi alla fine dell'Ordoviciano, alla fine del Triassico e alla fine del Cretaceo (Riding, 2006). È comunque possibile che in queste situazioni, non costretti dalla presenza di alghe e di organismi invertebrati di scogliera, le comunità microbiche abbiano avuto la possibilità di sviluppare morfologie differenti, come duomi, colonne e strutture digitate, come riportato da alcuni studi sul limite Permo-Triassico in Sichuan, China (Kershaw et al., 1999).

1.3.4 - Le microbialiti triassiche delle Dolomiti.

Un caso molto interessante di dualismo microbialiti-metazoi è rappresentato dall'evoluzione delle microbialiti presenti dopo la crisi permo-triassica nell'area delle Dolomiti.

Lo studio delle microfacies dei corpi carbonatici triassici delle Dolomiti è stato fortemente limitato dai processi di dolomitizzazione che nascondono parzialmente o totalmente le originarie tessiture sedimentarie. I lavori di Russo (2005), Russo et al. (1997; 2000) e Keim & Schlager (1999) rappresentano il primo approccio quantitativo per la caratterizzazione microbialiti/organismi scheletrici nella produzione carbonatica di alcune biocostruzioni triassiche dell'area dolomitica (Sasso Piatto, Sella e Marmolada).

Dopo la grande crisi biologica della fine del Permiano lo sviluppo delle microbialiti rappresenta la risposta ecologica alla drastica riduzione dei metazoi. Le condizioni ambientali stressate post crisi hanno rallentato per 7-10 milioni di anni il recupero dei biota favorendo la deposizione di carbonati microbialitici (Flügel, 1994; Pruss & Bottjer, 2004). Successivamente numerose generazioni di piattaforme carbonatiche si svilupparono nel Sudalpino. In particolare nell'Anisico superiore nelle Dolomiti occidentali, una fase di esposizione subaerea precedette una nuova trasgressione che favorì la crescita di un sistema di banchi carbonatici a basso rilievo (Formazione del Contrin). Nonostante il buildup del Sasso Bianco appartenga alla Formazione del Contrin, parzialmente dolomitizzata, in alcuni casi esso conserva le microfacies originarie, le quali pertanto rappresentano una rara opportunità per lo studio delle strutture carbonatiche dopo la grande crisi biologica.

Durante il Ladinico ed in gran parte del Carnico inferiore permangono biofacies simili a quelle anisiche, caratterizzate ancora dalla prevalenza delle micriti (microbialiti) su organismi scheletrici che presentano una maggiore diversità tassonomica (Biddle, 1981; Fois & Gaetani, 1981; Brandner et al., 1991). La produttività primaria delle comunità era

così abbondante da tenere il passo con la forte subsidenza dell'area, giungendo così a formare imponenti edifici carbonatici dello spessore di parecchie centinaia di metri. Le formazioni di piattaforma sono costituite dalla Dolomia dello Sciliar e dalla Dolomia Cassiana.

Alla fine del Carnico inferiore si assiste ad una vera e propria rivoluzione delle comunità recifali con la comparsa di una impalcatura scheletrica costituita in gran parte da demosponge a scheletro calcareo supplementare (stromatoporoidi, sfinctozoi, chetetidi, inozoi, ecc...) e subordinatamente da esacoralli (Fürsich & Wendt, 1977; Russo et al., 1991). Le microbialiti sono relegate ad un ruolo non più prioritario, ma agiscono principalmente come agenti intrappolatori/leganti associati alle impalcature scheletriche esistenti.

Già a partire dal Carnico si verificò un abbassamento sostanziale del livello marino, con successive forti erosioni delle piattaforme emerse. Nel Norico, molte variazioni eustatiche permisero l'instaurarsi di ambienti di piane tidali, contemporaneamente la subsidenza aumentò lo spazio di accomodamento per i sedimenti carbonatici portando alla deposizione di ingenti quantità di carbonati. Si depositò così la formazione nota come Dolomia Principale.

Nel Retico, con il graduale abbassamento del fondo marino, si impostarono comunità biocostruttrici ormai completamente moderne. Esse sono ben rappresentate, specialmente nelle Alpi calcaree settentrionali, con il nome di Formazione del Dachstein.

1.4 - I PROCESSI DI BIOMINERALIZZAZIONE

Le comunità microbiche sono ampiamente riconosciute come i primi ecosistemi apparsi sulla Terra (Tice & Lowe, 2004, 2006; Noffke et al., 2006a; b) presenti da ben 3 miliardi di anni (Hofmann et al., 1999; Schopf, 2006). Durante il tempo geologico, le comunità microbiche hanno influenzato l'evoluzione del pianeta cambiando le condizioni di ossidoriduzione (Des Marais, 1995; Farmer, 2000) mediante processi di fotosintesi dovuti all'attività di cianobatteri (Kasting, 1991; Holland, 1994; Des Marais, 2000; Kasting & Howard, 2006), fissando l' N_2 e mediante la produzione di grandi quantità di idrogeno, che venne disperso nello spazio (Hoehler et al., 2001). Spesso considerati ecosistemi ad alta adattabilità, queste comunità sono importanti modelli per investigare le interazioni tra i microrganismi, la loro biogeochimica (ad es. cicli del carbonio, azoto, zolfo) e le interazioni tra microbi e minerali (precipitazioni/ dissoluzione dei carbonati, dei silicati e degli ossidi). Le proprietà delle comunità microbiche insieme con il loro passato, fanno di questi ecosistemi degli oggetti ideali per studi astrobiologici di potenziali firme biologiche e per la scoperta della vita extraterrestre (Toporsky et al., 2003). Sebbene ci sia una ampia evidenza per l'origine biogenica di stromatoliti datate a 3.5 miliardi di anni fa (Hofmann et al., 1999; Allwood et al., 2006, 2007), molte controversie rimangono circa il ruolo potenziale dei processi abiotici nella formazione di queste strutture laminari (Buick et al., 1981; Lowe, 1994; Grotzinger & Knoll, 1999; Lindsay et al., 2003). Inoltre anche le comunità microbiche contemporanee vengono intensamente studiate al fine di capire il passato (Krumbein et al., 2003), fornendo preziose informazioni sul ruolo dei microbi nella precipitazione dei minerali.

Un punto critico per l'interpretazione del record geologico consiste nella comprensione delle interazioni tra microbi e minerali.

Il ciclo del carbonio mediato da attività microbica, specialmente se relativo alla precipitazione ed alla dissoluzione dei carbonati, è uno dei campi in più rapida espansione tra le Biogeoscienze. Le comunità microbiche, hanno una capacità unica nell'alterare il bilancio tra forme del carbonio "ossidate e ridotte" (ad esempio materia organica e CO_2). A seconda del pH e della alcalinità dei carbonati, l'anidride carbonica può essere presente nelle acque come ione carbonato, che forma dei legami con i cationi tipo Ca^{2+} ed Mg^{2+} per formare minerali carbonatici. La precipitazione dei minerali, come risultato di interazioni tra attività biotica e l'ambiente, viene denominata mineralizzazione bio-indotta (McConnaughey, 1989; Franke & Bazylinski, 2003; Weiner & Dove, 2003). Un tipo di

mineralizzazione bio-indotta è quella indotta da microorganismi, e quindi dovuta alla loro attività metabolica. Al contrario, la mineralizzazione bio-controllata è un processo radicalmente differente nel quale l'attività cellulare indirizza la nucleazione, la crescita, la morfologia e la disposizione finale del minerale, con la formazione di uno scheletro interno o esterno (come ad esempio nelle alghe calcaree, molluschi, echinodermi o mammiferi) (Addadi & Weiner, 1989; Lowenstam & Weiner, 1989; Weiner & Dove, 2003).

Infine il termine "mineralizzazione influenzata biologicamente" introdotto da Dupraz et al. 2009 (fig. 1.4), si riferisce ad una mineralizzazione passiva della materia organica. In questo tipo di mineralizzazione i responsabili della creazione delle condizioni per la precipitazione dei minerali (ad esempio l'aumento dell'alcalinità) sono i parametri esterni ed ambientali piuttosto che le attività microbiali e quindi la presenza di organismi viventi non è richiesta. Comunque una matrice organica è coinvolta nella precipitazione "influenzata biologicamente", condizionando la morfologia e la composizione dei cristalli attraverso le interazioni tra il minerale che si forma e la materia organica, la quale serve come "template" per la precipitazione.

La conoscenza approfondita della formazione dei minerali controllati, indotti od influenzati, potrebbero rivelare molte caratteristiche comuni chimiche e strutturali, specialmente quelle relative alla matrice organica nella quale il minerale si è formato e cresce. Lo studio della precipitazione carbonatica nelle comunità microbiche facilita la comprensione del ruolo della matrice organica, o dell'EPS (sostanze polimeriche extracellulari) per la composizione e la morfologia dei prodotti minerali. Spostando il fuoco della ricerca principalmente sui processi rispetto allo studio di specifici ambienti deposizionali, emerge chiaramente come il controllo dell'alcalinità sia il responsabile principale della produzione degli ioni carbonatici e della natura della materia organica nella quale il minerale si forma.

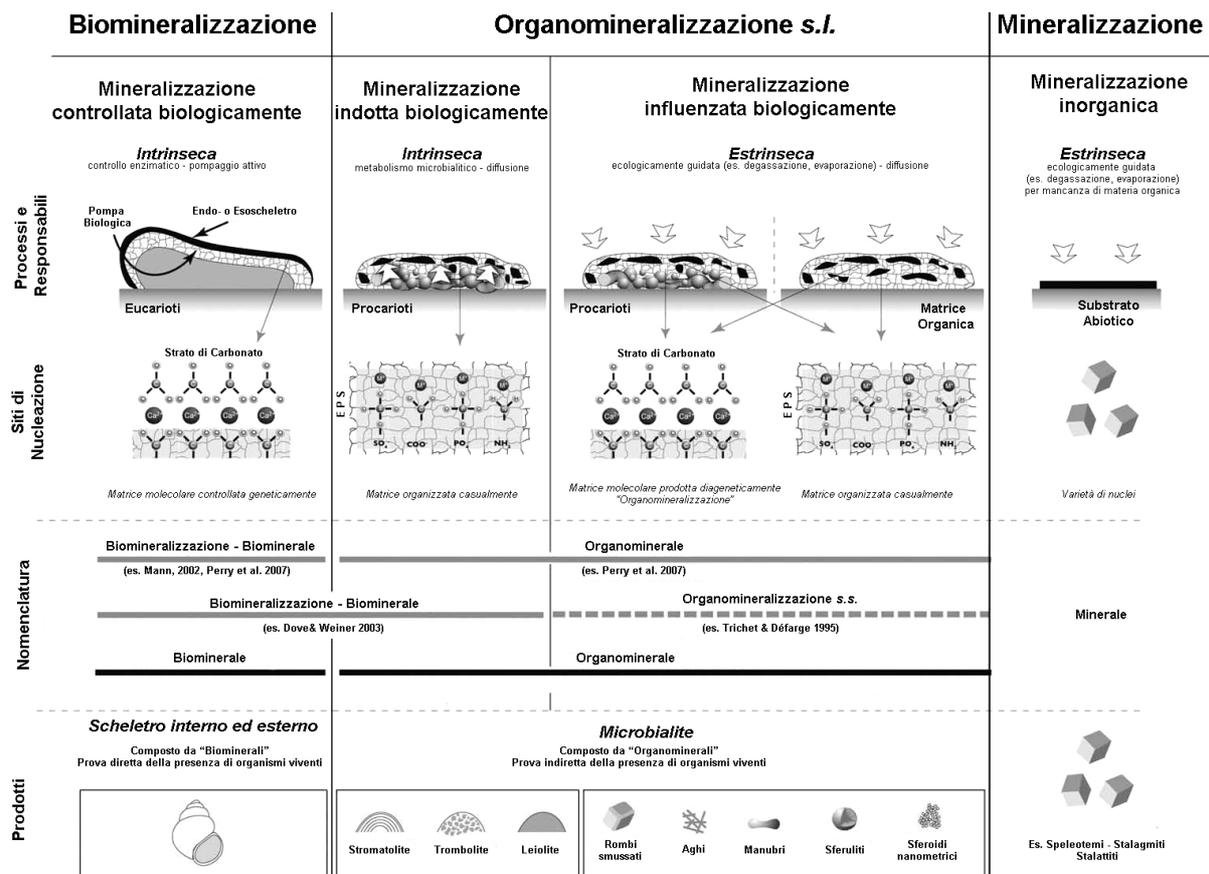


Fig. 1.4 - Classificazione dei processi di biom mineralizzazione e relativa terminologia secondo Dupraz et al. (2009).

1.4.1 - Biom minerali, organo-minerali e microbialiti.

Il termine "biom minerale" comprende una varietà di definizioni. In generale esso si riferisce ad un minerale prodotto da organismi viventi ed è composto da componenti organiche ed inorganiche (Weiner & Dove, 2003; Skinner & Jahren, 2003). I biom minerali, rispetto alle loro controparti inorganiche, presentano spesso specifiche proprietà quali forma, taglia, cristallinità, presenza di elementi in traccia e isotopici (Weiner & Dove, 2003).

Nella definizione introdotta da Mann (2001) e Perry et al. (2007) per biom minerale si intende un prodotto di una mineralizzazione biologicamente controllata e in questo senso i biom minerali sono da considerare come una prova della vita (come per esempio i fossili degli organismi). Quest'ultima definizione esclude la formazione di minerali indotti biologicamente.

Il termine "organo-minerale" fu proposto da Perry et al. (2007) per "ogni minerale precipitato dall'interazione tra composti organo-polimerici, bioorganici e/o organici non biologici, senza evidenza di un controllo biologico diretto scheletrico, intracellulare o extracellulare. Gli organo-minerali sono perciò un'evidenza indiretta della vita (Perry et al.,

2007). Al fine di confermare la possibile origine biotica di un organo-minerale, è necessario prendere in considerazione la presenza e le proprietà intracristalline della materia organica, la mineralogia, la morfologia dei cristalli e la geochimica (composizione elementare e degli isotopi).

Il termine organo-minerale tuttavia non corrisponde ai prodotti dei processi di organo-mineralizzazione come descritti originalmente da Trichet & Défarge nel 1995.

In Trichet & Défarge (1995) il termine organo-mineralizzazione viene riferito ad una precipitazione mediata da substrati organici non viventi presenti nei suoli e nei sedimenti. È importante notare che questa definizione, che non comprende la biomineralizzazione indotta, è stata successivamente utilizzata da altri autori in maniera più restrittiva come "organo-mineralizzazione *sensu stricto*" mentre per "organo-mineralizzazione *sensu lato*" si intendono tutti quei processi che portano la formazione di organo-minerali come definito da Perry et al. nel 2007.

I depositi minerali risultanti dalla organo-mineralizzazione s.l. (mineralizzazione indotta ed influenzata da comunità microbiche) sono chiamati microbialiti (Burne & Moore, 1987). Vengono anche usati altri termini come microbolite (Riding, 1991), automicrite (Wolf, 1965; Reitner et al., 1995) o organo-micrite (Reitner et al., 1995).

In alcuni tipi di microbialiti, la materia organica vivente o morta gioca un ruolo prominente. Le prime ipotesi sul ruolo della materia organica sedimentaria nella precipitazione dei minerali in ambienti naturali sono state pubblicate negli anni 60 in alcuni lavori sulla formazione di depositi microbiali, ooliti e coproliti (Trichet, 1967, 1968; Mitterer, 1968; Morse et al., 2007). Queste ipotesi sono basate: sulle similitudine tra la composizione della frazione organica di questi corpi carbonatici e quella della matrice biominerale, entrambe ricche in amminoacidi; inoltre lavori precedenti evidenziano che la materia organica dissolta può favorire la precipitazione di carbonato di calcio dalle acque (Mitterer, 1968; Trichet, 1968; or Trichet & Défarge, 1995).

Reitner (1993) e successivamente Reitner et al. (1995) hanno ipotizzato che i processi mediati dalla matrice organica sono i responsabili per la formazione di automicrite e di peloidi nelle moderne microbialiti e nei tessuti spugnosi provenienti da cavità presenti nelle biocostruzioni.

Sebbene sia difficile da valutare, poiché non di facile correlazione al ruolo diretto dell'attività biotica, non è possibile disconoscere l'impatto dell'organo-mineralizzazione nella formazione dei sedimenti e dei suoli. I lavori citati in precedenza e rivisti da Défarge

et al. 2009, hanno già documentato le evenienze dei processi di organo-mineralizzazione nei principali ambienti sulla superficie terrestre, da acque fredde e profonde alle acque superficiali calde, attraverso laghi iposalini fino ad alcalini, e suoli terrestri. Essi fanno parte della formazione di biocostruzioni calcaree come le microbialiti, mud mounds e reef. È oltre ad ogni dubbio che l'attività batterica e la formazione dei minerali sono intimamente correlati in una vasta gamma di ambienti, lo studio della complessa interazione tra processi biotici ed abiotici nella precipitazione dei minerali è solo agli inizi (Siering, 1998). Le conoscenze attuali su come i batteri inducono o mediano la biomineralizzazione sono molto lontane dalla completezza e le cause che sono alla base della mineralizzazione batterica sono tuttora oggetto di controversia. Per esempio, alcuni ricercatori credono che ci sia un controllo genetico sulla precipitazione dei minerali ad opera di batteri (Barabesi et al., 2007), mentre altri ricercatori sostengono che i batteri inducono/mediano la precipitazione dei minerali semplicemente come un risultato della loro attività metabolica senza alcun controllo genetico diretto (Knorre & Krumbein 2000; Rodriguez-Navarro et al. 2007).

La presenza di organo-micriti e la loro origine in ambienti afotici recenti è stata già dimostrata (Reitner, 1993; Zankl, 1993; Reitner & Neuweiler, 1995). Bosence & Bridges (1995) descrivono i mud mounds come "costruzioni carbonatiche composte principalmente da fango carbonatico, fango peloidale o micrite". La presenza costante ed estensiva di microbialiti nel record geologico indica che i microbi hanno dominato le costruzioni carbonatiche, indipendentemente dal tempo o dallo spazio. Carbonati microbiali si possono formare in ambienti aerobici o anaerobici a causa della grande varietà di reazioni chimiche che avvengono nelle comunità microbiche e nei biofilm (rimozione fotosintetica della CO₂, metanogenesi, riduzione dei solfati, riduzione dei nitrati, ammonificazione degli amminoacidi; Castanier et al., 1999).

Una grande varietà di microrganismi sono implicati nella carbonatogenesi. Comunque la loro diretta caratterizzazione in antichi sistemi sedimentari è limitata dal potenziale di fossilizzazione estremamente basso di molti microrganismi. La composizione di una comunità originale (produttori primari, zoo plankton, batteri aerobici ed anaerobici, microrganismi bentonici, ecc...) è molto difficile da valutare tramite metodi tradizionali, persino in ambienti recenti. Molti studi hanno confermato che le tecniche di geochimica organica possono essere usate per tracciare la presenza di microrganismi con il riconoscimento di fossili molecolari, i biomarker (Michaelis & Albrecht, 1979; Tissot &

Welte, 1984; Mycke et al., 1987; Hefter et al., 1993), che sono fossili molecolari complessi, derivati da composti biochimici prodotti da organismi viventi nel passato e permettono di avere informazioni sull'origine della materia organica e sulle condizioni paleo-ambientali.

1.4.2 - Percorsi metabolici che portano alla precipitazione del Carbonato di Calcio.

Le principali vie metaboliche microbiche risultanti nella precipitazione del carbonato di calcio possono essere sintetizzate come segue:

- a) fotosintesi in ambiente ossigenato (ad. es. cianobatteri);
- b) ammonificazione tramite degradazione delle proteine (ad. es. batteri nel suolo tipo *Myxococcus* o *Bacillus*);
- c) ossidazione dell'ammoniaca (ad. es. batteri nitrogeni);
- d) ossidazione del ferro o del manganese (ad. es. batteri ferro-ossidanti come *Gallionella ferruginea*);
- e) ossidazione dello zolfo da batteri solfo-ossidanti;
- f) riduzione dello zolfo da batteri solforiducanti.

In generale possono essere distinti differenti percorsi, autotrofi ed eterotrofi.

1.4.3 - Percorsi autotrofi

In autotrofia, sono coinvolte tre vie metaboliche : la metanogenesi non metilotrofica (Marty, 1983), la fotosintesi anaerobica e la fotosintesi aerobica. Tutti e tre i percorsi utilizzano CO₂ come fonte di carbonio per la produzione di materia organica. Essi inducono la diminuzione della pCO₂ nell'ambiente in cui vivono i batteri. La diminuzione della pCO₂ porta ad uno spostamento della reazione verso i prodotti che sono costituiti da anidride carbonica e carbonato di calcio (fig. 1.5).

La fotosintesi in ambiente ossidante necessita di due fattori di fondamentale importanza, la disponibilità di carbonio inorganico disciolto ed il meccanismo di fissaggio della CO₂ dovuto all'enzima RUBISCO (ribulosio-1,5 bifosfato carbossilasi-ossigenasi). Il meccanismo di calcificazione nei cianobatteri avviene grazie all'aumento di concentrazione di ioni ossidrili (OH⁻), prodotti come scarti metabolici, nelle pareti di rivestimento extracellulare esterne alla cellula. L'aumento del pH porta così alla precipitazione del CaCO₃ (Fig. 1.5).

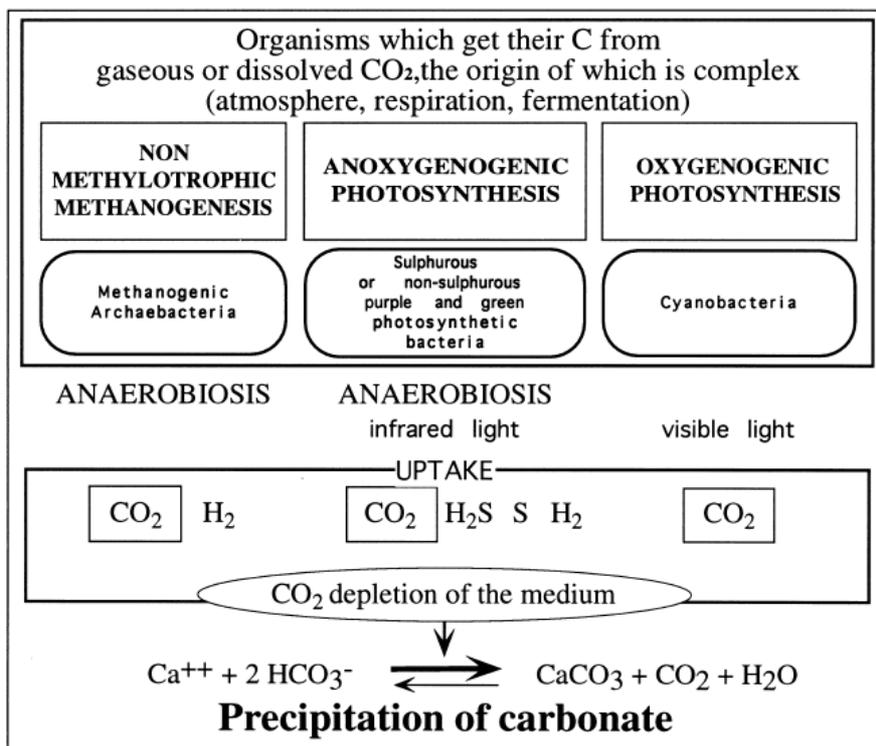


Fig. 1.5 - Produzione di carbonato di calcio indotta da batteri in autotrofia. Da Castanier et al. (1999).

1.4.4 - Percorsi eterotrofi

Nelle vie eterotrofiche possono verificarsi due processi batterici spesso in concomitanza: la precipitazione passiva e la precipitazione attiva.

1.4.5 - Precipitazione passiva

La precipitazione passiva o carbonatogenesi passiva opera con la produzione di ioni carbonato o bicarbonato e induce diverse condizioni chimiche nell'ambiente che portano alla precipitazione di carbonato di calcio. Due cicli metabolici possono essere coinvolti: il ciclo dell'azoto e il ciclo dello zolfo.

Nel ciclo dell'azoto, la precipitazione batterica passiva segue tre percorsi diversi:

- (a) l'ammonificazione di aminoacidi in condizioni aerobiche (cioè in presenza di ossigeno o gas disciolti), in presenza di sostanze organiche e di ioni calcio,
- (b) la riduzione differenziata dei nitrati in condizioni anaerobiche (cioè in assenza di ossigeno) o microaerobiche (cioè in quantità di ossigeno molto basse), in presenza di sostanze organiche, ioni calcio e nitrati;
- (c) la degradazione dell'urea e degli acidi urici in condizioni aerobiche ed in presenza di sostanze organiche e ioni calcio. Sia urea sia acido urico provengono da attività eucariotica, in particolar modo da quella dei vertebrati. Questi tre processi inducono la

precipitazione di ioni carbonato e bicarbonato e, come prodotto metabolico finale, dell'ammoniaca che induce aumento del pH.

Quando la concentrazione di H^+ si riduce, l'equilibrio tra gli ioni carbonato-bicarbonato si sposta verso la produzione di ioni CO_3^{2-} . Se sono presenti ioni calcio, si verifica la precipitazione di carbonato di calcio. Se invece non sono presenti ioni Ca^{2+} (e/o cationi bivalenti) gli ioni carbonato e bicarbonato non possono accumularsi, il pH aumenta e l'attività batterica può favorire la formazione di zeoliti, come accade attualmente nei laghi alcalini presenti in Kenya (Castanier et al., 1993).

Nel ciclo dello zolfo, i batteri utilizzano una sola via metabolica: la riduzione differenziata di solfati.

L'ambiente deve essere anossico e ricco in sostanza organica, ioni calcio e solfati. Mediante questo percorso metabolico i batteri producono carbonato, ioni bicarbonato e solfuro d'idrogeno. Se il solfuro d'idrogeno degassa, esso induce un aumento del pH e favorisce la precipitazione di carbonato di calcio. D'altra parte, il solfuro d'idrogeno può essere utilizzato da altri batteri. Se sono coinvolti nel processo batteri fototrofi anaerobici, il solfuro d'idrogeno viene ossidato in zolfo che forma depositi intra- o extracellulari. L'ossidazione del solfato di idrogeno induce un aumento del pH favorendo la precipitazione di $CaCO_3$. Se nel processo sono coinvolti batteri aerobici solfuro-ossidanti, essi producono ioni solfato. Insieme con gli ioni idrogeno dell'acqua questi creano acido solforico, il pH diminuisce e non favorisce la precipitazione di $CaCO_3$ (fig. 1.6).

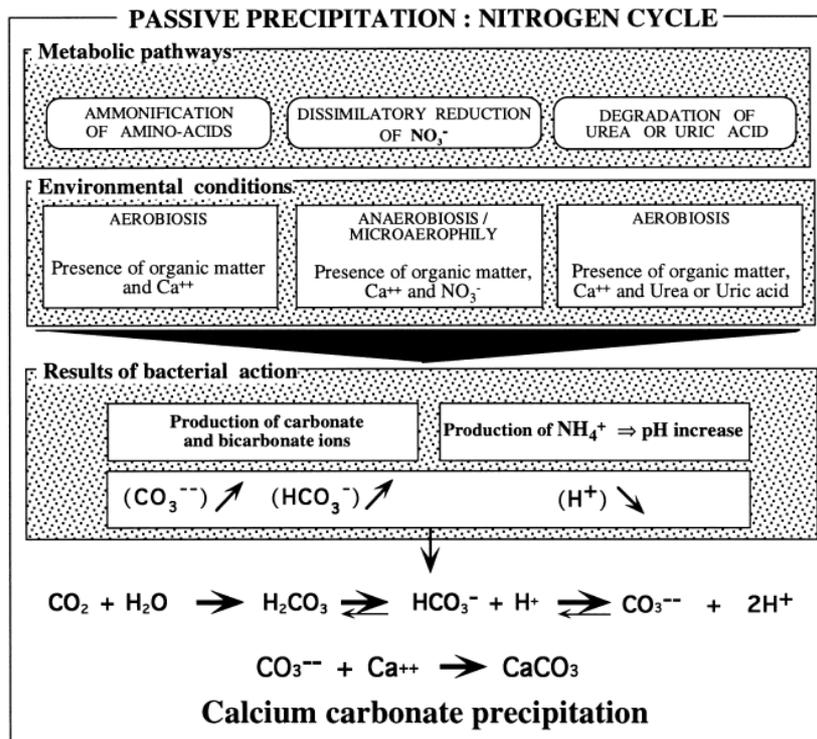


Fig. 1.6 - *Precipitazione batterica passiva di carbonato di calcio nel ciclo dell'azoto.* Da Castanier et al. (1999).

1.4.6 - *Precipitazione attiva*

La precipitazione attiva o biologicamente controllata è indipendente dalle altre vie metaboliche precedentemente menzionate. 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. Numerosi gruppi batterici sono in grado di gestire tali processi (fig. 1.7).

In tutti gli esperimenti effettuati, la carbonatogenesi sembra essere la risposta della comunità batterica eterotrofa ad un arricchimento dell'ambiente in materia organica (Castanier et al., 1999). Dopo una fase latente, c'è un'esponenziale aumento di batteri accompagnato ad un accumulo di prodotti metabolici. Questo induce un aumento di ioni carbonato e bicarbonato e, secondo diversi percorsi, un aumento del pH che favorisce la precipitazione carbonatica. Questa fase termina in uno stato stazionario quando finisce la maggior parte dell'arricchimento iniziale in materia organica.

La carbonatogenesi avviene durante la fase esponenziale e finale più o meno dopo l'inizio dello stato stazionario.

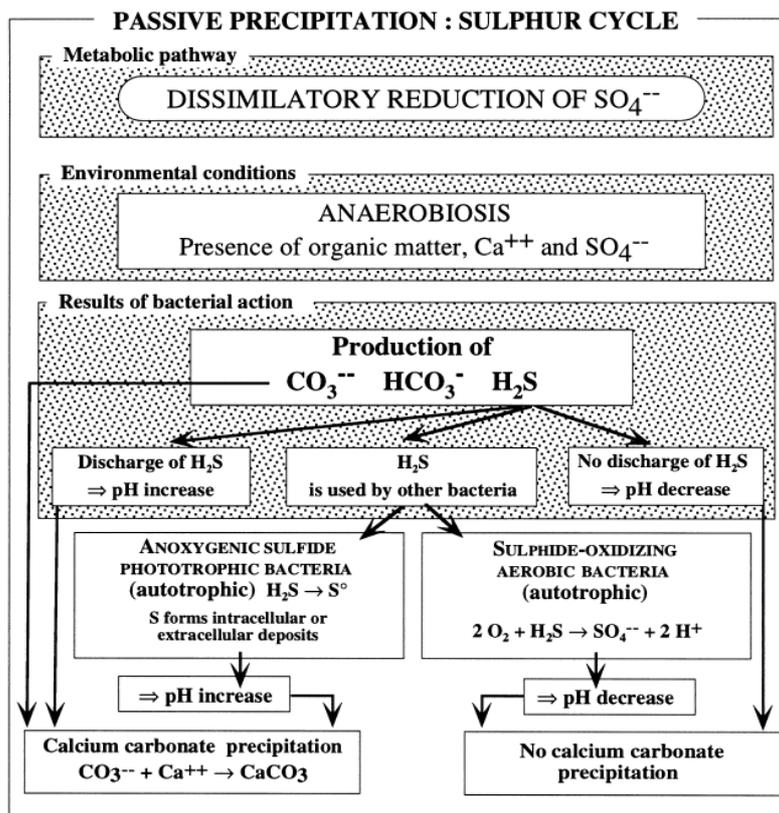


Fig. 1.7 - *Precipitazione batterica passiva di carbonato di calcio nel ciclo dello zolfo.* Da Castanier et al.(1999).

In conclusione, dal punto di vista quantitativo la produzione di carbonato dipende dalle popolazioni batteriche, dalla disponibilità di carbonio inorganico, dalle condizioni ambientali, dalla quantità e qualità dei nutrienti disponibili e dal fattore tempo.

È da tenere in conto che tutti i modelli che spiegano i metabolismi microbici sono basati su esperimenti in laboratorio in condizioni controllate e che sono effettuati su associazioni microbiche attuali. Questo fatto mette in evidenza le limitazioni della modellizzazione di percorsi metabolici studiati su microrganismi attuali, che potrebbero non riflettere le vie metaboliche batteriche presenti nel passato.

Lo studio delle piattaforme Ladinico-Carniche, oggetto della presente tesi di dottorato, ha permesso la caratterizzazione degli ingenti volumi di micriti che dominarono le facies di questi corpi carbonatici e delle associazioni di microrganismi responsabili della loro mineralizzazione.

2. INQUADRAMENTO GEOLOGICO

2.1 - INTRODUZIONE

Le Dolomiti costituiscono una spettacolare area nella regione sudalpina dell'Italia settentrionale, esse derivano da una lieve deformazione della Tetide dovuta allo scontro con il margine continentale della placca Adria. La regione ha subito una intensa attività tettono-magmatica durante il periodo che va dal Permiano al Giurassico, evidenziata da un forte magmatismo Permiano, passando poi a episodi di veloce subsidenza e a vulcanismo nel Triassico, fino all'apertura oceanica nel Giurassico. Nonostante la deposizione di molteplici successioni sedimentarie datate Permiano medio e Cretaceo, il passaggio geologico al Triassico è in gran parte dominato dalla presenza di sedimentazione carbonatica, tipica del Mesozoico inferiore.

Richthofen (1860) e Mojsisovics (1879) riconobbero per primi la natura delle piattaforme carbonatiche delle Dolomiti. Essi descrissero ed interpretarono le clinostratificazioni, identificarono diverse generazioni di piattaforma e fornirono un primo quadro generale sulla stratigrafia.

Dopo il calo di ricerca e d'interesse nella prima metà del XX secolo, grande attenzione fu successivamente incentrata sulle "scogliere" e le costruzioni del Triassico, questi studi hanno portato durante questi ultimi anni ad una moderna sintesi delle loro geometrie deposizionali e a una prima comprensione sull'evoluzione di queste biocostruzioni (Gaetani et al., 1981; Senowbari-Daryan et al., 1993; Stefani & Van Buchem, 1997; Russo et al., 1998; 2000). Diversi aspetti sono stati presi in esame: la biostratigrafia, il quadro cronologico e la principale fonte di produzione del carbonato di calcio. Altri fattori, come l'origine e la ciclicità sedimentaria sono stati al centro di diversi dibattiti, particolarmente nell'interpretazione della piattaforma del Latemar, senza raggiungere conclusioni certe (Goldhammer et al., 1990; 1994; Hardie et al., 1991; Brack et al., 1996; Egenhoff et al., 1999; Preto et al., 2001).

2.2 - L'ASSETTO STRUTTURALE

Le Dolomiti sono un gruppo di biocostruzioni carbonatiche che si trovano nella parte sudalpina delle Alpi. Esse possono essere interpretate come un grande sinclinale di età neogenica, sono limitate a nord dal lineamento Insubrico, a sud dal sovrascorrimento di

Val Sugana, e costituiscono uno slab di crosta superiore sud-vergente di estensione tra gli 8 e i 10 Km (Doglioni, 1987).

La copertura sedimentaria è leggermente deformata dalla tettonica, di tipo penetrativo per l'assenza di grandi spostamenti orizzontali.

Le successioni registrano diversi eventi tettonici e magmatici tra i quali si possono ricordare (fig. 2.1) :

- l'attività vulcanica e di rifting del Permiano e del Triassico inferiore che ha prodotto alti e bassi strutturali orientati lungo una direttrice Nord-Sud (De Zanche & Farabegoli, 1981; Doglioni, 1987; Doglioni & Neri, 1989);
- il magmatismo e l'attività tettonica nel Ladinico superiore (Castellarin et al., 1980; Castellarin & Selli, 1998);
- il rifting e l'evoluzione del margine continentale associato all'apertura della Tetide durante il Triassico superiore e che continua sino al Cretaceo inferiore (Crevello et al., 1989);
- numerosi sovrascorrimenti superficiali che producono una vergenza Ovest-SudOvest nel Paleogene (Doglioni & Bosellini, 1987);
- Durante il Neogene le Dolomiti diventano la parte più interna della cintura sud vergente della catena alpina, con la maggior parte dei rilievi che è stata generata durante gli ultimi milioni di anni (Castellarin et al., 1998).

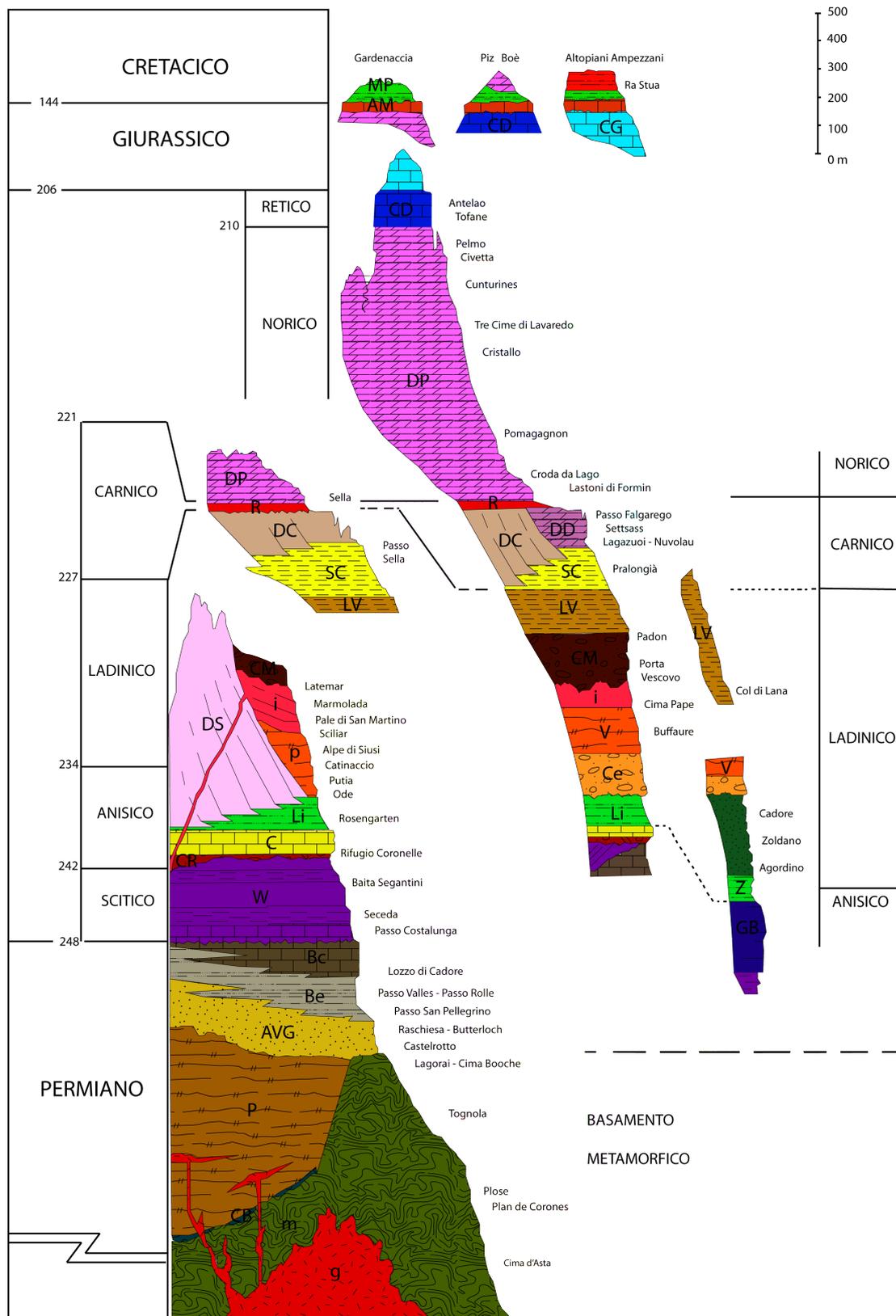


Fig. 2.1 – Schema stratigrafico aggregato delle successioni affioranti nelle Dolomiti. Da Bosellini, 1989.

2.3 - LA STRATIGRAFIA REGIONALE

2.3.1 - Le formazioni permiane.

I primi sedimenti sono i depositi continentali del Permiano Superiore, che si appoggiano in discordanza su di un substrato assai vario, rappresentato dalle Vulcaniti Atesine (datate Permiano inferiore) nelle Dolomiti occidentali e dal basamento metamorfico varisico nelle Dolomiti centro orientali (Bosellini, 1968; Bargossi et al., 1998).

Dopo il Carbonifero con l'orogenesi Varisica, le rocce del Paleozoico furono deformate, metamorfosate ed erose e formarono il basamento regionale. Nel Permiano inferiore il rifting provocò l'accumulo di strati vulcanici, i cosiddetti "Porfidi di Bolzano".

La successione sedimentaria delle Dolomiti orientali, che poggia in discordanza direttamente sul basamento cristallino, inizia con dei "red beds". Essi sono costituiti da sedimenti continentali silicoclastici (Arenarie del Val Gardena) del Permiano superiore e si sono depositati in un ambiente semiarido in presenza di conoidi alluvionali e corsi d'acqua meandriformi e intrecciati (Massari & Neri, 1997).

In seguito alla trasgressione ad Est della paleo-Tetide si passa da ambienti continentali ad ambienti di transizione e marini poco profondi, con la deposizione di evaporiti e carbonati (Formazione di Bellerophon). Questa formazione registra diversi ambienti deposizionali che vanno dai sabkha costieri alle scarpate basse di piattaforma. Queste successioni del Permiano superiore, testimoniano una tendenza complessivamente trasgressiva, che continuerà nel Triassico inferiore.

2.3.2 - Dal limite Permo-Triassico alle discordanze anisiche.

I depositi del Permiano Superiore sono ricoperti in concordanza e/o paraconcordanza, dalla Formazione del Werfen (Triassico inferiore). Questa formazione, che raggiunge spessori di 300-400 m, è costituita da un'ampia varietà di litotipi carbonatici, silicoclastici e misti (micriti marnose e siltose, calcareniti oolitiche e bioclastiche, calcari arenacei, arenarie, siltiti, marne). Inoltre essa è suddivisa in diverse sequenze deposizionali a seconda della loro composizione (Massari et al., 1994).

I carbonati puri presenti al top della successione sono inquadrati nella Dolomia Inferiore del Serla. I sedimenti eteropici, costituiti da marne e peliti o evaporiti solfatiche (es. Val d'Adige, pochi chilometri a nord di Trento), sono stati inquadrati nella Carniola di Bovegno (Trentino occidentale, Lombardia) e nella Formazione di Lusnizza (Cadore, Carnia).

Durante il Triassico inferiore-medio hanno luogo numerosi fenomeni tettonici locali con innalzamenti, erosioni subaeree e subsidenze (Bosellini, 1965).

La Formazione del Werfen è stata suddivisa, sulla base dell'organizzazione delle associazioni di facies, in almeno cinque cicli trasgressivo-regressivi maggiori, l'ultimo dei quali comprende anche la Dolomia Inferiore del Serla (Broglio Loriga et al., 1983; Farabegoli & Viel, 1982).

2.3.3 - Le piattaforme anisiche.

Le successioni anisiche, deposte fra Bitinico superiore ed Illirico, registrano una drastica svolta nell'organizzazione stratigrafica, con lo sviluppo di discordanze erosive e rapide variazioni laterali di facies, anche su piccole distanze. Depositi continentali conglomeratici o arenacei passano lateralmente e verticalmente a sedimenti terrigeno-carbonatici di mare basso e a piattaforme carbonatiche, che sono a loro volta associate a depositi bacinali (Bosellini, 1968).

La prima unità intertidale (Dolomia Inferiore del Serla), eteropica con ambienti evaporitici, dato registra la deposizione di tre differenti ambienti di piattaforma carbonatica.

A causa della trasgressione marina nella parte orientale, si ebbe l'annegamento di due sistemi di piattaforma, registrato da successioni miste terrigeno-carbonatiche (Formazioni di Bivera e Ambata).

Durante l'Anisico superiore, mentre la subsidenza era ancora attiva nella parte orientale, l'area occidentale si innalzava esponendo in condizioni subaeree sedimenti del Permiano (Bosellini, 1968).

Una successiva trasgressione ripristinò l'ambiente marino nella parte occidentale dell'area dolomitica dove si svilupparono piattaforme/banchi carbonatici in acque poco profonde (Formazione di Contrin). Queste piattaforme, ricche di alghe dasicladacee associate a organismi incrostanti e microproblematici (tubifiti), progradavano su bacini lagunari terrigeno-carbonatici (Formazione dei Calcari Neri di Morbiac) (Pisa et al, 1979; Neri & Stefani, 1998).

2.3.4 - Le costruzioni carbonatiche prevulcaniche.

Il successivo intervallo di tempo è dominato da imponenti piattaforme carbonatiche, che formano l'ossatura di alcuni dei più spettacolari massici delle Dolomiti (Catinaccio, Sciliar, Agnello, Latemar, Marmolada; Pale di San Martino e di San Lucano, parte inferiore del

Monte Civetta, ecc.). La presunta analogia di queste biocostruzioni con le scogliere coralline attuali ha costituito un motivo di interesse per il loro studio (Leonardi, 1961a; 1961b; 1967).

Uno sprofondamento regionale chiuse il bacino e le precedenti piattaforme Anisiche, mantenendo isolati alcuni ambienti di acqua bassa con produzione di carbonato di calcio; i banchi carbonatici crebbero rapidamente anche grazie ad una subsidenza regionale che creò un grande spazio di accomodamento (Bosellini et al., 2003).

L'aggradazione di tali strati terminò precocemente per annegamento, soprattutto nella parte orientale. Questi vennero ricoperti da uno sottile strato calcareo ad ammoniti.

Le biocostruzioni nella parte occidentale (Dolomia dello Sciliar o Calcare della Marmolada a seconda della loro composizione) al contrario hanno avuto una rapida crescita e hanno tenuto il passo all'aumento del livello relativo del mare (ad es. Latemar, Catinaccio, Marmolada e Pale di San Martino) (Stefani & Caputo, 1998).

Queste piattaforme raggiunsero rapidamente uno spessore di 880-900 m, mentre nei bacini adiacenti si accumulavano calcari con selci (che costituiscono la porzione inferiore della formazione di Livinallongo).

Il tasso di sedimentazione delle costruzioni dell'Anisico superiore e del Ladinico Inferiore fu dell'ordine di 200-400m/Ma, ma con variazioni laterali, controllate da subsidenza regionale differenziale (Bosellini et al., 2003).

Tuttavia, la valutazione geocronologica dei diversi intervalli di tempo rimane incerta per la difficoltà di valutare i tassi di sedimentazione. Al limite Fassiano - Longobardiano, la subsidenza diminuì e cominciò una fase di progradazione, che copri un periodo non breve dell'ultima fase ladinica.

La fase di progradazione fu caratterizzata da diffusa cementazione freatica marina del margine di piattaforma e si ebbe una pendenza dei sedimenti di circa 40°- 45°.

Poiché i tassi di progradazione superarono ampiamente i tassi di sedimentazione, la superficie di contatto tra base della scarpata e le unità bacinali divenne sottile e netta o sub orizzontale simulando una geometria *downlap*. Questa rapida progradazione permise l'aumento di biocostruzioni isolate, che raggiunsero grandi dimensioni con larghezze dell'ordine di 5-10 Km (Bosellini & Doglioni, 1988).

Nelle Dolomiti occidentali il tasso di progradazione medio della base della scarpata raggiunse altissimi valori compresi tra 1400 e 2700 m/Ma. Nelle Dolomiti nordorientali,

dove la subsidenza era ancora attiva, il tasso di progradazione era relativamente basso (Neri & Stefani, 1998).

In questo periodo si depositarono strati vulcanici (pietra Verde) in tutto il settore sud occidentale, nelle Dolomiti orientali si depositarono sabbie torbiditiche (Arenarie di Zoppè), derivanti dall'erosione del basamento metamorfico varisco. Tali depositi documentano una attività tettonica che ha preceduto l'importante fase magmatica nell'ambito delle Dolomiti (Brack & Rieber, 1993).

2.3.5 - Gli eventi tettonici nel Ladinico inferiore.

Le piattaforme ladiniche sono state coinvolte da eventi tettonici e magmatici calcoalcalini. Esse furono intruse da numerosi dicchi shoshonitici e basaltici, mentre colate di lava e corpi estesi di megabreccia si accumularono nei bacini. I prodotti vulcanici (lava a pillow e ialoclastiti) colmarono parzialmente le depressioni bacinali e nelle scarpate cancellarono la loro morfologia originale. Alcune piattaforme delle dolomiti occidentali (Agnello, Latemar, Viezzene, Marmolada) situate nei pressi di edifici vulcanici (Predazzo, Monzoni, Alpe di Siusi, Buffaure, Cima Pape) vennero addirittura sepolte dai prodotti magmatici (Brusca et al., 1982).

Una lieve produzione carbonatica continuava a persistere in questo intervallo di tempo, anche vicino ai principali centri vulcanici (come per esempio avvenne per lo Sciliar). Nelle zone distali invece la sedimentazione di carbonato interrotta rimase abbondante, rendendo difficile la distinzione in queste zone tra successioni pre- o post-vulcaniche (Stefani et al., 2004).

2.3.6 - L'interpretazione geodinamica dell'evento tettono-magmatico medio-triassico.

L'esistenza di importanti strutture tettoniche medio-triassiche è nota da tempo (es. Bosellini, 1968) ed è stata interpretata in una grande varietà di modi. La maggioranza di questi modelli non si basa in realtà sulla raccolta di dati sperimentali ed anche l'interpretazione delle strutture triassiche non tiene nel dovuto conto il ruolo della fase deformativa Alpina.

La complessità del problema e la mancanza di dati sperimentali ha generato di numerose interpretazioni spesso in contrasto tra di loro:

a) Vulcanotettonica locale, associata a collassi calderici (Leonardi, 1967; Bosellini, 1984), come suggerito dalla forte subsidenza registrata nei pressi degli edifici vulcanici e dalle ridotte dimensioni dell'area interessata dalle intense deformazioni.

b) Rifting continentale, più o meno abortito (Bosellini, 1973; Bosellini & Hsu, 1973; Ferrara & Innocenti, 1974; Bechstadt et al., 1978; Laubscher & Bernoulli, 1977; Martini et al., 1986; De Zanche et al., 1993, Castellarin et al., 1998), che spiegherebbe la forte subsidenza e il vulcanismo subcrostale; le eventuali strutture compressive sono considerate di origine diapirica o gravitativa.

c) Subduzione di crosta oceanica (Marinelli et al., 1980, Castellarin & Rossi, 1981; Castellarin et al., 1988), suggerita dal tipo di magmatismo e dalla presenza di strutture compressive. Agli inizi degli anni '80 a supporto di questa ipotesi, è stato infatti fortemente enfatizzato il carattere calcocalcino e "shoshonitico" delle vulcaniti ladiniche, confermando il contesto geodinamico di subduzione (Pisa et al., 1980; Lucchini et al., 1982; Bosellini, 1982; Castellarin et al., 1980; 1988). Questa ipotesi è rafforzata dalla presenza nel Triassico Medio di una serie di strutture compressive e dall'interpretazione dei corpi torbiditici silicoclastici, tipo Arenarie di Zoppè come veri e propri *flysch* sinorogenici. Tuttavia il carattere shoshonitico del magmatismo potrebbe essere anche facilmente attribuito ad una contaminazione del mantello, ereditata da fasi paleozoiche di subduzione (Sloman, 1989; Bonadiman et al., 1994; Dal Piaz & Martin, 1998)

d) Trascorrenze regionali, associate ad un'importante transpressione locale (con modelli profondamente diversi: Brandner, 1984; Blendinger, 1985; Doglioni, 1984a; 1984b, 1987; 1988; Brack & Rieber, 1993), suggerite dalla coesistenza nel tempo e nello spazio di fenomeni di innalzamento e di forte subsidenza e dalla presunta presenza di importanti strutture compressive mediotriassiche.

Queste ipotesi sono state discusse per molti anni portare a conclusioni definitive ; da questi dibattiti è emersa una tendenza a ridurre il ruolo della tettonica attribuendo l'architettura deposizionale medio-triassica a fenomeni di tipo eustatico (De Zanche et al., 1993). Recentemente il problema è stato riesaminato da Castellarin et al. (1998); questi autori hanno dimostrato l'importanza della mobilitazione termica dei solfati permiani, attribuendola ad un contesto di forte mobilità crostale.

2.3.7 - Le piattaforme post vulcaniche.

La diminuzione dell'attività magmatica favorì la deposizione di sedimenti carbonatici associata alla pro gradazione di diverse generazioni di piattaforme carbonatiche (Dolomia Cassiana) (fig. 2.2).

Nelle Dolomiti occidentali lo spazio di accomodamento fu ereditato soprattutto dalla subsidenza pre-vulcanica dell'area e la piattaforma si espandeva lateralmente progradando nei bacini profondi adiacenti (Bosellini et al., 2003).

Nelle Dolomiti orientali la progradazione delle piattaforme, grazie alla subduzione ancora attiva, formava scarpate clinostratificate ad andamento lievemente concavo, ripide meno acclivi rispetto a quelle pre-vulcaniche (Bosellini et al., 2003).

I tassi di sedimentazione, elevati nei bacini a causa della forte disponibilità di sedimenti vulcanoclastici, portarono ad un inspessimento delle aree bacinali e l'effetto combinato della progradazione delle piattaforme e dell'aggradazione dei bacini portò all'*onlap* dei sedimenti bacinali sulla scarpata (come visibile nella parte occidentale della piattaforma del Sella) (Bosellini & Neri, 1991).

Le successioni presenti al top delle piattaforme post vulcaniche delle Dolomiti orientali sono di spessore maggiore a causa della subsidenza (ad esempio Picco di Vallandro - Dürrestein), mentre nelle Dolomiti occidentali le successioni sono molto più sottili e associate ad apporti terrigeni (Russo et al., 1991).

Nelle Dolomiti centro orientali sono osservabili due generazioni di piattaforma (Dolomia Cassiana I e II) separate da un periodo progradazionale.

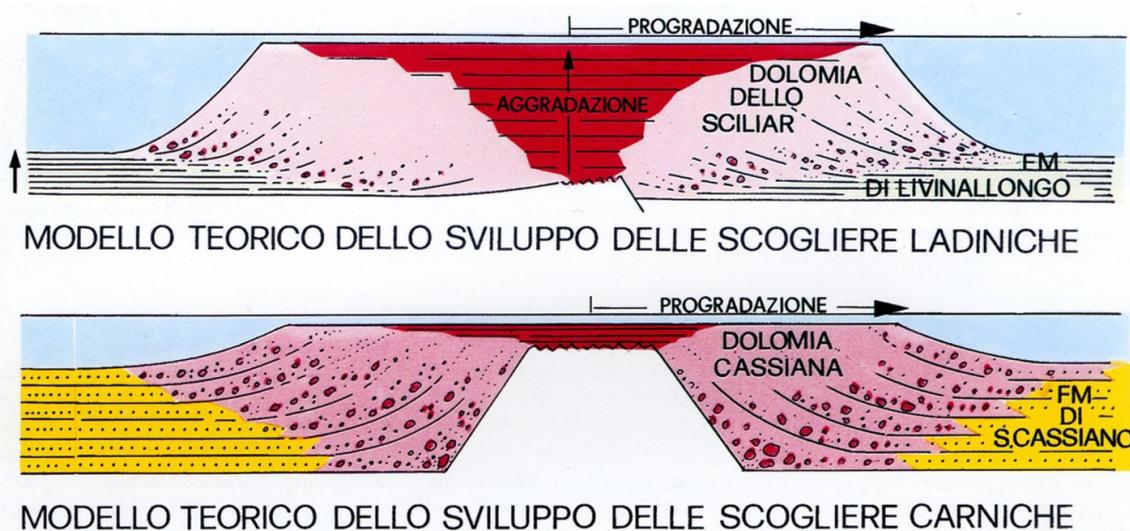


Fig. 2.2 – Confronto tra i due modelli di sviluppo delle scogliere (o piattaforme) rispettivamente ladiniche e carniche. Da Bosellini, 1989.

2.3.8 - La crisi del Carnico.

Durante il Carnico inferiore si registrò una marcata diminuzione dell'altezza delle piattaforme carbonatiche dovuto alla mancanza di spazio di accomodamento nei bacini sedimentari. Grandi afflussi di sedimenti, dovuti allo smantellamento di rilievi precedenti, ridussero repentinamente l'angolo di scarpata delle piattaforme Cassiane (Formazione di Lastoi e Picco di Vallandro). La fase tardiva di queste piattaforme è stata associata alla comparsa di vere e proprie biocostruzioni con framework primario formato da esacoralli (Russo et al., 1991). Il bacino venne progressivamente colmato da sedimenti fino a profondità fotiche, fenomeno probabilmente favorito da un abbassamento del livello del mare.

Il sistema bacino-piattaforma registrò una notevole diminuzione del tasso di sedimentazione con la deposizione della Formazione del Dürrestein associata ad una complessa evoluzione paleoambientale.

Nelle Dolomiti occidentali questo intervallo di tempo è poco documentato a causa del ridotto spazio di accomodamento anche se testimonia importanti fluttuazioni climatiche, con notevoli variazioni del tasso di umidità (Gianolla et al., 1998b).

2.3.9 - Le piattaforme carbonatiche del Triassico superiore: una successione peritidale regionale.

Il Carnico superiore (Tuvolico) è caratterizzato da una significativa riorganizzazione paleogeografica, ed i precedenti sistemi di piattaforma e bacino furono sostituiti da una varietà di ambienti di acqua bassa (rappresentati da sedimenti terrigeni, evaporitici e carbonatici della Formazione di Raibl). Quest'unità è costituita da una considerevole varietà di tipi litologici, tutti depositi in ambienti costieri o marini superficiali (delta, pianure tidali, lagune, cordoni litorali e shelf). Su tale unità si sviluppa una spettacolare unità carbonatica, denominata Dolomia principale, costituita da numerosissimi cicli peritidali "shallowing upward". Tale unità, che forma gran parte delle Dolomiti e viene depositata durante tutto il Norico, è costituita da dolomie chiare ben stratificate che possono raggiungere spessori di parecchie centinaia di metri (Bosellini & Hardie, 1988).

La Dolomia principale si depositò in un'area molto vasta che si estendeva oltre l'area dolomitica raggiungendo ad est il Friuli, a sud il Bellunese ed a ovest la Lombardia. La deposizione di questa grande unità stratigrafica precedette la fase di rifiting giurassica del margine passivo della micro-placca Adria (Bosellini, 1967).

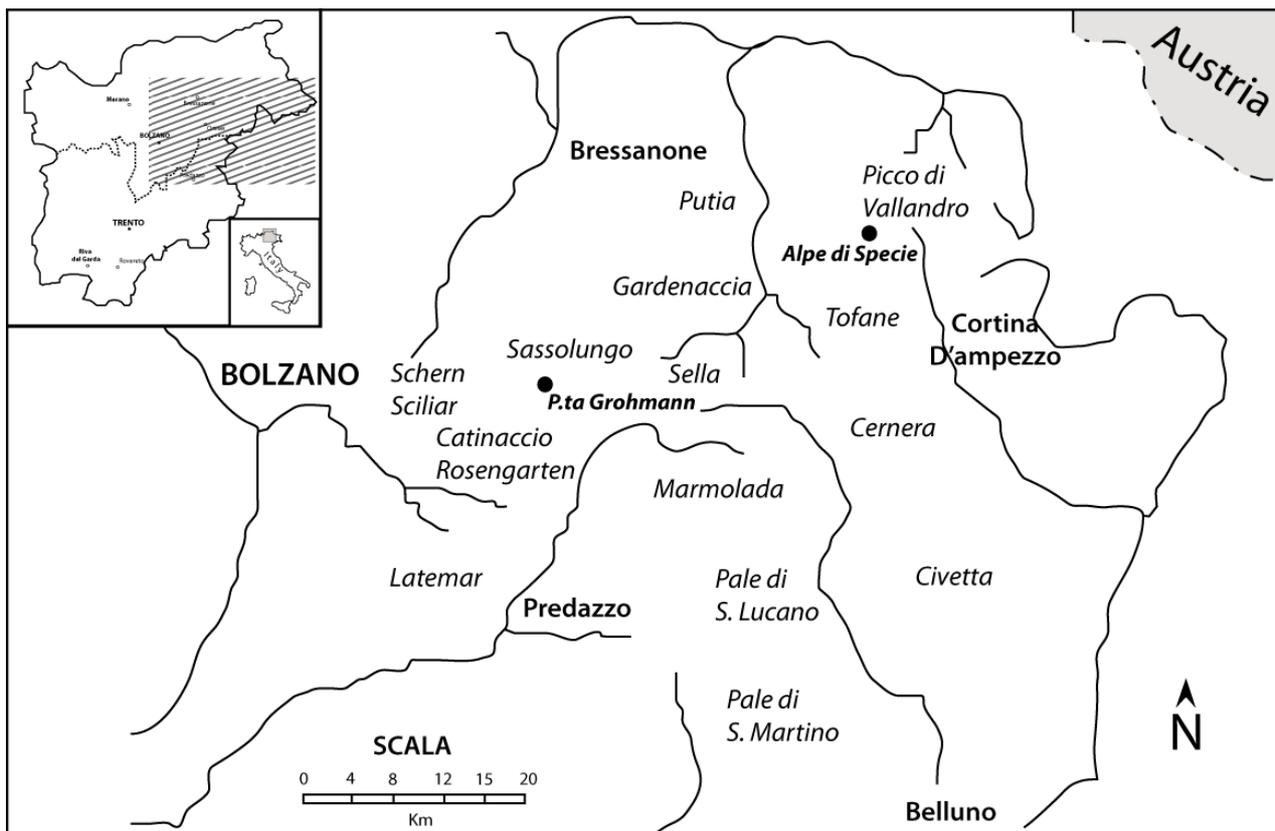


Fig. 2.3 – Schema geografico sintetico delle Dolomiti (Italia settentrionale), con l'indicazione delle più importanti piattaforme e biocostruzioni. Le aree di studio sono evidenziate da pallini neri.

2.4 - AREE DI STUDIO

Le aree studiate in questo lavoro di tesi sono la sezione Punta Grohmann, appartenente al Gruppo del Sassolungo in provincia di Trento (Campitello di Fassa) e la sezione "Alpe di Specie", nell'area del Picco di Vallandro in provincia di Bolzano (fig. 2.3).

2.4.1 - Sezione Punta Grohmann

La sezione Punta Grohmann, della potenza di 550m, è localizzata alla base del gruppo del Sassolungo/Langkofel ed è una delle successioni bacinali più studiate nell'intervallo Ladinico-Carnico (Ogilvie Gordon, 1927; 1929; Scudeler Bacelle 1974; Wendt & Fürsich, 1980; Russo et al., 1997; Gianolla et al., 1998a; Giannola & Neri, 2007) (fig. 2.4). La cima prende il nome da Paul Grohmann, il più grande esploratore delle Dolomiti, che però per ironia della sorte non vi salì mai. Egli conquistò invece la cima del Sassolungo (3.181m).



Fig. 2.4 – *Vista panoramica del Gruppo del Sassolungo, con in primo piano Punta Grohmann.*

La sezione mostra una successione di clasti terrigeni bacinali (principalmente vulcanoclastici) e di depositi carbonatici. Essa inizia con una successione caotica, che è nota in letteratura come Fm. di Fernazza, anche conosciuta come Caotico eterogeneo (Bosellini et al., 1977; Viel, 1979; Doglioni, 1982). E' caratterizzata da grandi blocchi di sedimenti litificati prevulcanici (provenienti dalla Formazione del Werfen e da carbonati depositati durante l'intervallo Anisico-Ladinico) incorporati in una matrice vulcanoclastica. La successione continua con una discordanza sottomarina caratterizzata da un contatto erosionale con conglomerati sovrastanti caratterizzati da clasti lavici ben arrotondati (5-10 cm), essi sono seguiti da paraconglomerati e arenarie massive.

Questi conglomerati sono noti in letteratura con il nome di Conglomerato della Marmolada, una facies peculiare della Formazione del Wengen (Viel, 1979; De Zanche & Gianolla, 1995; Gianolla & Neri, 2007). Questa facies è stata indicata in modo informale in figura X come unità a. Al di sopra dei conglomerati e delle arenarie massive, una successione potente 100 m è costituita da letti torbiditici che si alternano a peliti scure; l'insieme ha

l'aspetto tipico della Formazione del Wengen (essa è informalmente indicata come unità b). Seguono rari orizzonti calcarenitici e carbonatici, materiale derivante dallo smantellamento di una piattaforma pre-esistente.

Al top della Formazione del Wengen, inizia un intervallo (unità c, di potenza circa 45m) caratterizzato dalla presenza di olistoliti carbonatici (chiamati *Cipit Boulders*) cioè blocchi di dimensioni metriche e livelli di breccie carbonatiche che testimoniano l'erosione delle piattaforme post-vulcaniche.



Fig. 2.5 – Gli strati di La Valle (Wengen Fm.) presenti nella sezione di Punta Grohmann.

Dopo l'intervallo caratterizzato da olistoliti carbonatiche, inizia a registrarsi un decremento dell'apporto silicoclastico. Questa parte della sezione (70-80m di spessore) è caratterizzata da arenarie vulcanoclastiche, peliti, marne e sottili livelli calcarei. Le arenarie sono organizzate in torbiditi canalizzate e dislocazioni di tipo *mud flow*, in cui sono presenti alcuni livelli cineritici.

Nella parte superiore della successione di Punta Grohmann affiora la famosa Formazione di San Cassiano che è costituita principalmente da un'alternanza di marne calcaree giallastre, argilliti e sottili strati arenacei. Anch'essa presenta livelli a blocchi calcarei di dimensioni piuttosto variabili (da centimetrici a metrici). La Formazione prende il nome da una nota località dell'Alta Badia ed ha suscitato l'interesse dei paleontologi di tutto il mondo fin dal

secolo scorso per l'enorme quantità di fossili in essa contenuti. L'eccezionale stato di conservazione dei reperti ha permesso la descrizione ed illustrazione della morfologia esterna di questi metazoi e delle ultrastrutture degli sclerotessuti (Russo et al., 1997; 1998).

In particolare nella parte iniziale (unità d) sono presenti dislocazioni e torbiditi profondamente canalizzate. La frazione terrigena è costituita da peliti alternati ad arenarie vulcanoclastiche rielaborate o ad arenarie ibride. I carbonati sono principalmente calcareniti bio-intraclastiche, ricche in clasti micritici. La frazione carbonatica diventa più abbondante verso l'alto della sezione (Wendt & Fürsich, 1980; Wendt, 1982; Bosellini, 1984; Masetti et al., 1991; Russo et al., 1997).

L'ultima unità della successione, siglata con la lettera "e", è caratterizzata da cicli a granulometria crescente verso l'alto fino al piede della scarpata. Essa registra la progradazione della piattaforma attiva, e contiene livelli a *Cipit* con taglie che vanno da pochi centimetri a qualche metro. Il contatto con la Dolomia Cassiana, rappresentata da depositi clinostratificati di scarpata, è disturbata dalla presenza di numerose faglie.

L'intera Formazione di S. Cassiano è spessa qualche centinaio di metri, come mostrato dalle sezioni geologiche di Pia (1937) e di Schlager & Nicora (1979).

L'unità descritta viene attribuita alle Zone *Protrachyceras* pp., *Trachyceras* e *Austriacum* pp., che corrisponde al Ladinico superiore pp. – Carnico inferiore pp. (Julico) (Russo et al., 1991; Neri et al., 1995; Mastandrea et al., 1997).



Fig. 2.6 – Cipit boulder, blocchi erratici di dimensioni plurimetriche, presenti nella Formazione del Wengen, Punta Grohmann.

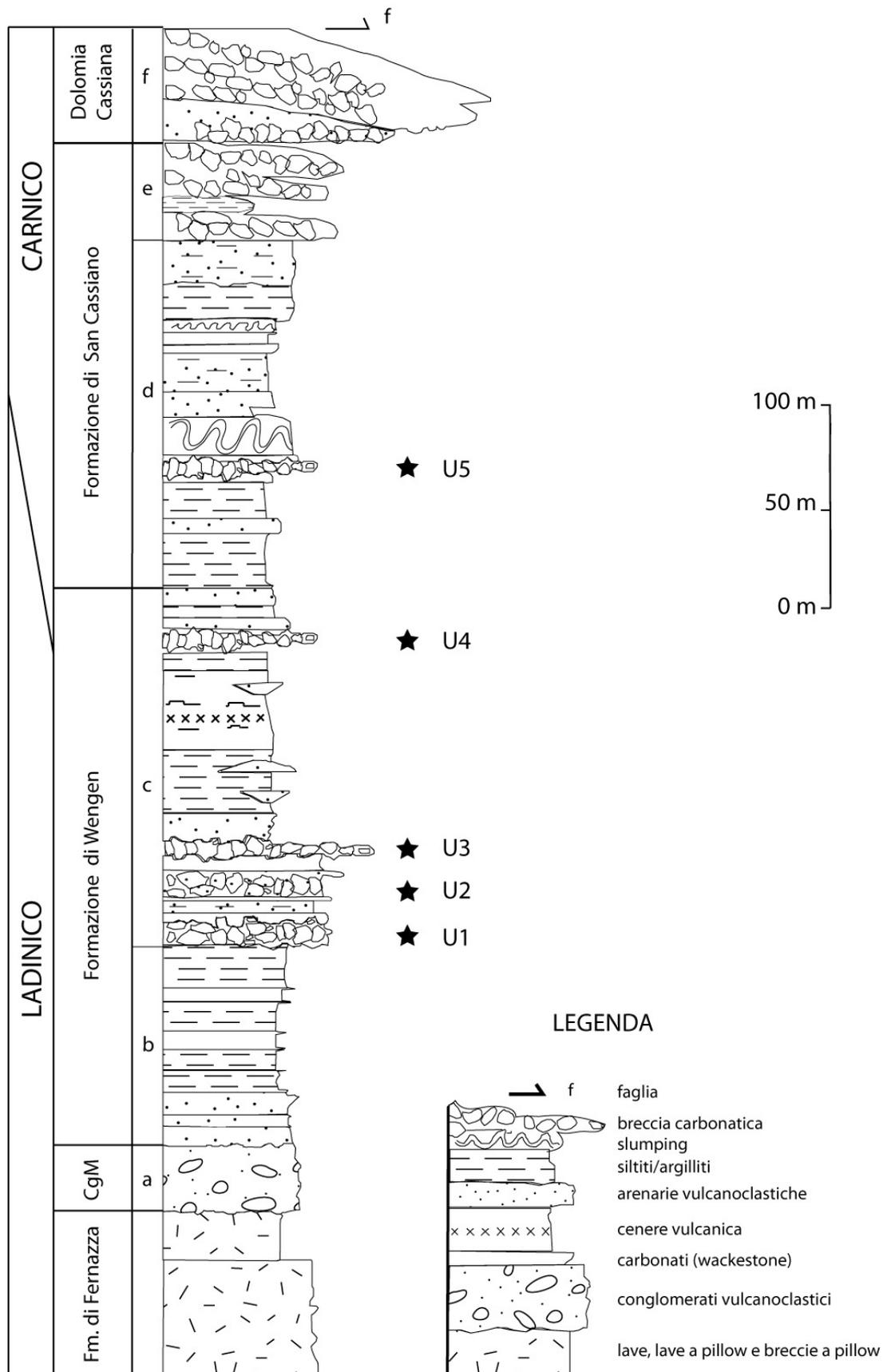


Fig. 2.7 – Log stratigrafico della sezione di Punta Grohmann con indicati i livelli campionati nel presente studio.

2.4.2 - Sezione Alpe di Specie

L'area di Alpe di Specie è localizzata alla fine della piattaforma Cassiana di Picco di Vallandro (Dürrestein).

Nell'area di Prato piazza, la Dolomite del Dürrestein ricopre direttamente la Fm. S. Cassiano, come è evidenziato da Pia (1937). Le relazioni geometriche tra la Dolomia Cassiana, la Formazione del S. Cassiano e la Dolomia di Dürrestein sono fortemente disturbate dalla tettonica. Un gran numero di faglie minori, collegate alla faglia principale con direzione NNW-SSE, disloca le formazioni di S. Cassiano e quella di Dürrestein, rendendo molto problematica la ricostruzione della sezione stratigrafica. È tuttavia possibile costruire una sezione composita sulla base degli affioramenti lungo il Rio Specie e a Sud ovest nell'area di Prato Piazza (Russo et al., 1991).

La porzione più bassa della Fm. S. Cassiano, affiorante nella sezione di Rio Specie, consiste in calciruditi bioclastiche contenenti clasti carbonatici e rocce delle dimensioni dell'ordine di alcune decine di centimetri con la costante presenza di esacoralli e altri biocostruttori, tra cui dominano inozoi, sfinctozoi ed alghe rosse.

I sedimenti sono organizzati in cicli a granulometria crescente verso l'alto, alla base essi sono costituiti da marne grigie che passano a calcari micritici, mentre i cicli più alti contengono torbiditi bioclastiche. La sequenza di mare profondo è ricoperta dalla Dolomia di Dürrestein ma il contatto stratigrafico non è osservabile a causa di un importante intervallo di copertura vegetale. La base della Dolomia di Dürrestein è rappresentata da una unità di spessore 8-10 m ed è composta da calcari nodulari grigi con lenti irregolari di dolomite giallastra. La granulometria è grossolana; i fossili sono rappresentati da bivalvi e brachiopodi. Lo spessore totale di questa formazione nell'intera area è di 100 m, ma le facies peritidali ne caratterizzano solo la parte superiore. I campioni studiati sono appartenenti al "membro a", alla base della Formazione della Dolomia del Dürrestein, costituito da una matrice marnosa con la presenza di blocchi carbonatici (*patch reef*) (fig. 2.8).

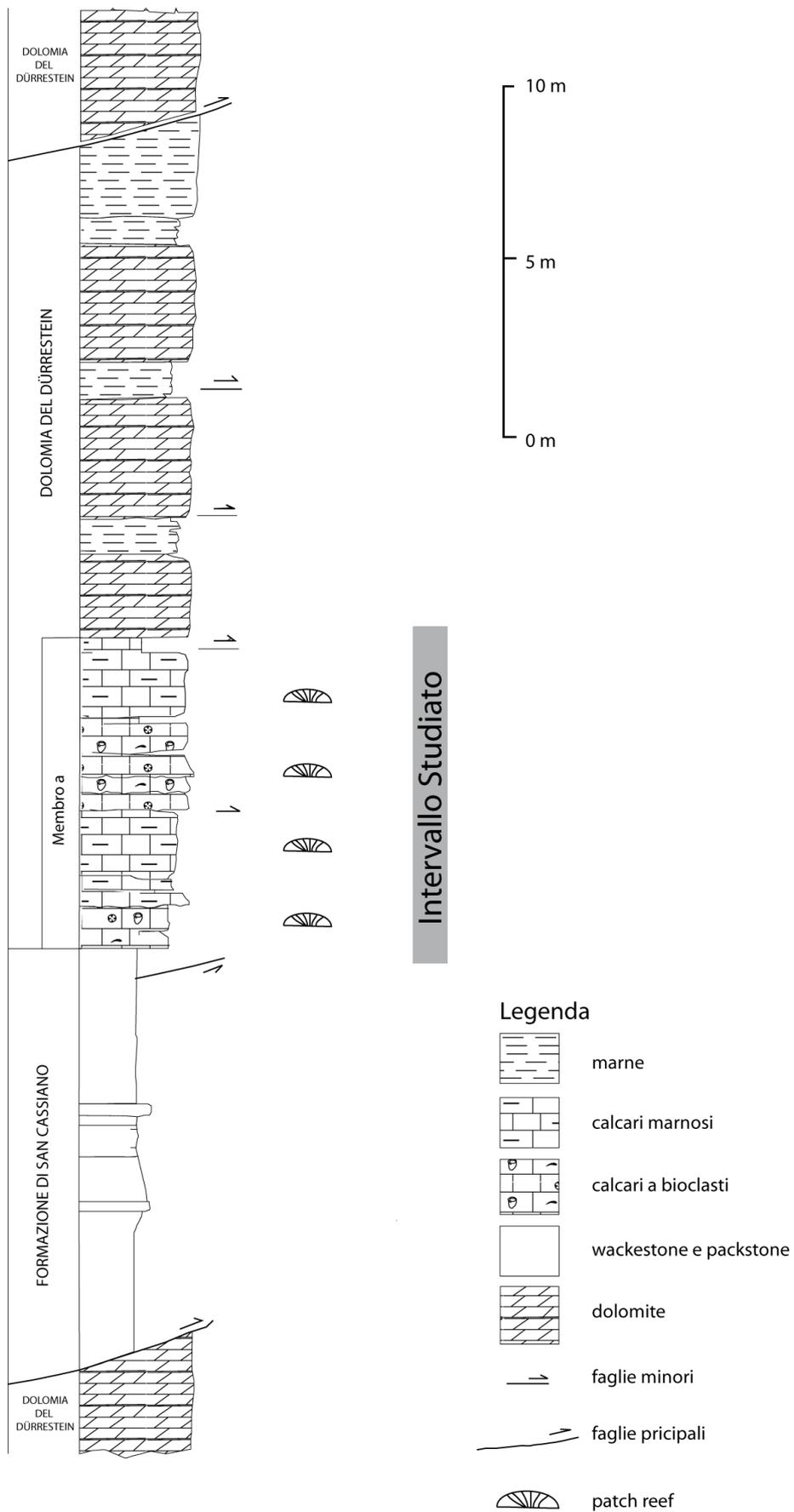


Fig. 2.8 – Log stratigrafico della sezione di Alpe di Specie con indicati l'intervallo esaminato nel presente studio.

3. LE METODOLOGIE USATE NELLA CARATTERIZZAZIONE DEI CARBONATI

Nel presente lavoro di dottorato, oltre alle tecniche tradizionali di caratterizzazione dei carbonati (microscopia ottica in luce trasmessa, microscopia elettronica a scansione, analisi quantitative degli elementi maggiori ed in tracce), sono state effettuate analisi qualitative e quantitative utilizzando tecniche fortemente innovative, tra le quali possiamo citare la caratterizzazione del contenuto in materia organica fossile e lo studio della distribuzione delle terre rare.

Tutte le seguenti metodologie, previa una adeguata preparazione, possono essere applicate su sezioni sottili, su roccia fresca inalterata, su polvere o su estratti organici.

3.1 - METODOLOGIE TRADIZIONALI

3.1.1 - Osservazioni in Microscopia ottica

Le tradizionali osservazioni in microscopia ottica a trasmissione, di fondamentale importanza per la caratterizzazione dei carbonati, sono state accoppiate ad osservazioni in epifluorescenza UV per determinare la presenza e la distribuzione di materia organica nei nostri campioni.

In microscopia ottica è stato utilizzato un microscopio per osservazioni petrografiche dalla Zeiss, modello Axioplan II. Le sezioni sottili, ottenute dai campioni, sono state osservate con obiettivi apocromatici 2,5x, 5x, 10x e 20x.

E' stato effettuato il conteggio quantitativo su 80 sezioni significative per individuare il peso relativo delle varie componenti carbonatiche nelle successioni studiate. Il conteggio è stato effettuato con griglia 30 x 20 mm con passo di 0,5 mm per un totale di 600 punti per campione.

Il microscopio a epifluorescenza è un microscopio ottico che utilizza luce ultravioletta (UV) per studiare la distribuzione ed il livello quantitativo della materia organica in campioni carbonatici. Esso sfrutta il fenomeno dell'emissione di luce nel visibile discriminando alcune lunghezze d'onda. La fluorescenza che si origina dal campione crea una emissione nel visibile che passa attraverso un filtro posto tra l'obbiettivo e l'oculare. I filtri usati sono tarati su differenti lunghezze d'onda (BP 436/10 nm/LP 470 nm per il verde; BP 450–490 nm/LP 520 nm per il giallo).

3.1.2 - Osservazioni al SEM: il microscopio elettronico a scansione

Il SEM, ovvero il microscopio elettronico a scansione, è uno strumento attraverso il quale è possibile condurre un'indagine di tipo non distruttivo grazie all'interazione tra un fascio di elettroni e il campione.

Il microscopio elettronico a scansione usa gli elettroni come fonte di illuminazione al posto della radiazione elettromagnetica nel visibile (cosa che avviene nel microscopio ottico) consentendo così di ottenere una maggiore risoluzione. Esso è usato per investigare le microstrutture e quando è associato alla microanalisi (EDX) consente di valutare le composizioni chimiche di materiali organici ed inorganici.

3.1.3 - La preparazione dei campioni per le osservazioni al SEM

Per le analisi chimiche dei minerali e dei vetri è necessario che la sezione sottile (non necessariamente trasparente) sia piana e lucida.

Il materiale viene incollato tramite resine epossidiche su di un vetrino, viene tagliato con un troncitrice di precisione e portato a spessore a mano, utilizzando carte abrasive di differente caratura. Un ulteriore passaggio, consiste nella lucidatura della superficie del campione utilizzando carburo di silicio o polvere di diamante con granulometria da 1 a 0,5 micron.

Per lo studio di rocce carbonatiche è necessario effettuare un attacco acido (Titriplex III) al fine di evidenziarne le micro e nanomorfologie. Successivamente la sezione piana viene resa conduttiva metallizzandola con un film di grafite di spessore noto.

3.1.4 - Principi di funzionamento del SEM

Schematicamente i componenti principali del SEM sono:

- la sorgente elettronica, che genera un fascio di elettroni;
- la colonna dove viaggiano gli elettroni emessi, che contiene delle lenti per la focalizzazione del fascio;
- la camera delle analisi, che contiene i campioni da analizzare ed i rilevatori.

Gli elettroni sono prodotti in cima alla colonna, essi vengono accelerati verso il basso da una forte differenza di potenziale e passano attraverso una combinazione di lenti e aperture che producono un raggio sottile (probe) di elettroni il quale colpisce la superficie del campione. Nei microscopi elettronici ci sono due lenti elettromagnetiche: il condensatore e l'obiettivo. Il condensatore controlla il numero di elettroni nel fascio

(l'intensità di corrente) per una data dimensione dell'apertura, mentre la lente obiettivo è responsabile della focalizzazione degli elettroni sul campione. Il campione è montato su di uno stage ed introdotto in una camera ad alto vuoto (10^{-5} torr) (fig. 3.1).

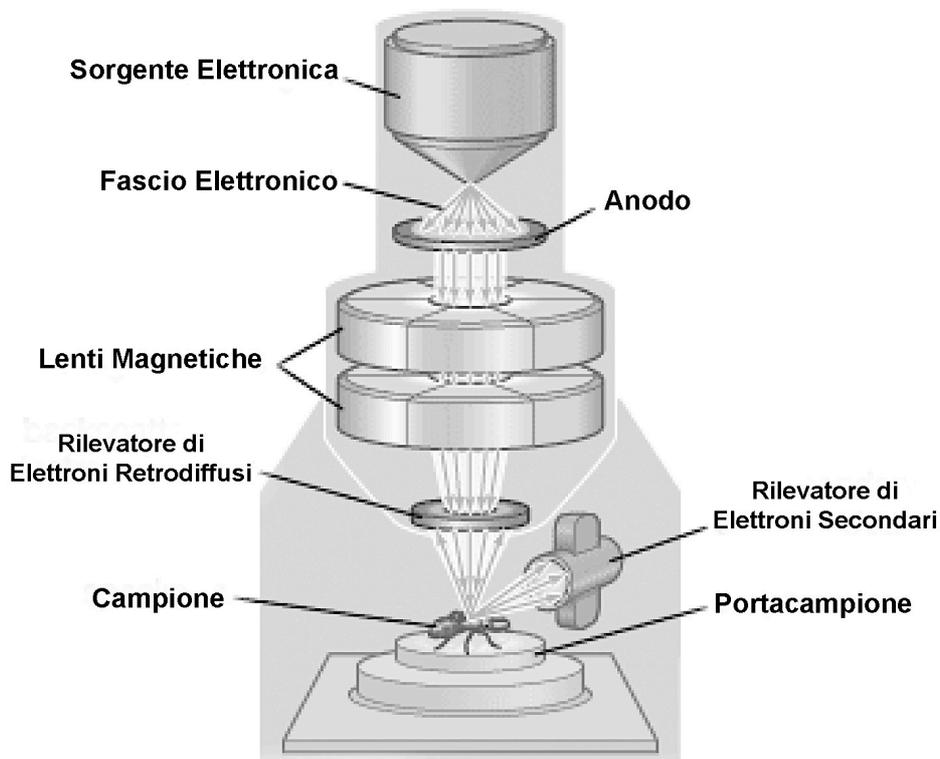


Fig. 3.1 - Schema semplificato dei componenti di un microscopio elettronico a scansione.

Il fascio elettronico ad alta energia (20 eV) che interagisce con la superficie del campione genera una serie di segnali che vengono rilevati da appositi detector. In particolare, per ogni punto scandito si producono diversi segnali, tra i principali possiamo ricordare gli elettroni secondari, gli elettroni retrodiffusi e i raggi X.

Gli elettroni secondari (SE), sono gli elettroni legati ai livelli atomici più esterni, che ricevono dal fascio incidente un'energia addizionale sufficiente ad allontanarli. Hanno un'energia compresa tra 0 e 50 eV, sono emessi dagli spessori superficiali del campione (~ 10 nm) e sono frequentemente utilizzati per lo studio della morfologia superficiale.

Gli elettroni retrodiffusi (BSE), rappresentano quella porzione di elettroni del fascio che viene riflessa con energia che va da 50 eV fino a quella di incidenza. Sono portatori di segnali principalmente composizionali e morfologici; essi provengono da profondità massime di alcuni μ m. La quantità di BSE dipende, oltre che dalla morfologia della superficie, anche dal numero atomico medio del materiale presente nel piccolo volume

irradiato dal fascio. L'immagine ricostruita dal computer tramite i BSE rispecchia la variazione del numero atomico medio all'interno del campione e permette quindi di individuare i minerali che ne costituiscono le diverse parti.

I raggi X, caratteristici degli elementi che compongono il campione in esame, possono essere registrati e discriminati sulla base della lunghezza d'onda (WDS) o dell'energia (EDS). L'intensità di queste radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione. La microanalisi ai raggi X dà informazioni specifiche circa la composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e distribuzione.

3.1.5 - Tipi di analisi effettuabili al SEM

Analisi qualitative: attraverso la visualizzazione dello spettro di emissione è possibile individuare i diversi elementi (e le relative proporzioni) che compongono un minerale.

Analisi semi-quantitative (o mappe degli elementi): l'intensità dei raggi X caratteristici di ogni elemento è proporzionale alla concentrazione dell'elemento stesso nel campione. L'immagine digitale delle intensità dei raggi X caratteristici fornisce pertanto una mappa semiquantitativa della distribuzione dell'elemento sulla superficie del campione. Più mappe relative a diversi elementi possono essere opportunamente combinate per discriminare le diverse fasi. Le mappe possono essere eseguite su tutta l'immagine, su un'area ridotta della stessa oppure lungo una linea di punti.

Analisi quantitative: L'analisi quantitativa permette di valutare le concentrazioni degli elementi che compongono il campione in esame. A tale scopo, le intensità dei raggi X emessi dal campione vengono confrontate con quelle emesse dagli standard di riferimento per i quali sono note le concentrazioni degli elementi che si vogliono misurare.

3.2 - LA GEOCHIMICA ORGANICA

3.2.1 - L'importanza della caratterizzazione geochimica della materia organica fossile

La geochimica organica consiste nello studio dell'abbondanza e della composizione di sostanze organiche naturali e ne caratterizza le origini e i processi che hanno determinato la loro distribuzione sulla Terra.

Alcune tecniche utilizzate in geochimica organica sono state introdotte sin dai primi studi sui pigmenti organici estratti dal petrolio e sui Black Shales. Questa disciplina si è poi rapidamente sviluppata grazie agli studi sulle caratteristiche chimiche del petrolio ed alla

caratterizzazione delle rocce sorgenti al fine di interpretarne la loro formazione e distribuzione. Soprattutto negli ultimi anni la disciplina ha rappresentato un punto di incontro tra una grande varietà di attività interdisciplinari riguardo lo studio delle risorse presenti sulla Terra e le scienze ambientali (Pratt et al., 1992).

Il grande potenziale della interpretazione geologica della materia organica presente nelle rocce consiste, in primo luogo, nella possibilità di ricostruire gli ambienti deposizionali del passato e nel ritrovamento di indizi di attività biologica presente sulla Terra sin dall'inizio della sua storia. Altri aspetti della geochimica organica includono la determinazione dei contaminanti antropogenici e la valutazione del loro impatto ambientale. Applicazioni molto complesse prevedono, ad esempio nella geochimica marina, l'interpretazione dei processi acquatici che coinvolgono le specie di vita basate sul carbonio (Engel & Macko, 1993). In particolare la geochimica marina si occupa di analizzare le caratteristiche chimiche della materia organica dissolta o presente in particelle nell'acqua di mare, della valutazione della produttività primaria nelle acque oceaniche tramite la stima di diversi fattori (luce, temperatura, disponibilità dei nutrienti) che a loro volta influenzano l'assimilazione di anidride carbonica CO_2 , della composizione chimica delle strutture presenti negli organismi marini, e dei successivi processi di degradazione dei costituenti organici.

Negli ultimissimi anni la geochimica organica ha esteso ulteriormente il suo raggio d'azione inglobando altri argomenti più strettamente biochimici, come lo studio delle modificazioni nel ciclo del carbonio ed i conseguenti cambiamenti dei livelli di anidride carbonica libera nell'atmosfera, oppure come l'utilizzo di dati ed indicatori geochimici per la formulazione di modelli climatici a scala globale. Le analisi organiche su meteoriti o altro materiale riportato durante le missioni spaziali rappresenta una parte critica dell'applicazione di queste metodologie per la ricerca di vita in ambienti extraterrestri come sul pianeta Marte. Questi studi esobiologici si sono riaffermati, nell'ultimo decennio, dopo il periodo d'oro che seguì le prime esplorazioni lunari tra la fine degli anni 60 e l'inizio degli anni 70 nel secolo scorso.

Proprio a causa della grande interdisciplinarietà di questi argomenti è evidente che la maggior parte dei progressi della ricerca in questa disciplina sono stati ottenuti grazie allo sviluppo parallelo della metodologia analitica e della strumentazione scientifica.

3.2.2 - La distribuzione del Carbonio nella geosfera e la sua importanza economica

Il carbonio esiste naturalmente nelle sue configurazioni ossidate e ridotte sotto forma di carbonio inorganico (ione carbonato) ed organico (materia organica). Il maggior *reservoir* di entrambe le forme di carbonio sulla Terra è costituito dalla geosfera. Essa contiene minerali depositati come sedimenti e materia organica accumulata dai resti di organismi. La stima della quantità di *reservoir* geologici di carbonio può variare da valori di 5 fino a 7×10^{22} grammi, di cui il 75% è sotto forma di carbonati ed il rimanente 25% di carbonio organico. La quantità di carbonio contenuta negli organismi viventi (5×10^{17} gr.), dissolto negli oceani (4×10^{19} gr.) e nei gas atmosferici (7×10^{17} gr.) è insignificante rispetto a quella contenuta nel record stratigrafico. Più precisamente il carbonio si trova in maniera preponderante all'interno di rocce sedimentarie, specialmente nelle argilliti e nei carbonati (Henderson & Henderson, 2009).

La materia organica presente nelle rocce sedimentarie include i combustibili fossili, carbone, gas naturale e petrolio, che sopperiscono all'85% del fabbisogno energetico del pianeta. Il consumo globale annuo di questi combustibili rappresenta rispettivamente solo lo 0,4%, 1,5% ed il 2,3% delle loro riserve stimate, che collettivamente rappresentano solo lo 0,12% dell'accumulo totale della materia organica (Henderson & Henderson, 2009). Questi numeri illustrano le immense quantità del carbonio organico sedimentario, che rappresenta un fondamentale lascito geologico ereditato dalle forme di vita del passato.

Le cifre mostrano anche come l'immissione di anidride carbonica nell'atmosfera, come conseguenza dell'utilizzo dei combustibili fossili, potrebbe rapidamente incrementare la concentrazione relativamente piccola di questi gas nell'atmosfera, perturbando il naturale bilancio del ciclo globale del carbonio (Engel & Macko, 1993).

3.2.3 - La materia organica sedimentaria

Il grande quantitativo di materia organica contenuta nei materiali geologici rappresenta l'accumulo dei resti di organismi che si sono succeduti durante il tempo.

La fossilizzazione dei costituenti organici cellulari degli organismi nel record geologico è più un'eccezione che la regola. Solo una piccola porzione del carbonio fissato dagli organismi durante la produzione primaria, in modo particolare dovuta a meccanismi metabolici quali la fotosintesi, sfugge alla degradazione eludendo una successiva alterazione microbica durante l'incorporazione nei detriti sedimentari. La maggior parte del detrito biologico,

infatti, viene velocemente dissolto e riciclato da processi superficiali negli oceani, nei laghi, nei suoli ed in tutti gli altri ambienti. L'ossidazione, che avviene nell'atmosfera ed in soluzioni acquose, contribuisce a questi processi di riciclo, i quali sono rafforzati dal consumo associato ai processi trofici e sono facilitati dalla bioturbazione presente nei sedimenti. In generale, alcune condizioni possono proteggere la materia organica migliorando le chances di preservazione, ad esempio i fecal pellets derivanti da zooplancton, che vengono incorporati rapidamente nel substrato, possono contenere materiali derivati dal fitoplancton che hanno superato l'ingestione ed i processi di digestione, evitando la degradazione. Associazioni di microbi aerobici ed anaerobici agiscono comunemente con agenti per la degradazione e l'alterazione di materia organica sia nella colonna d'acqua che nei sedimenti. Essi usano la materia organica come sorgente di carbonio in un ampio *range* di processi metabolici, quali processi eterotrofi, di fermentazione, di riduzione dei solfati, metanogenetici e metilotrofici (Castanier et al., 1999). I consorzi microbici sostituiscono selettivamente i substrati e aumentano la percentuale di materiale organico con la biomassa derivante dalla loro attività, aggiungendo composti organici peculiari e differenti firme isotopiche. L'applicazione di varie procedure microbiologiche nelle analisi biogeochimiche su sedimenti, sta rapidamente espandendo le conoscenze sulla distribuzione di attività microbica nella geosfera. Questi approcci sottolineano la complessità della materia organica sedimentaria che spesso include evidenze diagnostiche dei suoi precursori biologici e degli effetti cumulativi dei processi di alterazione.

Due distinti ma correlati fenomeni possono enfatizzare il sequestro della materia organica negli ambienti sedimentari. Primo, alti livelli di produzione primaria possono generare una quantità di MO che eccede le capacità di degradazione da parte delle comunità microbiche. In secondo luogo, le condizioni deposizionali, specialmente anossiche, possono portare ad una diminuzione delle popolazioni attive di microrganismi che sono coinvolti nei processi degradativi.

Entrambe le circostanze indicherebbero una preservazione della materia organica, permettendo perfino il riconoscimento di condizioni deposizionali di grandi quantità di carbonio, preservando anche componenti molto labili. Questo succede negli ambienti ipersalini che tendono a facilitare il processo di incorporazione dello zolfo il quale aiuta la preservazione di strutture meno stabili.

3.2.4 - I kerogeni e i bitumi

La materia organica sedimentaria può essere divisa dal punto di vista operativo in bitumi estraibili tramite solventi e kerogeni insolubili. I bitumi contengono una grande quantità di molecole con strutture diverse, specialmente idrocarburi, che possono essere successivamente identificate (ad es. tramite analisi in gascromatografia-spettrometria di massa) sebbene esse siano presenti in quantità minime (nanogrammi o picogrammi).

Lo spettro dei componenti include molti biomarker, composti organici che mantengono le strutture ereditate dagli organismi che li hanno creati, ciò attesta la loro origine biologica e il successivo percorso geologico.

Diversi studi hanno attribuito la formazione dei kerogeni nei sedimenti ad una serie di reazioni di condensazione che hanno combinato le macromolecole associate agli organismi viventi (amminoacidi, carboidrati, lipidi ecc.) in componenti fortemente insolubili. Alcune reazioni di formazione sono state attribuite a processi di alterazione microbica, ma è comunemente accettato che una significativa porzione di kerogeni rappresenti i resti macromolecolari, come i frammenti di pareti cellulari, derivati direttamente da organismi viventi oppure parzialmente modificati dalla rimozione di elementi strutturali tramite processi degradativi.

In definitiva, le caratteristiche dei kerogeni vengono influenzate da tre fattori principali, il primo consiste nella sorgente biologica della materia organica, il secondo è legato alla degradazione del kerogene durante i processi deposizionali e il terzo comprende le alterazioni post-deposizionali che esso subisce nel tempo. Dal punto di vista geochimico, il kerogene viene classificato in tre tipi principali basandosi sulle concentrazioni di idrogeno ed ossigeno relative alla presenza di carbonio (rapporti H/C e O/C) (Peters et al., 2005a; b) (fig. 3.2).

I kerogeni di tipo I posseggono rapporti H/C alti e O/C bassi. Essi provengono da contributi di materia organica dominati dal fitoplancton e dai batteri che vivono normalmente in ambienti lacustri (laghi).

Il kerogene di tipo II mostra rapporti H/C e O/C intermedi, i quali riflettono la miscela di sorgenti che caratterizza gli ambienti marini. La maggior parte di rocce sorgenti di petrolio contengono questo tipo di kerogene, sebbene alcune arricchite in zolfo vengano etichettate come tipo II-S).

Il kerogene di tipo III mostra valori bassi del rapporto H/C ed alti del rapporto O/C, e provengono dalla maggiore abbondanza di materia organica terrestre tipica di ambienti di

marginale continentale. Essa tende ad essere ricca in gas, producendo grandi quantità di metano (CH_4).

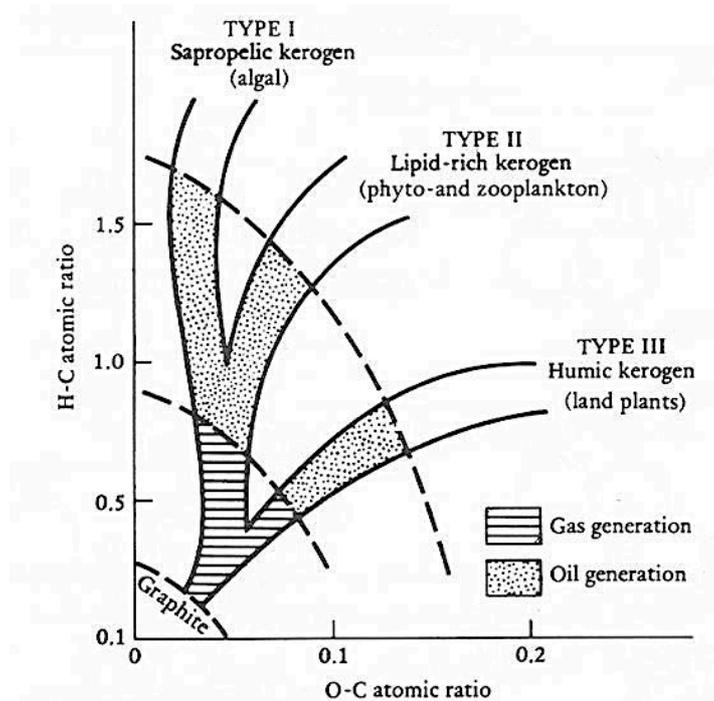


Fig. 3.2 – Tipi di kerogene riportati in un diagramma di Van Krevelen (Peters et al., 2005a; b).

I processi di seppellimento modificano tutti i tipi di kerogene, riducendo i rapporti H/C ed O/C, mentre la materia organica in generale subisce alterazione termica. Per questo motivo, le caratteristiche distintive dei diversi tipi di kerogene possono essere modificate dai processi diagenetici pre e post-seppellimento (Gluyas & Swarbrick, 2004).

3.2.5 - L'alterazione diagenetica della materia organica

Come già detto, non molti costituenti organici sintetizzati dai biota rimangono stabili nel dominio sedimentario, sebbene le caratteristiche diagnostiche delle loro strutture possono mantenersi per lunghi periodi di tempo (anche eoni). Per preservarsi nei sedimenti la materia organica deve sfuggire ai processi di degradazione dovuti all'azione microbica durante il seppellimento e la consolidazione. Successivamente, i composti organici sperimentano una trasformazione progressiva causata dai processi termici mentre la roccia serbatoio subisce processi di compattazione, perdita di fluidi e anche sostituzione minerale. Le modifiche della materia organica procedono in modo sequenziale, causando alla fine forti cambiamenti nelle caratteristiche distintive. Gli atomi di idrogeno ed ossigeno vengono rilasciati via via sempre di più ed alla fine anche i legami carbonio-carbonio

vengono rotti, liberando idrocarburi a catena più corta, passaggio cruciale nella formazione del petrolio conosciuto come stadio della catagenesi. L'alterazione continua, che avviene durante il seppellimento a valori elevati di temperatura e pressione, impoverisce ulteriormente il contenuto di idrogeno nella materia organica residuale producendo grafite, forma più pura costituita da solo carbonio.

3.2.6 - La formazione del petrolio

Per la genesi di giacimenti petroliferi sfruttabili economicamente devono verificarsi specifiche condizioni geologiche. Per prima cosa, deve essere presente il materiale organico che possa generare idrocarburi, essi devono provenire da una roccia sorgente che contenga quantità apprezzabili di resti organici preservati (tipicamente >0,5%). La natura della materia organica determina la quantità potenziale di petrolio e la sua composizione. La seconda condizione implica che la roccia sorgente deve essere seppellita ad una profondità sufficiente tale che il cracking del kerogene liberi idrocarburi. Questo processo è dipendente da una combinazione di due fattori, il tempo e le temperature; la generazione del petrolio può avvenire rapidamente in regioni dove il flusso di calore terrestre è alto o può procedere lentamente dove i gradienti termici sono molto bassi. Terzo, gli idrocarburi rilasciati devono poter migrare dalla roccia sorgente fino ad una trappola strutturale adatta, spesso indicata da strati fagliati o piegati, dove essi possono accumularsi in una roccia serbatoio o *reservoir*. La migrazione primaria avviene quando l'olio si muove dalla roccia sorgente aiutato dall'espansione termica e dalla degradazione del kerogene. Successivamente, durante la migrazione secondaria, esso si muove, a causa di diversi gradienti di pressione nei condotti porosi o lungo i piani di debolezza per raggiungere il *reservoir*. Infine, l'integrità del petrolio all'interno della roccia serbatoio deve preservarsi per svariate decine o centinaia di milioni di anni. I movimenti tettonici possono fratturare la roccia serbatoio permettendo la fuga del petrolio oppure il *reservoir* può essere sollevato in superficie ed eroso. Il contatto con le acque meteoriche, che percolano attraverso la roccia serbatoio, può portare ad una eluizione causata dall'acqua che estrae progressivamente i costituenti solubili presenti. Esso può anche introdurre nel sistema diverse popolazioni batteriche portando così alla distruzione dei componenti biodegradabili e lasciando solo i residui che sono resistenti all'alterazione. In alternativa il petrolio può essere emesso tramite fratture, sottomarine o di superficie, dove può evaporare o essere

degradato successivamente. Tutti questi processi tendono a ridurre la qualità e il valore del petrolio.

La composizione del petrolio riflette i materiali sorgente, la storia termale, le migrazioni e i processi di biodegradazione. Gli effetti combinati e le diverse interazioni tra questi processi producono oli che variano nella composizione chimica e nelle proprietà fisiche. Inoltre, le analisi condotte sulle caratteristiche composizionali del petrolio ne registrano la storia permettendone una sua interpretazione (Gluyas & Swarbrick, 2004).

I processi termici che trasformano il kerogene in petrolio continuano oltre la sua genesi, e frammentano la materia organica in molecole più piccole. Ciò porta progressivamente alla formazione di idrocarburi gassosi. Il volume e la composizione dei gas generati è dipendente dal tipo di sorgente, dalla sua composizione e dal tipo di kerogene dominante. Con l'incremento di maturità termica, il trend composizionale si sposta da un gas mischiato con idrocarburi liquidi ad uno più puro, in base alla proporzione di idrocarburi gassosi che condensano come liquidi (ad esempio butano e propano) rispetto a quella del metano.

Il metano può essere anche prodotto in sedimenti superficiali dall'attività metabolica di batteri metanogenetici. Questi batteri formano accumuli di gas, anche sfruttabili economicamente, a profondità relativamente superficiali. Essi si ritrovano nei sedimenti dove la combinazione tra basse temperature e alta pressione porta all'intrappolamento del metano. La frequenza di ritrovamento di giacimenti di gas idrati nel mondo suggerisce che essi possano essere molto superiori a quelli che presentano olio e gas combinati (rispettivamente 0,5% e 0,017%) (Henderson & Henderson, 2009). Inoltre il rilascio di metano dai gas idrati è una diretta conseguenza del riscaldamento globale ed è stato riconosciuto come un fattore di perturbazioni climatiche che ha causato un significativo cambiamento nella distribuzione della flora e della fauna terrestre dall'ultimo picco termico datato Paleocene superiore.

3.2.7 - Il carbone

I depositi di torba contengono un'alta percentuale di materia organica di tipo terrestre, che è progressivamente trasformata dalla compattazione post-seppellimento e dall'alterazione termica in lignite, carbone bituminoso e infine grafite. Il tipo di carbone può variare in funzione delle caratteristiche chimiche, principalmente a causa della composizione della materia organica (solitamente kerogene di tipo III), dai processi degradativi a cui è sottoposto e dalla sua storia termica.

Il carbone contiene molti frammenti di piante, che vengono spesso alterati ma che possono essere identificati al microscopio e classificati per scoprirne l'origine. Queste parti integrali vengono chiamate *macerali*, esse sono descritte ed identificate a seconda della sorgente, ad. es. sporinite (spore), resinite (resina) e vitrinite (legno). I macerali possono essere riconosciuti nei sedimenti e permettono di ricostruire le condizioni ambientali di deposizione della materia organica. La riflettanza della vitrinite cambia sistematicamente con l'incremento della maturità termica o di seppellimento, sia nel carbone che nelle altre rocce. La determinazione di questo parametro (R_0) è una misura diretta della sua storia termica ed è ampiamente usata nella caratterizzazione delle rocce sorgenti (Gluyas & Swarbrick, 2004).

3.2.8 - I biomarker

I biomarker 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 ai precursori organici molecolari sintetizzati dagli organismi dai quali derivano (Eglinton et al., 1994; Eglinton & Calvin, 1967).

Il riconoscimento della specificità dei biomarker ha permesso nelle fasi iniziali la conferma dell'origine del petrolio da materia organica prodotta da processi biologici. Per esempio, le caratteristiche strutturali e stereochimiche del colestano che si rinviene nel petrolio può essere direttamente attribuito all'origine dagli steroli come il colesterolo, che è un costituente delle cellule presenti in animali e piante.

Delle migliaia di componenti che si trovano nei petroli, centinaia riflettono una precisa sorgente biologica che li distingue e li separa dalle altre origini. Normalmente è possibile solo identificare le singole famiglie di organismi ma in alcuni casi si è arrivati ad attribuire i biomarker a livello della specie. Il ritrovamento e lo studio della distribuzione dei biomarker aiutano a chiarire gli ambienti paleo-deposizionali, dando importanti indizi sulle condizioni fisiche e chimiche presenti durante i processi sedimentari. Essi inoltre riflettono la maturità del sedimento, registrano tutte le trasformazioni che portano alla conversione dei prodotti biologici iniziali in quelli geologici finali, permettendo ricostruzioni a larga scala al livello dei bacini sedimentari.

Esiste un'ampia letteratura sui biomarker registrati in carbonati antichi e moderni, alcuni studi recenti hanno permesso di ricostruire una cronostratigrafia dei sedimenti in cui sono state ritrovate tracce di materia organica ben preservata (Peters et al., 1993; Brock & Summons, 2003; Simoneit, 2004) (fig. 3.3).

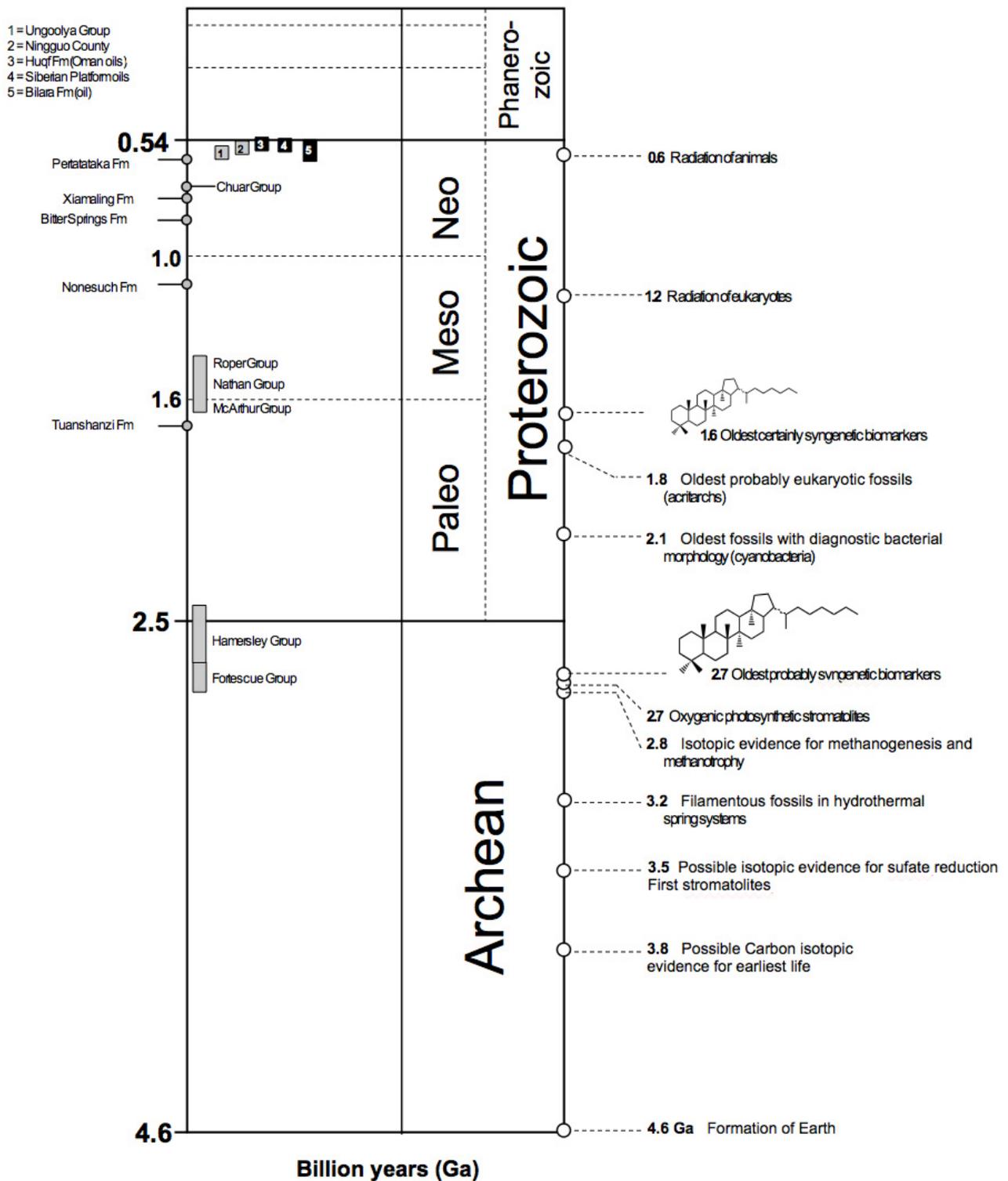


Fig. 3.3 – Distribuzione temporale di sedimenti in cui è stata rilevata la presenza di materia organica ben preservata (Brocks & Summons, 2003).

3.2.9 - Gli isotopi del carbonio

Il carbonio si ritrova in natura come miscela di tre isotopi: carbonio-12 (^{12}C), carbonio-13 (^{13}C) e carbonio-14 (^{14}C). La presenza di ^{13}C negli organismi viventi è controllata dalla sorgente di carbonio, dal frazionamento durante i processi di fissaggio e dai processi biosintetici e metabolici. La misura dell'arricchimento in ^{13}C viene espressa come un rapporto, che compara la quantità di carbonio-13 nel campione rispetto ad uno standard (per i carbonati è la Pee Dee belemnite) e viene indicata come percentuale per mille parti (‰) con la seguente formula: $\delta^{13}\text{C} = \left\{ \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{campione}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$.

Il carbonio organico tende ad essere impoverito di ^{13}C (mostrando quindi valori negativi) rispetto a quello inorganico (carbonati ed anidride carbonica); gli organismi assumono in via preferenziale il ^{12}C poiché la sua reattività è maggiore rispetto al ^{13}C . L'impoverimento di ^{13}C è anche dipendente da percorsi di biosintesi come quelli dovuti alla fotosintesi da parte delle piante che impiegano differenti percorsi metabolici (denominati C3 e C4) i quali producono materia organica con valori di $\delta^{13}\text{C}$ tra -26‰ e -12‰ .

I batteri metanotrofici usano il metano, che è fortemente impoverito in ^{13}C , rispetto all'anidride carbonica come loro fonte di carbonio. Di conseguenza, essi producono composti organici che posseggono valori di ^{13}C fortemente negativi (-55‰ to -120‰). Al contrario i prodotti sintetizzati dai batteri, che usano meccanismi come il ciclo reverse-TCA (acidi tricarbossilici) o ciclo di Krebs, registrano valori tipicamente inferiori a -10‰ . La composizione isotopica del carbonio di molti componenti ritrovati nei sedimenti dimostra la diversità della loro origine e la varietà di processi microbici attivi nelle sub-superfici.

Variazioni temporali nei valori di ^{13}C delle sequenze sedimentarie possono riflettere perturbazioni del ciclo del carbonio globale. Episodi di rapido seppellimento di materia organica durante una deposizione estesa di Black Shales, come nel periodo Cretaceo, ebbero un effetto di impoverire le sorgenti di ^{12}C , portando ad un arricchimento relativo di ^{13}C nella materia organica sedimentaria (Hunt, 1996).

Questi strumenti molecolari ed isotopici sono sempre più utili come indicatori paleoclimatici. La proporzione di insaturazioni (numero di doppi legami carbonio-carbonio) in un gruppo di composti noto come alchenoni viene bio-sinteticamente controllata dalle temperature di crescita del fitoplancton che li sintetizza. Il ritrovamento di questi segnali nei sedimenti marini può essere interpretato come la registrazione temporale delle temperature marine superficiali che riflettono i climi del passato.

3.3 - LA STIMA DELLA QUANTITÀ DI CARBONIO ORGANICO TOTALE (TOC)

Il TOC rappresenta una misura di tutte le forme di carbonio organico, inclusi gli idrocarburi e gli altri composti organici naturali, presenti nelle rocce sedimentarie. Sebbene esistano diverse procedure che possono essere utilizzate per questa misura, la più semplice da mettere in pratica consiste nello stimare la quantità del carbonio totale (TC) e di quello inorganico totale (TIC). Il TOC si ottiene dalla sottrazione dei due parametri: $TOC = TC - TIC$. Lo strumento usato per questi parametri è un colorimetro che per la misura del TC registra il degassamento di CO_2 dal campione sottoposto ad alta temperatura (perdita per calcinazione), per la misura del TIC registra il degassamento di CO_2 dal campione dopo attacco acido.

La stima del TOC è di fondamentale importanza prima della possibile caratterizzazione della materia organica tramite metodi più avanzati. Essa infatti permette di calibrare la successiva procedura di estrazione dei composti organici al fine di ottimizzarne la resa.

La procedura prevede che i campioni polverizzati siano inizialmente pesati in alcuni crogioli di porcellana o di platino. Le analisi iniziano inserendo il crogiolo in forno ad alta temperatura (tipicamente $950^\circ C$) con atmosfera ricca in ossigeno, al fine di provocare la combustione del campione. In questo ambiente tutto il carbonio presente nel campione (organico ed inorganico) viene rapidamente ossidato in CO_2 . Il gas viene quindi convogliato, tramite una condotta, verso una cella colorimetrica che varierà il colore della soluzione ossidoriducente, contenuta in essa, proporzionalmente alla quantità di CO_2 ricevuta. I prodotti della combustione che potrebbero interferire con la reazione ossidoriducente (solfuri, alidi, acqua e ossidi nitrici, ecc...) vengono allontanati da diversi filtri posti nella condotta. Il colorimetro misurerà quindi solo l'effettivo quantitativo di CO_2 mediante titrazione colorimetrica assoluta (fig. 3.4).

Per la stima del TIC, i campioni vengono acidificati e sia la CO_2 che i carbonati vengono allontanati. Questi campioni pretrattati sono poi sottoposti allo stesso trattamento descritto precedentemente.

Principles of Operation

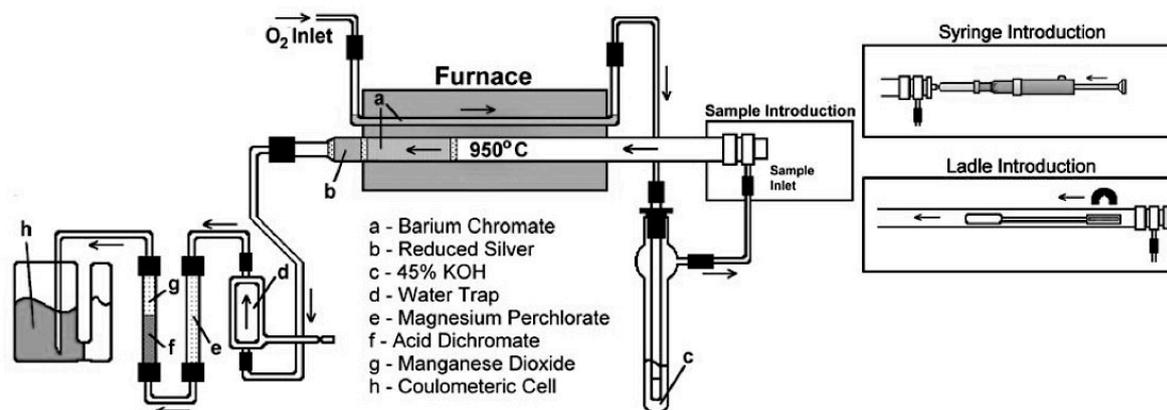


Fig. 3.4 – Schema semplificato del funzionamento di un colorimetro.

3.3.1 - L'estrazione della materia organica fossile e le analisi di dettaglio

Il metodo usato per l'estrazione e la separazione dei lipidi è basato sulla procedura introdotta da Logan & Eglinton (1994) e successivamente integrata con alcune modifiche da Ternois et al. (1997), Jacob et al. (2005) e Guido et al. (2007).

La procedura dettagliata consiste in due fasi, nella prima:

- Si pesano 50 grammi di polvere;
- La polvere viene dissolta in una miscela di diclorometano e metanolo (DCM/MeOH) (1:1, v:v);
- La soluzione viene sottoposta ad ultrasuoni per 15 minuti;
- La soluzione viene centrifugata per 10 minuti a 2500 rpm;
- Il liquido surnatante viene ripreso con una pipetta Pasteur in un pallone a pera evitando di incorporare il residuo;
- Questa procedura si ripete fino a tre volte aggiungendo, volta per volta, la miscela di DCM/MeOH;
- Tutto il liquido ottenuto viene portato a secco usando un evaporatore a rotativa (rotavapor);
- Piccole quantità di diclorometano vengono aggiunte a questo residuo secco per riportare in soluzione le molecole organiche.

La fase successiva consiste nella separazione in tre frazioni: idrocarburi neutri, polari ed aromatici:

- Si prepara una colonna per cromatografia liquida, inserendo un setto poroso alla base ed usando come fase stazionaria della polvere di silice disattivata mediante eluizione con esano al 5%, al top della colonna si pone un leggero strato di solfato di sodio per evitarne l'essiccazione;
- La soluzione, ottenuta dopo la fase di separazione, viene fatta evaporare tre volte e viene ripresa con esano. Essa è introdotta in testa alla colonna ed eluita con specifiche quantità di n-esano al fine di raccogliere la frazione neutra;
- La frazione aromatica viene raccolta usando specifiche quantità di toluene;
- La frazione polare viene raccolta usando una piccola quantità di etere dietilico/acido formico (9:1, v:v) e successivamente da specifiche quantità di metanolo (MeOH), la fase polare viene disattivata facendola reagire con metanolo ed aggiungendo poche gocce di cloruro di acetile (C_2H_3ClO) (derivatizzazione);
- Le soluzioni vengono portate a secco sotto flusso di azoto N_2 ed i residui vengono diluiti con toluene (50 μ l) e poi analizzati.

Se necessario gli idrocarburi neutri possono essere nuovamente suddivisi, usando ancora la cromatografia liquida su colonna, in altre sub frazioni come: n-alcani, opani, sterani ecc..

3.4 - LA SPETTROFOTOMETRIA AD INFRAROSSO

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra una radiazione elettromagnetica e la materia. Quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa, di frequenza compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione viene convertita in energia vibrazionale.

Nell'ambito della spettrofotometria IR, le lunghezze d'onda (λ) vengono solitamente espresse in micrometri μm ($1 \mu m = 10^{-4} cm$), l'energia (E) in Kcal/mol e le frequenze, anziché in Hertz, in numeri d'onda (ν), dove il numero d'onda è espresso in cm^{-1} e si ricava come l'inverso della lunghezza d'onda ($\nu = 1/\lambda$).

Al fine di analizzare i carbonati si prende in considerazione la regione dello spettro infrarosso che si estende da 4000 a 400 cm^{-1} , in questa regione del medio-infrarosso vibrano tutte le molecole interpretabili come gruppi funzionali dei vari composti organici (Engel & Macko, 1993).

3.4.1 - Interazione tra radiazione e materia

Normalmente gli atomi vibrano intorno alla loro posizione di equilibrio ed perfino nello stato vibrazionale fondamentale non sono mai fermi. La frequenza di questo moto vibrazionale dipende dalla massa degli atomi coinvolti nel legame e dalla forza del legame stesso.

Se un fascio di luce a frequenza definita interagisce con una molecola si può avere in alcuni casi un assorbimento. Se questo fascio incidente vibra alla stessa frequenza propria degli atomi legati, ci si trova nella condizione di risonanza. In questo caso è possibile una interazione tra radiazione e molecola e quindi uno scambio di energia. L'assorbimento di energia da parte della molecola comporta una vibrazione degli atomi con ancora la stessa frequenza, ma con una maggiore ampiezza. La condizione necessaria affinché si abbia una interazione tra radiazione e molecola, e quindi uno scambio di energia, è che la vibrazione sia attiva all'infrarosso. Il momento di dipolo della molecola deve variare durante la vibrazione, questo fatto esclude la rilevazione di molecole biatomiche omonucleari mediante spettrofotometria IR, poiché esse non possiedono un momento dipolare permanente o non variano il momento dipolare durante la vibrazione. L'intensità della transizione è proporzionale quindi alla variazione del momento di dipolo.

Le molecole sono costituite sia dai nuclei atomici, sia dagli elettroni relativi ai nuclei, i quali vengono impiegati nella formazione dei legami. Con la spettrofotometria IR si possono studiare i moti vibrazionali dei nuclei atomici ed i livelli energetici associati, indipendentemente dai moti e dai relativi livelli energetici degli elettroni degli stessi atomi. Per la differenza di massa tra elettroni e nuclei possiamo considerare i loro moti come indipendenti.

L'assorbimento di energia che si verifica durante le interazioni tra le molecole e le radiazioni possono essere spiegate tramite due modelli fisici:

- Modello classico: condizione di risonanza
- Modello quantistico: si ha assorbimento di energia se l'energia fornita permette un salto energetico da un livello vibrazionale inferiore ad uno superiore.

3.4.2 - Modi vibrazionali delle molecole

Ogni molecola può vibrare in diversi modi ed in funzione del numero di atomi che possiede una molecola, tanti più modi vibrazionali sono possibili. E' la struttura della molecola a determinare le forme possibili di vibrazione. Si distinguono vibrazioni alle quali partecipa

l'intera molecola e vibrazioni locali di un gruppo di atomi nella molecola (vibrazioni di gruppo). Semplificando, le vibrazioni della singola molecola possono essere suddivise in:

- Stiramento o stretching, vibrazioni lungo l'asse di legame che possono essere simmetriche o asimmetriche, esso viene indicato con la lettera greca ν .
- Piegamento, *Bending o Scissoring*, vibrazione che comporta una variazione dell'angolo di legame, esso viene indicato con la lettera greca δ se nel piano e dalla lettera γ se fuori dal piano in cui giace la molecola.

3.4.3 - La preparazione dei campioni

Al fine di analizzare i campioni, essi devono essere estratti tramite solventi affini alla matrice da analizzare.

I liquidi vengono iniettati direttamente in una apposita cella a forma di parallelepipedo formata da materiali trasparenti alla radiazione infrarossa (ad es. cloruro di sodio), così come i gas sono direttamente campionati in apposite celle cilindriche con finestre trasparenti all'IR.

I rivelatori possono essere costituiti da differenti dispositivi a seconda delle frequenze utilizzate per l'analisi. In generale tutti i dispositivi, come ad esempio le termocoppie e i termistori, sono in grado di convertire il contenuto termico della radiazione infrarossa in segnale. I rivelatori fotoelettrici, come le celle fotoconduttive, possono essere utilmente impiegati solamente nel vicino IR. Inoltre, vengono utilizzati anche rivelatori basati su materiali piroelettrici, dotati di tempo di risposta molto basso.

3.5 - SPETTROFOTOMETRIA IR IN TRASFORMATA DI FOURIER

La spettrofotometria in trasformata di Fourier (FT-IR) è una tecnica relativamente recente, il cui principio di base è rappresentato dalla possibilità di rilevare contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR, questa possibilità rende superflua la lenta scansione di tutte le lunghezze d'onda come invece avveniva nei tradizionali spettrofotometri IR. Lo strumento viene interfacciato ad un computer il quale trasforma l'interferogramma, che rappresenta la radiazione IR assorbita dal campione, in un tradizionale spettro infrarosso mediante un'operazione matematica, la cosiddetta trasformata di Fourier. Lo spettro di assorbimento rappresenta la variazione dell'intensità del segnale in funzione del numero d'onda (o della lunghezza d'onda) della radiazione. La spettroscopia FTIR permette di ottenere informazioni in modo molto rapido sui gruppi funzionali presenti nei campioni.

Questa tecnica sta velocemente acquisendo una fondamentale importanza per la caratterizzazione della materia organica fossile nei carbonati. L'identificazione dei principali gruppi funzionali organici nel campione permette di ipotizzare le famiglie di composti presenti. Inoltre, la stima di alcuni parametri come A e C factor (Ganz & Kalkreuth, 1987) permette il riconoscimento del grado di maturità termica del kerogene preso in esame. Questo importante parametro permette di valutare se sottoporre i campioni ad analisi successive più dettagliate.

3.5.1 - Tipi di analisi all'FT-IR

Mediante spettrofotometria IR è possibile analizzare il campione con diverse tecniche a seconda dell'interazione con il fascio di radiazioni IR. La scelta di tali tecniche è determinata dalla natura del campione e dal problema specifico associato al campione stesso. A tal proposito è possibile distinguere:

- analisi in trasmittanza;
- analisi in riflettanza;
- analisi quantitativa e qualitativa.

3.5.2 - Analisi in trasmittanza

È il sistema più semplice, poiché il campione viene posto lungo il cammino ottico delle radiazioni IR. Il campione deve essere reso trasparente per poter essere attraversato dal fascio IR a bassa energia.

I campioni vengono posti fra due finestre di un composto alogeno-alcalino (NaCl o KBr), tali finestre devono essere necessariamente conservate in appositi essiccatori per evitare che assorbano umidità, inoltre devono essere utilizzati solventi perfettamente anidri.

La finestra contenente il campione viene poi alloggiata nello strumento.

3.5.3 - Analisi in riflettanza

Quando si desidera registrare lo spettro IR di una sostanza opaca, o di solidi a prescindere dal loro spessore, è possibile eseguire una tecnica che non preveda l'attraversamento del campione da parte delle radiazioni infrarosse, ma basata sul fenomeno della riflessione.

Anche durante tale processo, il raggio però penetra per un piccolo tratto nel campione (onda evanescente) (fig. 3.5).

Le principali tecniche, idonee all'analisi dei campioni non trasparenti, sono:

- ATR (Attenuated Total Reflectance, analisi in riflettanza totale attenuata);
- MIR (Multiple Internal Reflectance, analisi in riflettanza multipla);
- DRIFT (Diffuse Reflectance, analisi in riflettanza diffusa).

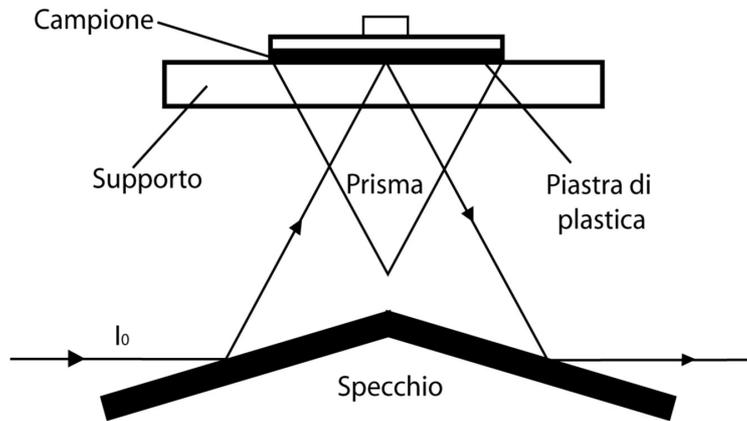


Fig. 3.5 – Schema semplificato del funzionamento della tecnica ATR.

3.5.4 - Analisi qualitativa e quantitativa

Lo studio spettrometrico consiste nella misura delle radiazioni elettromagnetiche per poter ottenere dati chimici in grado di fornire informazioni sia *qualitative* che *quantitative*.

Infatti, ogni sostanza assorbe o emette radiazioni di lunghezza d'onda ben determinata:

- L'analisi dello spettro, esaminando la lunghezza d'onda delle radiazioni emesse o assorbite, permette di individuare la natura della sostanza in esame (*analisi qualitativa*);
- La misura dell'intensità delle radiazioni emesse o assorbite permette di risalire alla quantità di sostanza analizzata (*analisi quantitativa*).

3.6 - GAS CROMATOGRAFIA – SPETTROMETRIA DI MASSA (GC-MS)

La gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS) è una tecnica di indagine analitica che combina le caratteristiche della cromatografia gas-liquido con la spettrometria di massa per l'identificazione di molecole presenti in matrici complesse. Le applicazioni della GC/MS sono molto ampie e riguardano sia l'identificazione di sostanze sconosciute sia l'analisi di sostanze in tracce.

Il principio di base prevede che, realizzata la vaporizzazione dei componenti di una miscela, se ne provochi la risoluzione per ripartizione fra una fase mobile (gassosa) ed una stazionaria (solida).

Questa tecnica è adatta alla determinazione qualitativa e quantitativa di composti organici in campioni gassosi, liquidi o solidi. I liquidi o solidi (<1 mg) sono analizzati dopo opportuno pre-trattamento chimico ad umido: a seconda degli analiti se possono essere necessari stadi di estrazione, idrolisi e derivatizzazione.

3.6.1 - Principio di funzionamento

I meccanismi basilari di separazione che si sfruttano in gascromatografia sono adsorbimento e ripartizione (tra le fasi):

- 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 risolvere, si parla perciò di cromatografia *gas-solido* (GSC, gas-solid chromatography).
- ripartizione: se la fase stazionaria è liquida si verifica una vera e propria solubilizzazione delle sostanze nella fase stazionaria che si ripartiscono tra le due fasi immiscibili. Si parla di cromatografia *gas-liquido* (GLC, gas-liquid chromatography).

La fase stazionaria è generalmente costituita da un liquido non volatile supportato su una polvere che riempie uniformemente la colonna impaccata oppure la colonna capillare. Tale liquido può variare a seconda dell'applicazione, ossia del tipo di composti che si intendono analizzare.

La fase mobile è un gas, detto anche *gas di trasporto*, *gas vettore* o *carrier gas*. Generalmente, vengono scelti gas chimicamente inerti, a bassa viscosità ed ottenibili ad elevata purezza (99,9%) quali l'azoto, l'elio o l'argon; per alcune applicazioni vengono anche utilizzati l'idrogeno o l'anidride carbonica. La derivatizzazione permette di aumentare la volatilità di certi analiti in modo da poterli sottoporre ad analisi gascromatografica in modo opportuno. La presenza dell'acqua va limitata in quanto può contribuire al deterioramento della fase stazionaria o potrebbe danneggiare il rivelatore, naturalmente tutto dipende dal tipo di analisi, dalla colonna e dal solvente usato.

3.6.2 - Informazioni ottenibili

L'analisi GC/MS fornisce il profilo molecolare dettagliato dei composti organici, che vengono identificati mediante confronto con composti standard o librerie di spettri di

massa. E' possibile investigare le sostanze organiche naturali presenti (resine terpeniche, cere naturali, oli e grassi) in base alla presenza di specifici biomarker molecolari oppure in base a specifici profili di molecole diagnostiche (acidi grassi, alcool, alcani). Il profilo cromatografico generalmente permette l'identificazione del tipo di resina terpenica o di cera naturale a livello di genere, mentre, nel caso di glicerolipidi (oli e grassi di origine vegetale o animale), il profilo degli acidi grassi risulta aspecifico e non permette nella maggior parte dei casi, una precisa determinazione della fonte dei trigliceridi.

3.7 - LO STUDIO DELLA DISTRIBUZIONE DELLE TERRE RARE

Le terre rare (REE) costituiscono due righe di elementi posizionati in basso nella tavola periodica con numeri atomici che variano da 57 a 71 e da 89 a 103. La prima riga è meglio conosciuta sotto il nome di serie dei lantanidi, mentre la seconda come serie degli attinidi; generalmente il termine terre rare indica in geochimica solo la serie dei lantanidi (fig. 3.6). I lantanidi, come gli elementi alcalini ed alcalino-terrosi, sono fortemente elettropositivi; la maggior parte presenta uno stato di valenza +3 indipendentemente dalle condizioni di fugacità dell'ossigeno. Alcuni elementi, che si trovano sulla superficie terrestre, possono assumere valenze differenti; in condizioni ossidanti, per esempio, il Cerio assume valenza +4 mentre l'Europio può assumere valenza +2 in condizioni riducenti.

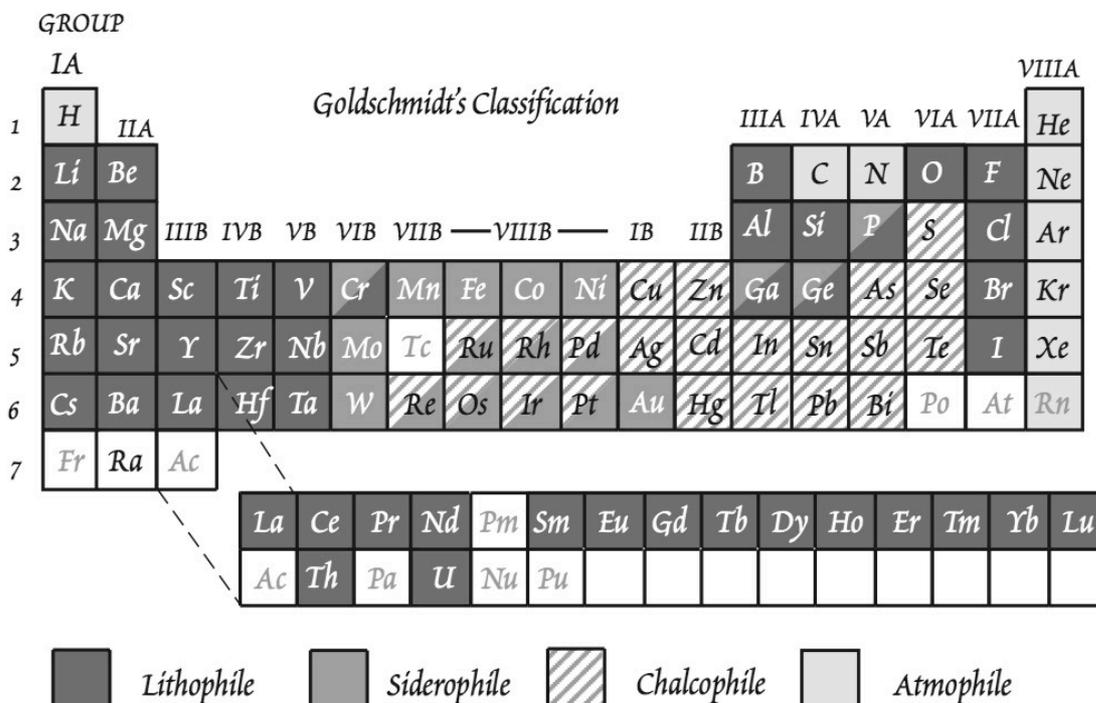


Fig. 3.6 – Classificazione delle Terre Rare secondo Goldschmidt (1954).

Le terre rare appartengono alla serie dei metalli di transizione, essi sono relativamente insolubili in soluzioni acquose e come conseguenza dell'alto potenziale ionico possono coordinarsi con un alto numero di anioni. Inoltre, a causa del rapporto tra la carica ed il raggio ionico, vengono classificati in geochimica come elementi incompatibili con i fusi magmatici, con il grado di incompatibilità che cresce al diminuire del rapporto Z/r .

Il coefficiente di partizionamento assoluto delle terre rare nei carbonati e le soluzioni acquose è stato determinato in un recente studio di Tanaka & Kawabe (2006). In questo studio gli autori hanno calcolato i valori assoluti del coefficiente di partizione in soluzioni acquose, inoltre hanno valutato l'abbondanza delle REE nelle acque marine del passato. Essi hanno anche discusso l'influenza dei processi diagenetici precoci nell'incorporazione delle REE nei carbonati marini, sostenendo che la riduzione della porosità primaria e della permeabilità dovuta a fenomeni di ricristallizzazione non permette la completa incorporazione di REE nei carbonati marini. I valori dei coefficienti sono stati calcolati sperimentalmente usando una equazione inizialmente introdotta da Zhong e Mucci nel 1995:

$$K_d(\text{REE}) = (X_{\text{REE}}/X_{\text{Ca}})_{\text{Calcite}} / [(\text{REE}_{\text{tot}}) / (\text{Ca})]_{\text{Soluzione}}$$

dove con la lettera X viene indicata la frazione molare sui cationi totali della calcite e le specie tra parentesi quadre ne rappresentano la molalità (mol/Kg). REE_{tot} indica la concentrazione totale dissolta nella soluzione.

Per renderlo assoluto, il coefficiente di partizionamento è stato corretto tramite l'introduzione di alcuni fattori quali l'attività (a), i coefficienti di attività (γ) e le costanti di complessazione (K). Questi fattori sono riferiti ad una particolare specie chimica $\text{REECO}_3^+_{(\text{aq})}$, la quale è il risultato di un equilibrio di complessazione in soluzione acquosa delle terre rare dato da $\text{REE}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{REECO}_3^+_{(\text{aq})}$. Il coefficiente completo delle correzioni è indicato in letteratura come $K_d/(\text{REE})_{\omega}$ (Tanaka & Kawabe, 2006).

Bau & Dulski (1995) hanno espresso la variazione sistematica del comportamento delle terre rare calcolandone le abbondanze relative (tramite un pattern di distribuzione) diagrammate in funzione del numero atomico *versus* il rapporto tra il campione e lo standard.

È necessario quindi normalizzare ad uno standard le abbondanze delle terre rare nei sedimenti al fine di valutarne le concentrazioni relative e le anomalie.

3.7.1 - Le terre rare nelle rocce sedimentarie: la ricerca di uno standard

Victor Moritz Goldschmidt, il padre della geochimica, fu il primo a suggerire che gli effetti omogeneizzanti dei processi sedimentari implicano la costante distribuzione delle terre rare nelle rocce sedimentarie e che il loro pattern riflette le abbondanze relative nella crosta continentale superiore (Mason, 1992).

Le abbondanze crostali, calcolate da Goldschmidt (1954), furono usate in seguito da Taylor (1964) per calcolare le concentrazioni degli elementi in sedimenti terrestri non differenziati, di composizione condritica. Negli anni successivi, molti autori hanno introdotto differenti standard indicandoli come rappresentativi della composizione media della crosta. Haskin (1979) suggerì che la crosta continentale superiore potesse essere rappresentata dallo standard NASC (North American Palaeozoic Shales). Ulteriori analisi di Jarvis & Jarvis (1985) vennero condotte sulla composizione delle Argille Paleozoiche Europee (ES) e mostrarono una netta somiglianza tra i valori delle NASC e quelle provenienti dalla piattaforma Russa, che però da sole non rappresentavano una distribuzione di tipo europeo. Nance & Taylor (1976) riportarono i valori di 23 campioni di Argille Australiane Post-Archeane (PAAS) indicandoli come standard per la normalizzazione dei carbonati depositatesi in ambiente marino. Infine Kamber et al. (2005) introdussero lo standard MUQ (MUds from Queensland) sostenendo che i valori da loro calcolati risultassero più simili alla crosta continentale non-differenziata, più simile alle concentrazioni condritiche.

La maggior parte delle analisi in letteratura su rocce carbonatiche hanno riportato basse concentrazioni di REE, mai eccedenti i 10 ppm (McLennan et al., 2006).

3.7.2 - La composizione in REE delle acque marine nel tempo geologico

Il pattern delle terre rare per le acque marine attuali è contraddistinto da alcune caratteristiche significative come l'anomalia negativa del Ce ed un relativo arricchimento in terre rare pesanti. A queste si aggiungono l'anomalia positiva del La ed il rapporto Y/Ho compreso tra 44 e 74, anch'esse indicative di ambienti marini ossigenati (Bau & Dulski, 1996). Queste anomalie avrebbero contraddistinto tutti gli oceani del passato registrando nel tempo geologico alcune caratteristiche simili ai mari attuali (Shields & Webb, 2004). Altri autori (McArthur & Walsh, 1984; Grandjean et al., 1987, 1988; Grandjean-Lécuyer et al., 1993; Ilyin 1998a; b; Picard et al., 2002) hanno invece registrato composizione differente rispetto ad oggi della distribuzione delle REE nei sedimenti e nei fossili marini

pre-cenozoici. Shields & Webb (2004), criticando le analisi di altri autori compiute principalmente su minerali biocontrollati, hanno indicato che le stime, effettuate su minerali autigeni presenti negli oceani del passato, mostrano una concentrazione di REE non dissimile significativamente da quella degli oceani moderni.

3.7.3 - Le terre rare e le microbialiti

Le microbialiti rappresentano l'accumulo di minerali che crescono come sottoprodotti di processi metabolici all'interno dei biofilm organici. Il muco extra cellulare, ricco in polisaccaridi, generato dai microrganismi o dalla materia organica in decomposizione, ha funzione di template per la nucleazione di minerali carbonatici (Mittlerer, 1968; Mittlerer & Cunnigham, 1985), e la precipitazione è favorita dall'aumento di pH o dall'eccesso di alcalinità prodotto da una varietà di processi metabolici e di degradazione (Castanier et al., 1999). I cationi vengono forniti direttamente dall'ambiente marino con percorsi di diffusione limitati solo dalla complessità del biofilm. Tranne i metalli, che possono essere concentrati da specifici meccanismi metabolici (Silver, 1997), i cationi nelle microbialiti si frazionano in relazione all'abbondanza nell'ambiente marino.

Questo fenomeno non avviene negli organismi scheletrici che, al contrario, mostrano vari gradi di controllo dei processi di mineralizzazione tali da produrre biominerali dalla specifica cristallografia, morfologia e distribuzione. Questa differenza porta ad un frazionamento dei cationi molto più complesso e non facilmente interpretabile.

3.7.4 - La caratterizzazione delle anomalie delle REE nei carbonati

Le anomalie delle terre rare vengono calcolate prendendo in prestito un semplice principio della geochimica delle rocce ignee: si scelgono le concentrazioni normalizzate dei vicini di destra e sinistra (o elementi vicinali) del generico elemento n e si sommano usando la formula $[REE^*]_n = (REE_{n-1} + REE_{n+1})/2$, infine si calcola l'anomalia dell'elemento n preso in considerazione tramite il rapporto $[REE]_n/[REE^*]_n$; i valori usati sono normalizzati secondo lo standard di riferimento per evitare errori o derive sistematiche (Bau & Dulski, 1996; Webb & Kamber, 2000).

La complessa problematica associata al sistema marino non permette l'uso di un singolo metodo per caratterizzare le anomalie, infatti anche alcuni elementi vicinali potrebbero presentare delle deviazioni significative e il loro uso invaliderebbe la stima degli elementi successivi. Nel corso degli anni, ricerche condotte da alcuni autori (Webb & Kamber, 2000;

Bolhar et al., 2004; Lawrence et al. 2006) hanno proposto delle soluzioni a questo problema, prevedendo l'utilizzo degli elementi prossimali che non mostrano anomalie evidenti.

A tal fine, per esempio, la stima dell'anomalia del Gadolinio (Gd/Gd*) può essere effettuata usando i valori di elementi che lo seguono nella tavola periodica come il Terbio ed il Disprosio invece dell'Europio che presenta anomalie maggiori.

Le principali anomalie delle terre rare in ambiente marino sono state riassunte da alcuni autori (Bau & Dulski, 1996; Bolhar et al., 2004) e vengono stimate rispetto ai pattern normalizzati allo standard:

- Anomalia positiva del Lantanio;
- Anomalia negativa del Cerio;
- Anomalia positiva del Gadolinio;
- Anomalia positiva dell'Europio;
- Anomalia positiva dell'Ittrio;
- Impoverimento delle Terre Rare Leggere (LREE depletion).

L'anomalia del Lantanio

L'anomalia del Lantanio (La) nei carbonati marini si presenta generalmente positiva quando i pattern delle REE sono normalizzati allo standard. La stima di questa anomalia non è molto agevole poiché il La non ha elementi vicinali di sinistra, essendo il primo elemento della successione, inoltre anche il Cerio (Ce) può presentare una anomalia negativa e per questa ragione raramente può essere usato come riferimento.

L'anomalia può essere calcolata usando una interpolazione lineare degli elementi vicinali come per esempio il Praseodimio (Pr) ed il Neodimio (Nd) rispettivamente secondo e terzo vicino usando la formula ($La^* = 3Pr - 2Nd$). Alcuni autori hanno suggerito di esprimere le anomalie del La e del Ce l'una in funzione dell'altra (Bau & Dulski, 1995), altri come Lawrence et al. (2006) hanno preferito ricalcolare queste anomalie usando metodi lineari e geometrici, confrontando successivamente i valori ottenuti.

L'anomalia del Cerio

La stima dell'anomalia del Cerio (Ce) presenta non poche difficoltà, infatti al fine di calcolarla correttamente è necessario stimare l'abbondanza del La in acque marine. La concentrazione del La è normalmente maggiore rispetto alle altre terre rare leggere e

mostra un picco positivo in pattern normalizzati allo standard per campioni carbonatici, al contrario la concentrazione di Ce in acque marine è normalmente minore delle altre terre rare leggere. È possibile però effettuare una stima di una anomalia del Ce tramite l'interpolazione di elementi vicinali La e Pr con la formula $(0,5 \text{ La} + 0,5 \text{ Pr})$. Anche in questo caso, come suggerito da Bau & Dulski (1995) è possibile ricalcolare l'anomalia del Ce usando un algoritmo comprendente il Pr ed il Nd ($\text{Ce}^* = 2\text{Pr} - 1\text{Nd}$), con la sola limitazione dovuta a possibili anomalie di queste terre rare. Alcuni autori (Lawrence et al., 2006) hanno proposto, come per il La, di utilizzare metodi alternativi (algoritmi geometrici o lineari) atti a valutare queste variazioni anomale nella concentrazione del Ce.

L'anomalia del Gadolinio e dell'Europio

Esistono anche algoritmi per la valutazione delle anomalie di altri elementi come il Gadolinio (Ga) e l'Europio (Eu). Queste terre rare presentano normalmente variazioni positive se rilevate in carbonati precipitati in condizioni marine normali. Anche in questo caso si preferisce utilizzare gli elementi vicinali come il Samario (Sm), il Terbio (Tb) ed il Disprozio (Dy).

L'Europio mostra generalmente una forte anomalia positiva se in presenza di flussi idrotermali, come riportato da Michard & Albarède (1986). Inoltre elevate concentrazioni di Eu possono provenire da croste continentali Archeane (Taylor & McLennan, 1985). Il calcolo dell'anomalia del Gd può essere effettuato tramite la formula $\text{Gd}^* = (2\text{Tb} - 1\text{Dy})$, mentre per l'Eu si può usare la formula $\text{Eu}^* = (2/3 \text{ Sm} + 1/3 \text{ Tb})$ (Lawrence et al., 2006).

L'anomalia dell'Yttrio

Questa anomalia può essere stimata usando il rapporto Y/Ho. Infatti l'Y e l'Ho si comportano geochimicamente in maniera simile (presentano entrambi stato di ossidazione trivalente e quasi un identico raggio ionico) e il loro rapporto è più o meno costante in tutte le rocce terrestri e le condriti presentando valori intorno a 26 (Bolhar et al., 2004). In accordo con questi dati, valori del rapporto Y/Ho maggiori di 26 indicherebbero anomalie di tipo supercondritico dell'Y rispetto alle terre rare pesanti.

Impoverimento delle Terre Rare Leggere

L'impoverimento in terre rare leggere (LREE) rispetto a quelle pesanti (HREE) viene espresso come rapporto $(\text{Nd}/\text{Yb})_{\text{sn}}$ normalizzato allo standard. Il Lantanio non viene

utilizzato poiché potrebbe presentare una anomalia positiva, mentre la concentrazione di Lutetio (Lu) è generalmente troppo piccola per una corretta valutazione. L'impoverimento in terre rare leggere indica generalmente un ambiente di sedimentazione di tipo marino, come evidenziato da campioni di diverse età studiati da Kamber et al. nel 2004.

3.7.5 - Le analisi delle Terre Rare tramite ICP-MS

La spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, indicata con ICP-MS dall'inglese Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. La tecnica dell'ICP-MS nasce negli anni '80 specificatamente per lo studio delle terre rare (lantanidi). Essa offre una serie di vantaggi indiscutibili nell'analisi multi-elementale di elementi in traccia ed ultratraccia. È quindi una tecnica molto sensibile e in grado di determinare diverse sostanze inorganiche metalliche e non-metalliche presenti in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo. Essa sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma per ionizzare gli analiti e di uno spettrometro di massa per la separazione e la rilevazione degli ioni prodotti.

3.7.6 - La preparazione dei campioni ed il funzionamento dell'ICP-MS

I campioni vengono polverizzati in un mortaio d'agata, di ciascuna polvere ne viene pesata una piccola quantità (0,5 mg) con una bilancia di precisione e viene introdotta in un contenitore in teflon chiamato *vessel*. Nei vessel vengono aggiunte quantità fisse di acidi forti quali HClO₄, HNO₃, ed HF. Le soluzioni ottenute vengono dissolte tramite microonde e successivamente sono nebulizzate nel plasma ad argon usando una pompa peristaltica ed una camera di nebulizzazione. All'interno del plasma (8000-9000 °C) il solvente evapora e il campione viene decomposto in atomi e ionizzato. Il plasma lo trasporta fino all'interfaccia con lo spettrometro di massa, dove i vari ioni vengono riconosciuti tramite l'analizzatore in via qualitativa e quantitativa. Le concentrazioni degli elementi rilevati vengono espresse in ppm. Per valutare correttamente l'accuratezza delle analisi, le immissioni dei campioni vengono alternate con bianchi strumentali e con le analisi di standard carbonatici a concentrazioni note.

4. OSSERVAZIONI MICROMORFOLOGICHE E COMPOSIZIONALI

4.1 - INTRODUZIONE

Le osservazioni sono state effettuate su campioni provenienti dalla successione di Punta Grohmann e di Alpe di Specie. Un centinaio di campioni carbonatici di entrambe le successioni sono stati selezionati per lo studio delle micriti, alcuni provenienti dalla collezione presente nel Dipartimento di Scienze della Terra (Prof. F. Russo), altri prelevati direttamente *in situ* durante una campagna di campionamento condotta nel mese di Settembre 2010.

Lo studio petrografico dei campioni è stato affrontato in maniera sistematica esaminandone prima le caratteristiche alla mesoscala, successivamente sono state indagate le microstrutture mediante sezioni petrografiche.

Da tutti i campioni sono state ricavate sezioni sottili, le quali sono state osservate al microscopio ottico e sottoposte a conteggio a punti per valutare le abbondanze relative dei componenti. Di campioni significativi sono state preparate sezioni e schegge per l'osservazione mediante Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). Tali analisi hanno permesso di indagare le ultrastrutture ed effettuare misure composizionali. Il contenuto in materia organica è stato rilevato tramite osservazioni in epifluorescenza UV.

4.1.1 - *Gli studi precedenti*

Il termine "Calcari a Cipit" (Kalkstein von Cipit) venne introdotto da Von Richthofen (1860) per descrivere i livelli di calcarei ritrovati nell'Alpe Cepei, ai piedi dello Sciliar e del membro superiore dell'Alpe di Siusi. Il termine "Cipit" è stato interpretato come una variazione della parola Cepei (Biddle, 1981). Richthofen considerò che questi blocchi erano equivalenti a quelli ritrovati nella Formazione di San Cassiano. I termini Calcari a Cipit o *Cipit Boulders* vengono oggi usati per i livelli calcarei a blocchi ritrovati in sequenze bacinali delle Dolomiti che vanno dal Triassico medio al superiore senza particolare riferimento all'età.

I *Cipit Boulders* sono stati riconosciuti da differenti autori, i quali hanno ipotizzato diversi scenari deposizionali: Mojsisovic (1879) e Rothpletz (1894) affermarono che i blocchi provenivano dal materiale recifale introdotto nel bacino a causa di movimenti di scivolamento. Altri autori (Ogilvie, 1894; Salomon, 1895; Noth, 1929; Van Houten, 1930; Valduga, 1962) hanno attribuito la formazione della maggior parte di questi blocchi alla crescita di piccole colonie biocostruttrici sul fondo del bacino. Ulteriori ipotesi hanno

coinvolto una combinazione di fattori quali scivolamenti gravitativi e crescita in situ (Leonardi, 1967). Cros (1967) affermò che i blocchi erano derivati da una combinazione di erosione, slumping e deformazioni plastiche durante e dopo la deposizione. Infine, Fürsich & Wendt (1977), Biddle et al. (1979), Biddle (1981) e Russo et al. (1997; 1998) hanno riaffermato l'origine recifale per i *Cipit Boulders*, che si sarebbero staccati dal margine della piattaforma.

La maggior parte dei Cipit si ritrova nelle Dolomiti occidentali. Esaminando la loro distribuzione si nota che essi non si trovano mai lontano dai margini della piattaforma. Essi sono infatti localizzati mediamente entro due chilometri di distanza dai buildup carbonatici (Biddle, 1981). Questi blocchi si ritrovano isolati, con alcuni esempi che arrivano a dimensioni plurimetriche, come in località Passo Sella oppure possono essere ritrovati in gruppo, con dimensioni inferiori, come in alcuni livelli a megabrecce presenti in località Punta Grohmann. Essi sono frequentemente concentrati in torbiditi canalizzate e debris flow presenti in rocce sedimentarie bacinali.

Il "Fossil-Lagerstätten" di Alpe di Specie è stato studiato sin dai primi lavori di di Ogilvie (1893; 1894) e di Volz (1894), i quali elencarono le specie presenti nelle rocce sedimentarie. Pia (1937) ne discusse la geologia in dettaglio e notò delle differenze nella composizione faunistica rispetto alle specie provenienti dalla regione di Pralongia (Prati di Stuares). Zardini (1973; 1978; 1981; 1988) descrisse sistematicamente la fauna cassiana presente nelle rocce di Alpe di Specie. Queste rocce, interpretabili come *patch reef* (con dimensioni massime di pochi metri) si interdigitano verticalmente ed orizzontalmente con sequenze calcareo-argillose in cui sono intercalati livelli di carbonati biogenici (Biddle, 1981; Russo et al., 1991).

4.2 - LA DISTRIBUZIONE STRATIGRAFICA DEI CAMPIONI

4.2.1 - Osservazioni generali sulle microfacies presenti nella successione di Punta Grohmann

Quasi tutti i Cipit presentano forme arrotondate ed alcuni anche ben arrotondate. Questa caratteristica è da imputarsi totalmente, o almeno in parte a processi erosivi e di trasporto. Numerosi *boulders* mostrano materiale fossile e strutture interne troncate. In contrasto con le ipotesi di Cros (1967), non esiste alcuna evidenza di deformazione nei *boulders*

osservati, anzi essi preservano le strutture e le microstrutture permettendo lo studio della fauna contenuta.

Sovrainposte alla forma arrotondata si notano strutture a forma bulbosa che conferiscono alla roccia calcarea un aspetto da nodulare a pseudo-nodulare. Ciò può essere interpretato come il risultato di due componenti, una tessitura originale prodotta durante la sedimentazione (probabilmente come risultato dell'azione di cianobatteri), e fenomeni di dissoluzione diagenetica. Alcune fratture presenti in queste strutture semicircolari mostrano microlaminazioni con andamenti grinzosi non perfettamente distinguibili ad occhio nudo, ma che seguono la forma generale della struttura semicircolare. Le cavità originali formatesi durante la sedimentazione sono diventate successivamente dei condotti in cui, in alcuni casi, i fluidi diagenetici sono penetrati nella roccia. I fluidi hanno dissolto alcune parti dei carbonati, modificando la forma delle cavità esistenti e riprecipitando sotto forma di cementi di riempimento secondario. I processi di dissoluzione si sono sviluppati prima che i *boulders* si depositassero nel bacino, come testimoniato dalla presenza di cavità di dissoluzione riempite da sedimenti bacinali. I riempimenti geopetali sono spesso discordanti e si possono differenziare due generazioni, la prima formata durante la fase di deposizione dei sedimenti, la seconda originata dopo il trasporto di questi blocchi (Fürsich & Wendt, 1977).

Tranne la presenza di piccole perforazioni prodotte da licheni attuali, la superficie dei blocchi non mostra tracce di organismi perforatori. In generale si può affermare che le incrostazioni organiche non sono presenti sulle superfici della maggior parte dei *Cipit Boulders*.

Possono essere ipotizzate varie ragioni per la mancanza di incrostazioni e/o perforazioni. Probabilmente le condizioni al fondo del bacino non erano favorevoli allo sviluppo di questo tipo di organismi, oppure i tassi di sedimentazione erano troppo rapidi da permettere i fenomeni di incrostazione. La combinazione tra i due fattori ha inibito qualsiasi attività da parte di organismi perforatori.

Una stima accurata della quantità degli organismi nei *Cipit* può essere effettuata solo mediante conteggio a punti su sezione sottile.

I fattori sopraelencati limitano quindi la determinazione dettagliata dei tipi di organismi alla macroscale. Le osservazioni alla microscala rilevano che la quantità e la distribuzione degli organismi, nella successione di Punta Grohmann, varia sia all'interno dei blocchi che lungo la stratigrafia della successione.

Le osservazioni al microscopio ottico sulle microfacies hanno messo in evidenza una sostanziale differenza nei vari livelli carbonatici campionati, rappresentati principalmente da boundstone-bafflestone e in rari casi da wackestone a bioclasti.

Tutti i campioni sono caratterizzati da una diffusa presenza di croste micritiche, di cementi sparitici, di organismi *incertae sedis* (microproblematici) e subordinatamente da scheletri di metazoi. Le croste micritiche hanno dimensioni variabili, passano da pochi micron ad alcune decine di micron. Esse si impostano generalmente su substrati convoluti e non planari appartenenti a frammenti di metazoi oppure a generazioni di cementi precedenti.

I campioni derivanti dai livelli inferiori (U1, U2 e U3) della successione presentano una distribuzione dei componenti molto simile a quella riportata per le piattaforme anisiche da Gaetani et al. (1981) e da Senowbari-Daryan et al. (1993). Essi mostrano una presenza preponderante di micriti rispetto ai cementi, ai microproblematici ed agli altri metazoi (poriferi, bivalvi, echinodermi, ecc...).

Nei campioni del livello U1, le micriti si presentano laminate, di tipo stromatolitico, ed in minor parte grumose con peloidi di dimensioni inferiori ai 5 micron. Le osservazioni evidenziano alcune aree di microsparite dovuta a processi di diagenesi aggradante subiti dalla micrite. Immersi nella microsparite si osservano alcune volte dei peloidi organizzati in una tessitura trombolitica (fig. 4.1).

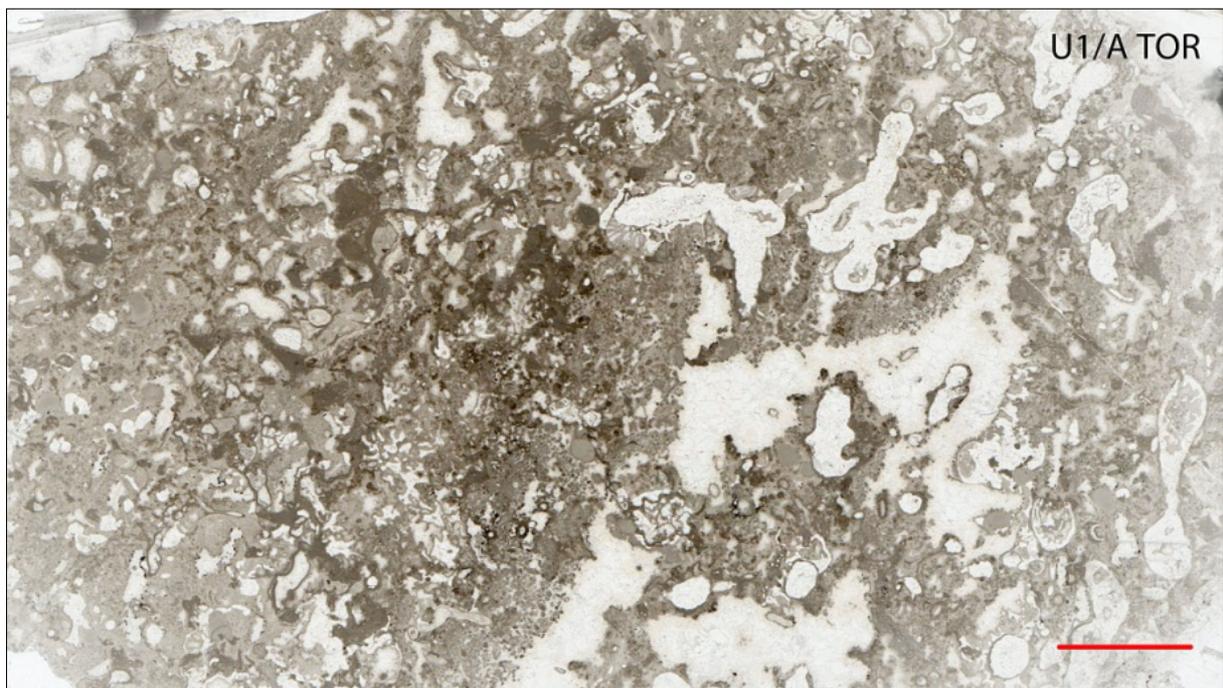


Fig. 4.1 - Immagine di una sezione sottile del campione U1/A TOR (scala 5mm).

I campioni prelevati dal livello U2 presentano particolari microfacies classificabili come bafflestone. Essi sono costituiti quasi per intero da talli di *Cladogirvanella* sp. Si tratta di un genere attribuito ai cianobatteri e che svolge il ruolo di intrappolatore del sedimento circostante. I grani presenti sono principalmente peloidi ma si notano rari intraclasti in piccole cavità. Una micrite trombolica peloidale riempie le cavità fra i talli, ma sono presenti anche laminazioni stromatolitiche che incrostano i bordi di *Cladogirvanella* sp. (fig 4.2).



Fig. 4.2 - Immagine di una sezione sottile del campione U2 (scala 5mm).

Il livello U3 presenta microfacies classificabili come packstone/boundstone. I grani presenti sono costituiti principalmente da bioclasti, come frammenti di poriferi, bivalvi e brachiopodi. La matrice è costituita da micrite e cemento, molto frequente la microsparite, spesso alternata con micrite peloidale e con la presenza di microproblematici (*Tubiphytes* e *Plexoramea*).

La micrite si presenta con zone a diversa tonalità di grigio, nelle aree più scure si osservano laminazioni stromatolitiche, che si differenziano nettamente dalle restanti aree micritiche. In alcuni casi le lamine stromatoliche si presentano con tessitura microsparitica. I cementi sono di tipo sparitico a forma di drusa, indicanti una diagenesi di seppellimento profondo.

Sono presenti diverse cavità geopetali e biogeopetali; spesso i canali e le cavità dello scheletro dei poriferi sono riempiti da micrite o microsparite (fig. 4.3).

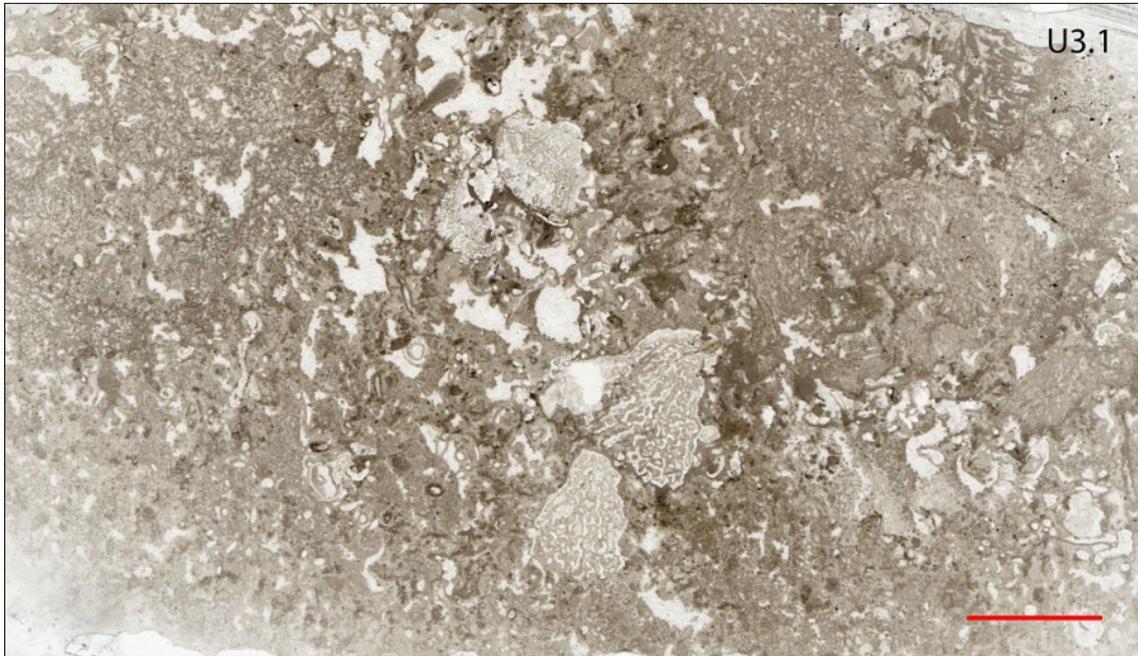


Fig. 4.3 - Immagine di una sezione sottile del campione U3.1 (scala 5mm)

Nei campioni dei livelli superiori (U4 e U5) si nota un maggiore contenuto di sedimenti carbonatici e un aumento di organismi scheletrici e della loro diversità specifica (fig. 4.4). In queste sezioni le automicriti, seppure preponderanti, sono associate ad organismi intrappolatori e leganti come *Girvanella* sp. oppure a rari sfinctozoi (*Solenolmia manon*) portando alla formazione di impalcature tipo bafflestone. Nella sezione U5 si nota la presenza di cementi di tipo botroidale insieme a cementi sparitici (fig. 4.5). Nei campioni sono quasi totalmente assenti le laminazioni micritiche, sostituite da micriti peloidali.

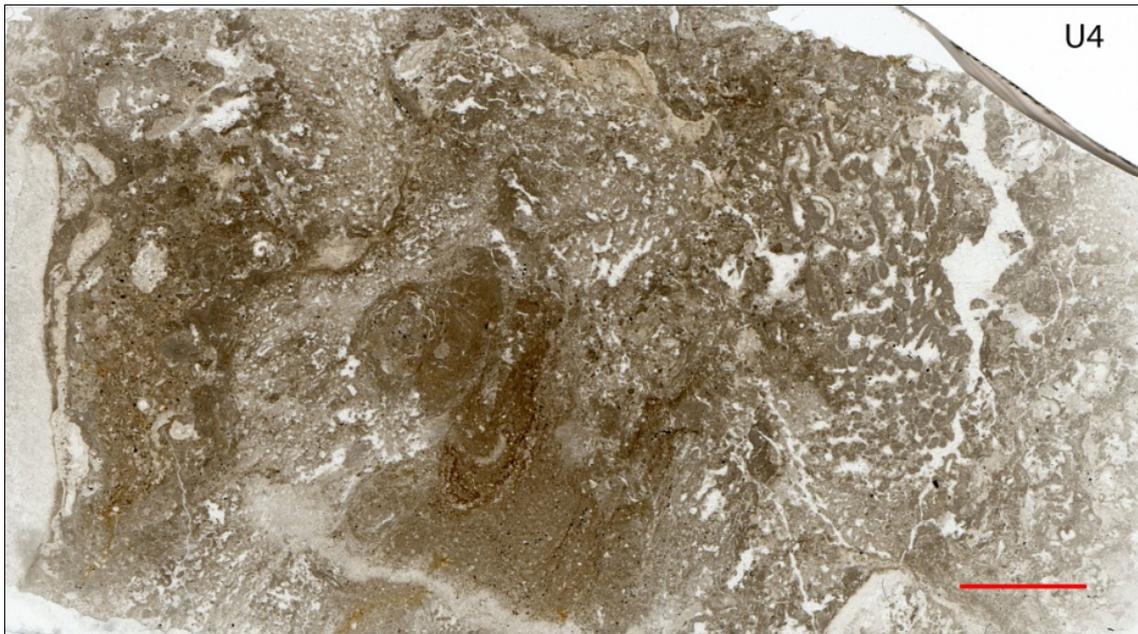


Fig. 4.4 - Immagine di una sezione sottile del campione U4 (scala 5mm).

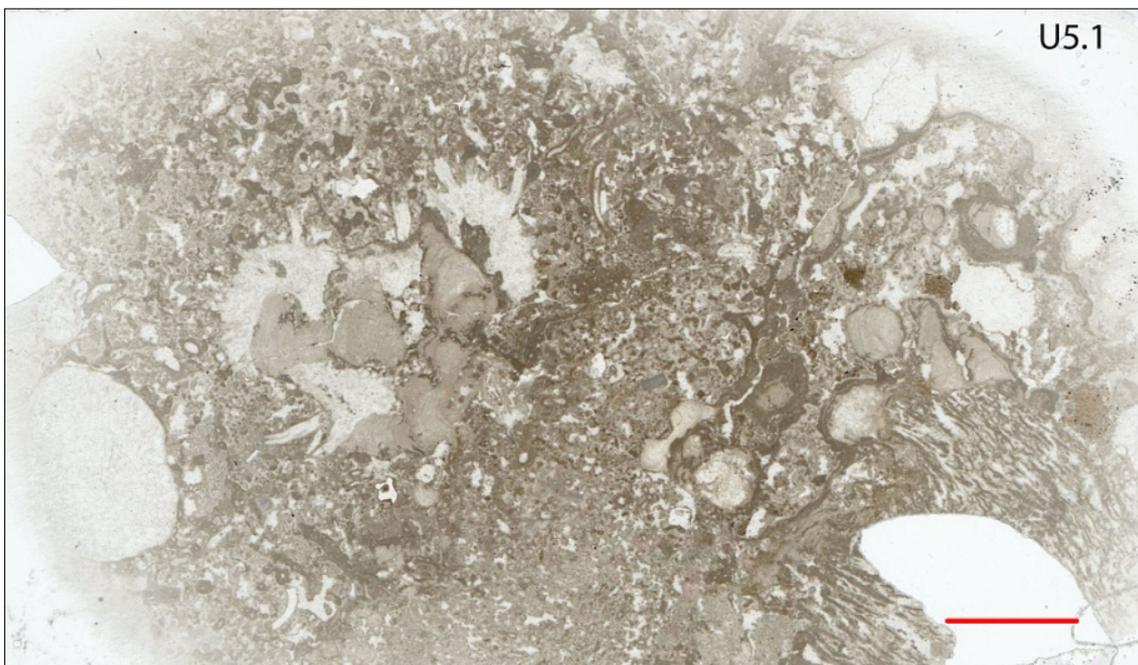


Fig. 4.5 - Immagine di una sezione sottile del campione U5.1 (scala 5mm).

4.2.2 - Osservazioni generali sulle microfacies presenti nella sezione di Alpe di Specie.

Lo studio dei *boundstone* di Alpe di Specie mette in evidenza il ruolo primario dei metazoi scheletrici nelle biofacies carbonatiche. Questi *patch reef* presentano un *framework* primario costituito principalmente da demosponge a scheletro supplementare carbonatico (stromatoporoidi, sfinctozoi, chetetidi, inozoi) ed esacoralli (fig. 4.6). Tra gli Inozoi sono molto comuni le specie *Sestrostomella robusta* e *Peronidella loretzi*, forme con individui

delle dimensioni decimetriche capaci di dare un forte contributo volumetrico alla biofacies. Un ruolo importante è attribuibile agli sfinctozoi (*Cassianothalamia zardinii*, *Amblysiphonella strobiliformis*, *Solenolmia manon manon* ecc.), ai briozoi ed alle alghe calcaree come *Dendronella articulata*. Gli stromatoporoidi (*Stromatowendtia*, *Burgundia*, ecc.) rappresentano un gruppo diffuso insieme ai chetetidi (*Atrochaetetes medius*). Gli esacoralli rappresentano il secondo gruppo per importanza nel ruolo di costruttori primari e formano colonie che possono raggiungere dimensioni anche pluridecimetriche; tra i generi più comuni ricordiamo *Thecosmilia*, *Rethiophyllia* e *Margarosmilia*.

In alcuni campioni si registra una forte presenza di alghe dasicladacee spesso associate con micriti peloidali a formare un framework primario con microcavità geopetali riempite da micrite detritica (fig. 4.7), sono presenti anche alghe rosse incrostanti (Solenoporacee). In queste piccole biocostruzioni la diversità biologica cresce enormemente rispetto ai margini produttivi delle piattaforme cassiane e la percentuale scheletrica supera il 45%.

Il fango carbonatico è una delle componenti subordinate delle microfacies; esse sono rappresentate da micrite peloidale a tessitura principalmente trombolitica, e subordinatamente detritica, afanitica e stromatolitica. La micrite rappresenta circa il 35% della roccia.



Fig. 4.6 - Immagine di una sezione sottile del campione S1.2 (scala 5mm).

In alcune sezioni la micrite trombolitica concorre pariteticamente insieme ai bioclasti alla formazione dell'impalcatura primaria (fig. 4.7).



Fig. 4.7 - Immagine di una sezione sottile del campione S (scala 5mm).

4.3 - LE COMPONENTI PRINCIPALI

4.3.1 - Le micriti

Le micriti rappresentano la componente volumetrica principale dei campioni. Esse possono essere classificate come micriti stromatolitiche, trombolitiche, detritiche ed afanitiche.

Le strutture organiche più comuni nei campioni sono state attribuite a alghe azzurre (cianofite) che generano laminazioni stromatolitiche. Zankl (1969) descrisse forme analoghe provenienti dalla Formazione del Dachstein (Triassico superiore, Germania meridionale) già classificate di Pia (1927) come "spongiostromata". Pia (1927) con il termine spongiostromata raggruppava un largo numero di forme algali con strutture interne di difficile identificazione. Tutte le strutture formate da stromatoliti rientrano in questo raggruppamento.

Nei *Cipit Boulders* di Punta Grohmann, le croste microbialitiche laminate consistono principalmente in una alternanza di laminazioni, chiare e scure, più o meno continue e convolute (fig. 4.8). Nei *patch reef* di Alpe di Specie la maggior parte delle micriti mostra tessitura peloidale. Fenomeno molto frequente quando le micriti sono associate a grani scheletrici.

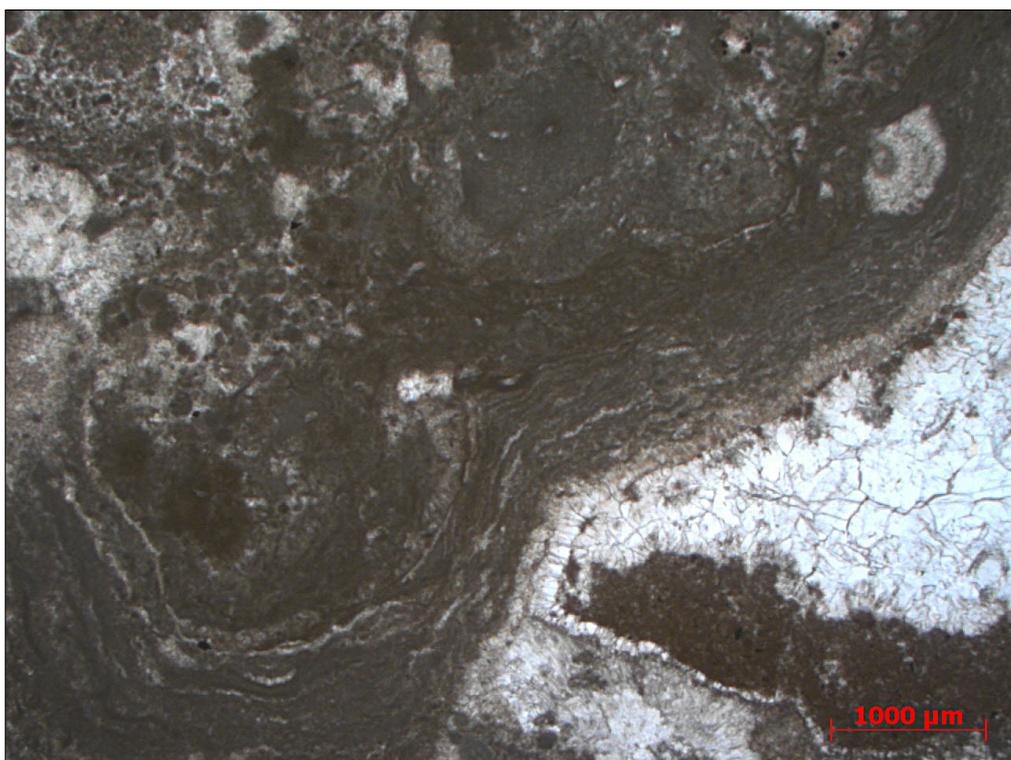


Fig. 4.8 - Laminazioni stromatolitiche presenti nel campione U1c-4.

Le lamine scure, molto sottili, con spessori dell'ordine delle centinaia di micron, intrappolano piccoli grani delle dimensioni variabili dal silt alla sabbia. Tali laminazioni presentano, ad alto ingrandimento, strutture filamentose non facilmente risolvibili.

Le forme incrostanti agiscono come leganti tra il sedimento e gli organismi formando un boundstone a cavità fenestrali. Sono presenti intraclasti di microbialiti.

Laminazioni microbialitiche sono state osservate in quasi tutti i campioni studiati, esse possono costituire quasi interamente alcuni blocchi di Cipit (fig. 4.9a).

Le micriti peloidali sono anch'esse presenti in tutti i campioni studiati e si presentano come grumi coalescenti di micrite con dimensioni dell'ordine dei 50 micron (fig. 4.9b).

Altri tipi di micriti presenti nei campioni sono quelle di tipo detritico, con gradazioni granulometriche e presenza di materiale silicoclastico (fig. 4.9c). Inoltre sono state trovate anche micriti di tipo afanitico che non presentano strutture e sono pertanto di difficile attribuzione (fig. 4.9d).

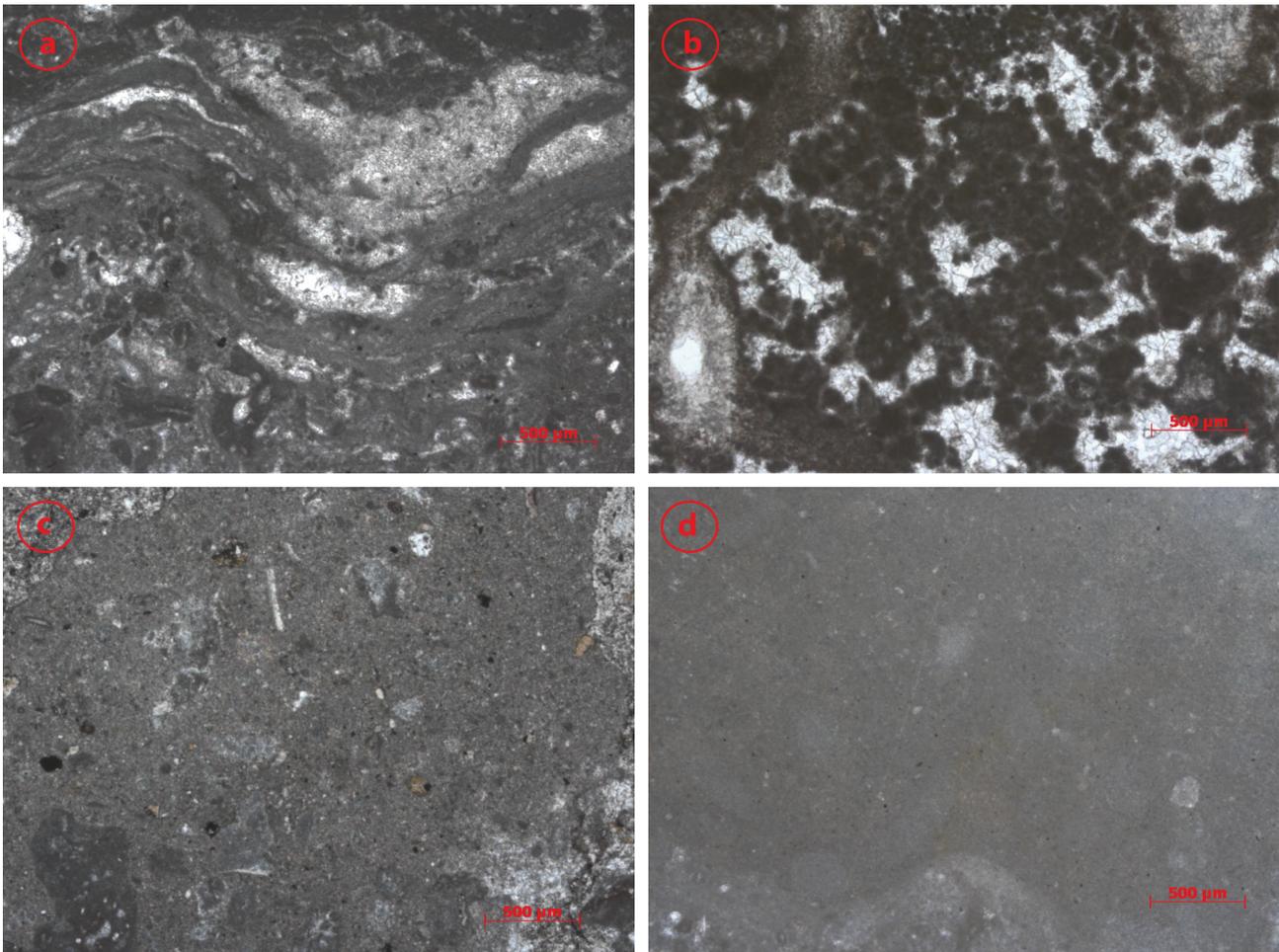


Fig. 4.9 – Tipi di micrite presenti nei campioni studiati: a) micrite stromatolitica; b) micrite peloidale; c) micrite detritica; d) micrite afanitica.

4.3.2 – *Girvanella* sp. e *Cladogirvanella cipitensis*.

Questi organismi sono stati a lungo indicati in letteratura come *incertae sedis* (sotto il nome di "Porostromata") ma solo negli ultimi anni come appartenenti al gruppo dei cianobatteri.

Il termine "Porostromata" fu introdotto da Pia (1927) per descrivere le alghe fossili con microstrutture costituite principalmente da strutture tubulari ben definite. La posizione sistematica di questi organismi era tuttavia incerta, ma Pia (1927) notò una similitudine con le alghe azzurre. Più tardi lo stesso Pia (1937) restrinse il termine "Porostromata" ai soli generi *Girvanella* e *Sphaerocodium* e classificò le altre morfologie ramificate filamentose (tra cui i generi *Ortonella*, *Hedstroemia*) come alghe verdi della famiglia delle Codiacee. Riesaminando la classificazione di *Girvanella*, anche Wray (1967) concluse che esse mostravano una crescita simile alle forme filamentose note come alghe azzurre. L'attribuzione di Wray (1967) venne successivamente adottata da Biddle (1981) ma attribuendola anche ad altre forme microproblematiche, questo fatto creò confusione

nell'identificazione tassonomica di questo genere. Riding (1991) sostenne che il genere *Girvanella* dovesse essere interpretato come "skeletal cyanobacteria".

Due forme tubulari interpretate come alghe azzurre, particolarmente presenti nei *Cipit Boulders*, sono state identificate come *Girvanella* sp. e *Cladogirvanella cipitensis*.

La *Girvanella* si ritrova come incrostante di vari organismi e tipi di detriti, essa consiste di filamenti tubulari di diametro uniforme con pareti micritiche relativamente spesse. I tubuli hanno spessore di circa 30 micron e formano masse molto dense ed aggrovigliate. Questi filamenti non mostrano ramificazioni e sono stati ritrovati in associazione a sedimenti peloidali. Oltre che in masse incrostanti, la *Girvanella* è stata identificata come il componente principale di grani ed oncoidi che presentano rivestimenti micritizzati. Gli oncoidi presentano un nucleo, normalmente un grano scheletrico o un intraclasto con presenza di un rivestimento dello spessore di pochi centimetri. La maggior parte degli oncoidi ritrovati nelle sezioni dei Cipit sono costituiti da *Girvanella* con la presenza di foraminiferi incrostanti. Alcuni livelli possono essere completamente costituiti da *Cladogirvanella cipitensis* (fig. 4.10).

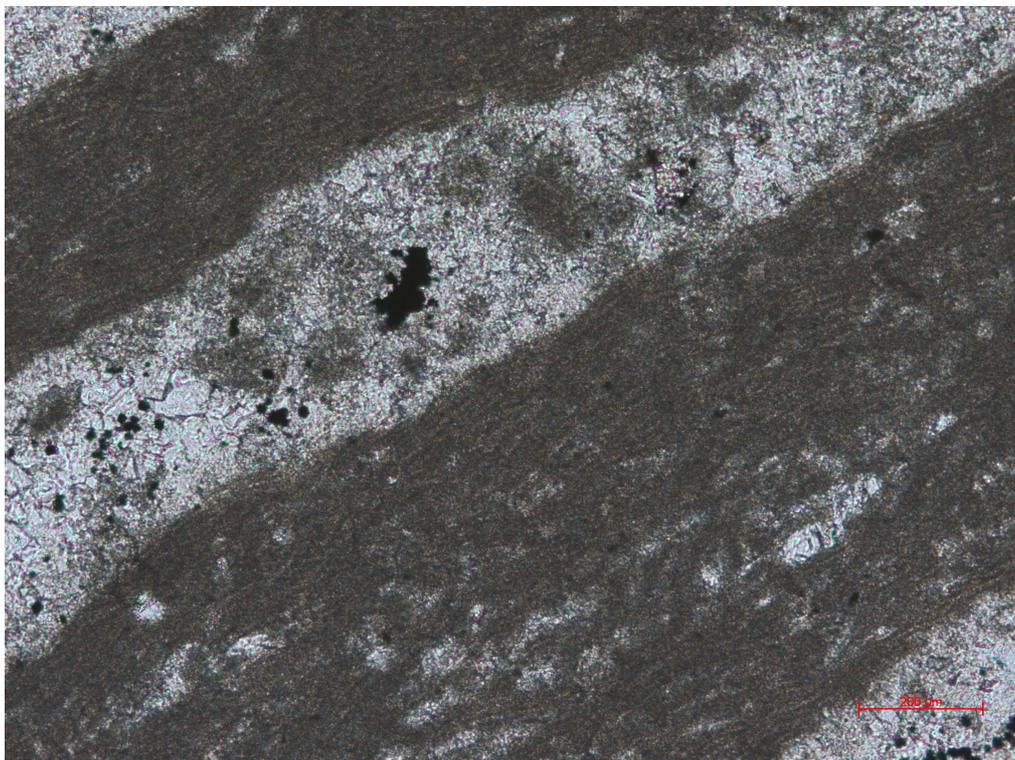


Fig. 4.10 – Microfotografia di un tallo di *Cladogirvanella cipitensis*. Sezione U2a-3.

4.3.3 - I microproblematici

Per organismi microproblematici si intendono dei fossili di dimensioni che variano dal micron al millimetro che possono essere riconosciuti in sezione sottile, ma non possono essere caratterizzati come appartenenti a categorie tassonomiche ben definite (Flügel, 2004). Diversi microproblematici mostrano morfologie distinte tali da consentire una catalogazione paratassonomica. Alcuni di questi fossili enigmatici sono stati potenzialmente assegnati alle alghe anche se questa attribuzione risulta ancora controversa. Questi organismi sono comunque importanti e soprattutto abbondanti nelle comunità di scogliera, in cui svolgono il ruolo predominante di incrostanti. Essi possono essere ritrovati frequentemente sulla superficie di contatto tra i biocostruttori oppure nelle cavità. I principali organismi ritrovati sono elencati di seguito: i *Tubiphytes* sp., la *Plexoramea cerebriformis*, il *Macrotubus babai*, la *Baccanella floriformis*.

4.3.4 - I Tubifiti.

Tra tutti i microproblematici presenti nei Cipit, i *Tubiphytes* sono quelli più facilmente identificabili. Questo genere presenta forme differenti che possono essere anche ramificate.

Tra le numerose specie il più discusso in letteratura è sicuramente il *Tubiphytes obscurus* Maslov, un organismo che svolge funzioni da incrostante e da biocostruttore. Esso venne originariamente descritto da Maslov nel 1956. La difficile attribuzione di questo organismo portò a vivaci discussioni nella letteratura scientifica. Newell et al. (1953) e Konishi (1959) lo hanno collocato tra gli idrozozi. Babcock (1974) ha escluso che i *Tubiphytes* potessero essere correlati con idrozozi e con alghe azzurre, introducendo una similitudine con il gruppo dei Porifera. Riding (1993) associò questi organismi ad un altro genere denominato *Shamovella*, propendendo l'analogia con il gruppo dei Porifera.

I tubifiti sono organismi tubulari che possono essere ritrovati in sezione trasversale con forme che vanno da circolari ad ovoidali (fig. 4.11). Essi possono variare in taglia da 0,5 mm a 2,5 mm di diametro e costituiscono strutture a catena fino ad 1 cm. In sezione trasversale si può notare che al centro della struttura ovoidale è presente un tubicino circolare del diametro di 25 - 200 micron, normalmente riempito di calcite.

Essi possono incrostare ed agire come costruttori, specialmente se legati insieme formano delle false ramificazioni costituendo così un vero e proprio framework primario.

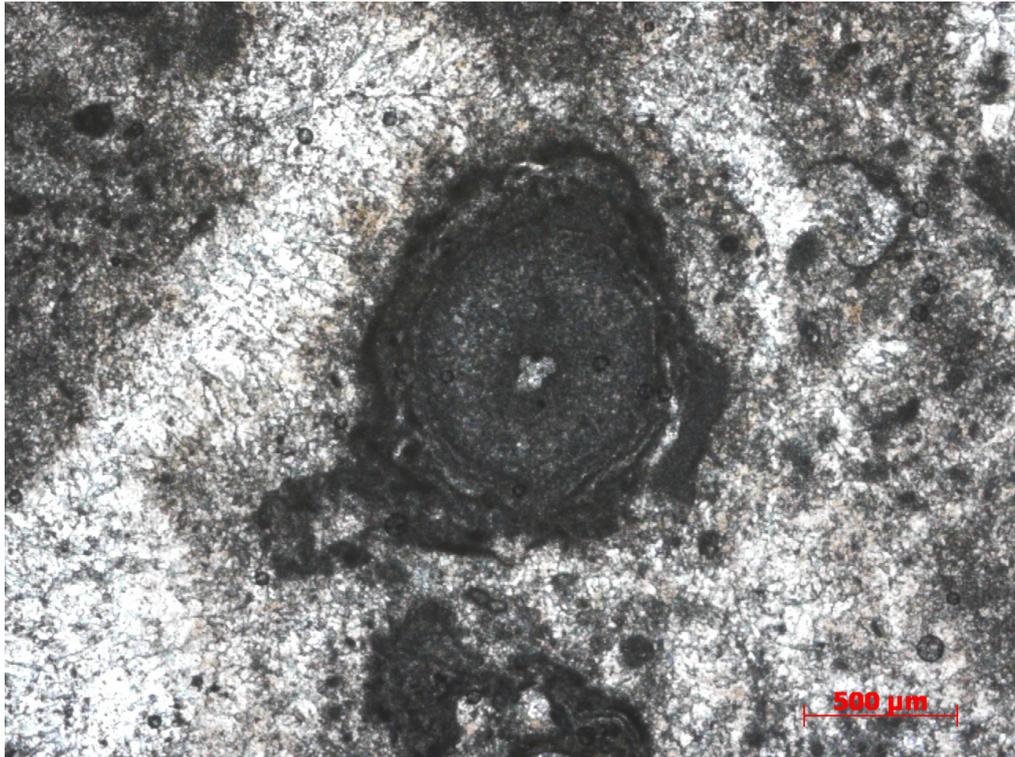


Fig. 4.11 – Microfotografia di un *Tubiphytes obscurus* in sezione trasversale. Sezione U3b-1.

4.3.5 - Altri microproblematici

Altri organismi microproblematici, presenti in quantità minori, comprendono forme come *Macrotubus babai*, *Plexoramea cerebriformis*, *Baccanella floriformis* e calcisferule (fig. 4.12). Tutti questi organismi agiscono come intrappolatori/leganti, contribuendo alla biocostruzione della piattaforma. A questi microproblematici sono stati attribuiti, da diversi autori, nomi differenti a seconda del periodo in cui sono stati trovati. Anche l'affinità biologica, mancando discendenti attuali, è messa in discussione.

La *Plexoramea cerebriformis* Mello (fig. 4.12a) si presenta come una complicata distribuzione di micrite filamentosa, a formare dei pattern di tipo dendritico.

Il *Macrotubus babai* Fois (fig. 4.12b) ha forma tubulare cava con pareti micrite, solitamente immerso in micrite peloidale.

La *Baccanella floriformis* Pantic (fig. 4.12c), di mineralogia aragonitica, è composta da diverse forme circolari costituite da finissimi aghetti di aragonite.

Le calcisferule (fig. 4.12d) sono delle semplici sferule riempite di calcite senza alcuna struttura interna.

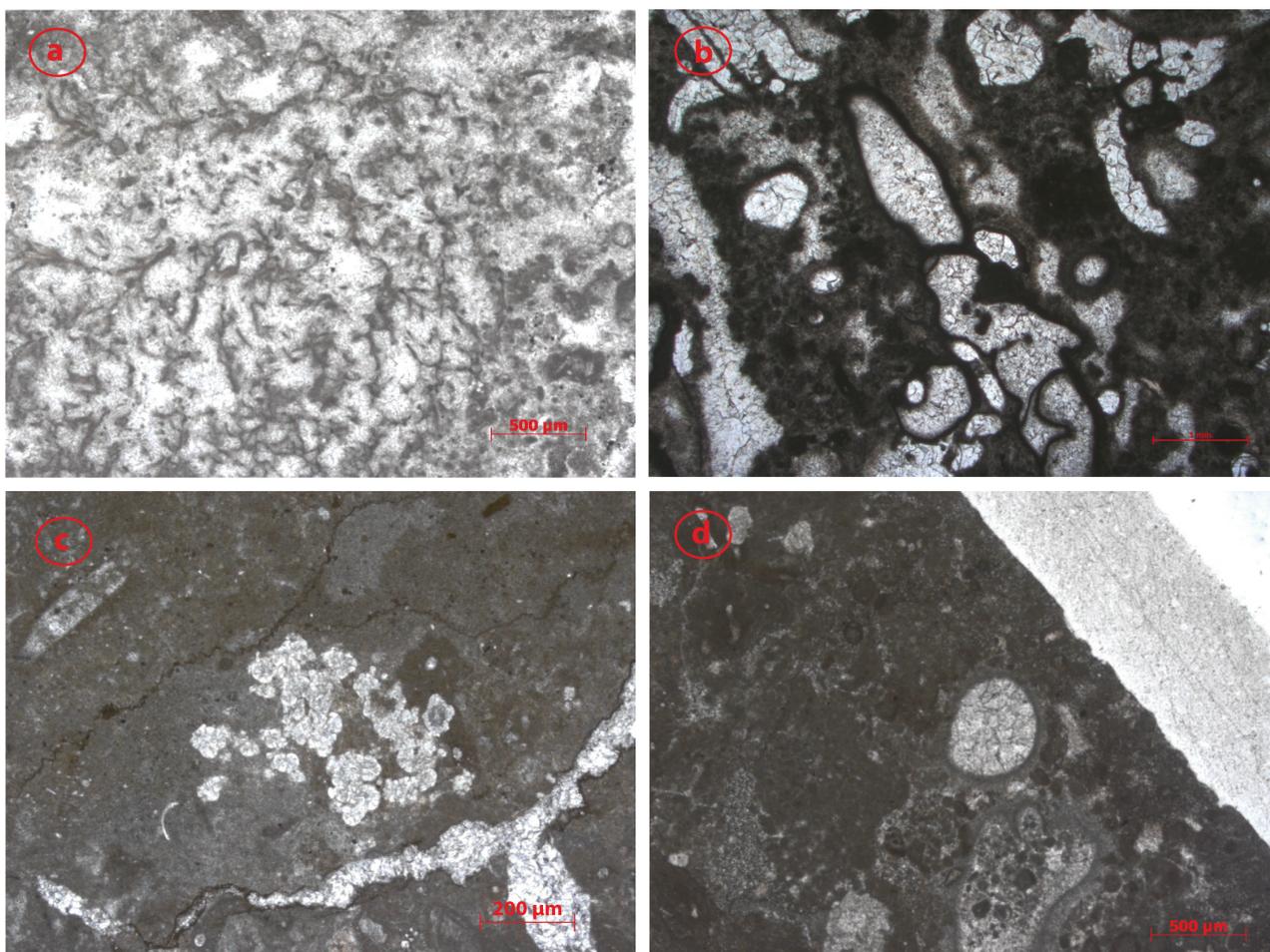


Fig. 4.12 – Microfotografie di alcuni organismi microproblematici presenti nelle sezioni studiate: a) *Plexoramea cerebriformis* Mello; b) *Macrotubus babai* Fois; c) *Bacchanella floriformis* Pantic; d) *calcisferule*.

4.3.6 - Le Alghe

Le alghe rosse, appartenenti al gruppo delle Parachaetes, si rinvencono sporadicamente nei blocchi carbonatici in esame. In sezione sottile sono composte da cellule poligonali dello spessore di circa 80 micron. In sezione verticale le cellule sono disposte in un pattern radiale e sono equamente spaziate. In molti casi svolgono il ruolo di incrostanti, esse si trovano in minor frequenza come bioclasti isolati nel sedimento (Fig. 4.13a, c).

Un'altra famiglia di alghe rosse identificate nelle sezioni sottili sono le Solenoporacee. Esse si presentano principalmente come bioclasti isolati spesso associate ad altri organismi incrostanti come tubifiti e ad una matrice micritica di tipo peloidale (Fig. 4.13b).

Le alghe verdi dasycladacee sono ben rappresentate nelle facies di acque poco profonde presenti nelle Dolomiti. Esse sono abbastanza comuni e in certe aree formano dei veri e propri grainstone. Nei *Cipit Boulders* sono piuttosto rare e sono presenti solo come frammenti preservati (Fig. 4.13d).

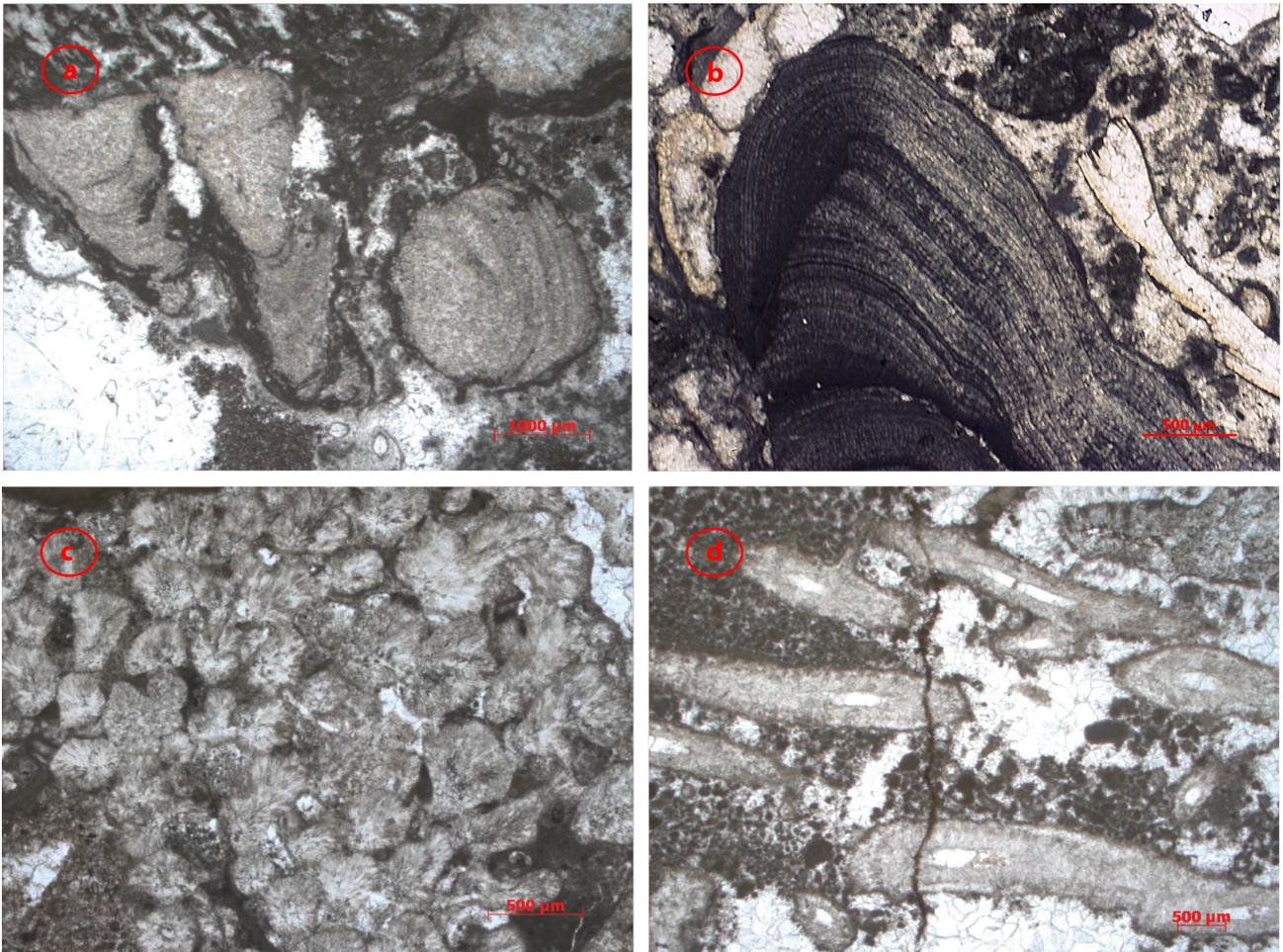


Fig. 4.13 – Microfotografie di alghe presenti nelle sezioni studiate: a) Rodofite; b) Soleporacea; c) Dendronella articolata; d) Dasycladacee.

4.3.7 - I Poriferi

Due ordini di demosponge sono presenti nei Cipit di Punta Grohmann, Inozoa e Sphinctozoa (Fig. 4.14a,b). La maggior parte degli esemplari appartengono agli sfinctozoi con la specie *Solenomia manon* che costituisce in alcuni campioni una associazione monospecifica (Fig. 4.14b). Le spugne appartenenti all'ordine dei Sphinctozoa presentano uno scheletro senza spicole, ben preservato con permanenza delle microstrutture. Alcuni esemplari sono rinvenuti in posizione di crescita ma la maggior parte presenta orientazioni variabili. Le spugne non hanno subito trasporto o processi erosivi/abrasivi. Fürsich & Wendt (1977) studiarono in maniera approfondita l'abbondanza relativa dei poriferi nei *patch reef* appartenenti alla sezione Alpe di Specie. Questi autori riportarono una notevole variabilità specifica per le associazioni a *patch reef* con presenza di numerosi esemplari appartenenti alle classi Hexactinellida e Demospongea. Quest'ultime si ritrovano principalmente come individui isolati che svolgono il ruolo di incrostanti, contribuendo

insieme ai coralli alla messa in posto di un vero framework. Di questa classe sono stati identificati diversi generi tra cui *Amblysiphonella* sp., *Cryptocoelia* Zitteli, *Uvanella irregularis*; *Atrochaetetes medius* e *Colospongia andrusovi* (fig. 4.14c,d,e).

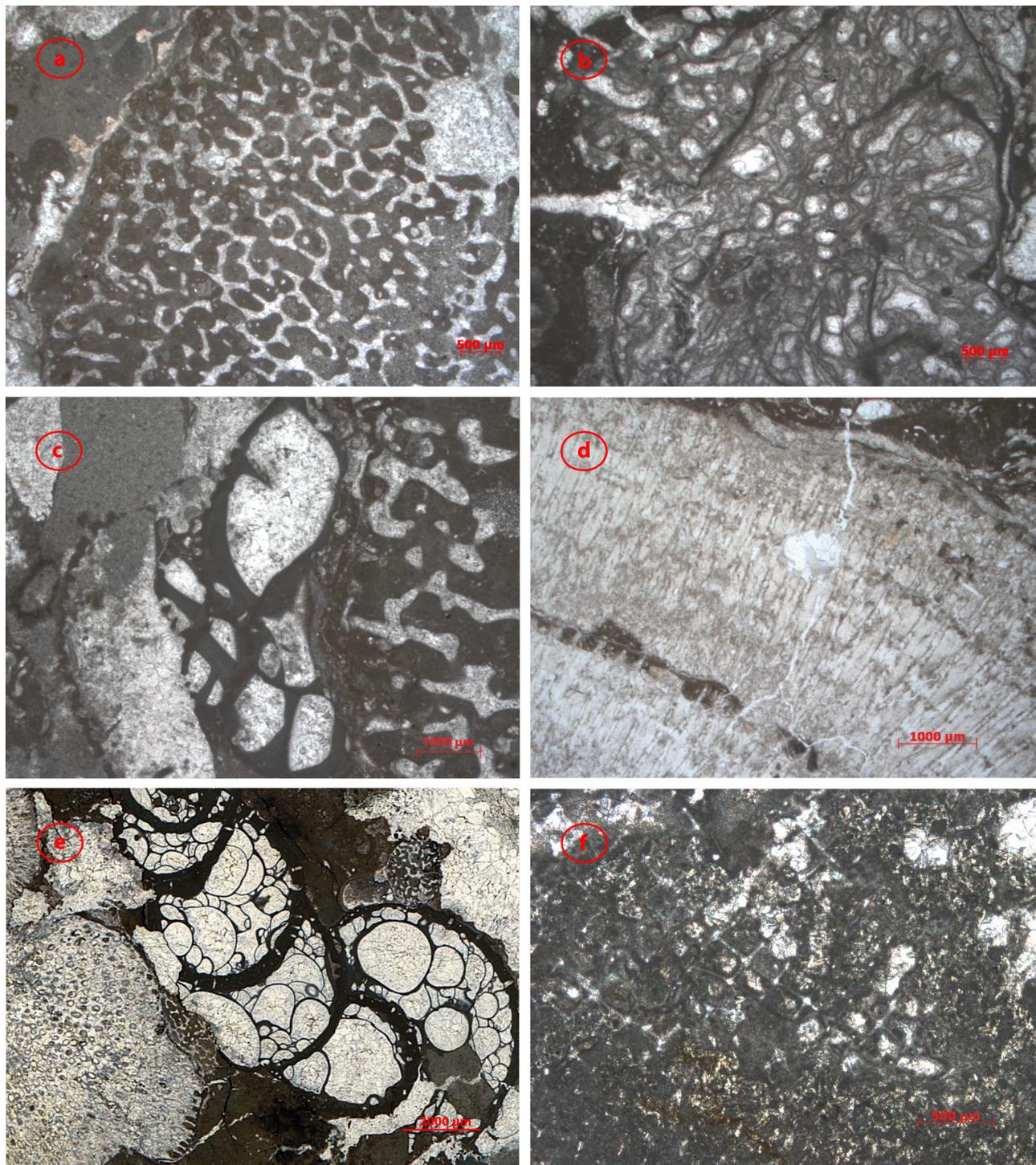


Fig. 4.14 – Microfotografie di poriferi presenti nelle sezioni studiate: a) *Cassianothalamia zardini*; b) *Solenolmia manon*; c) *Uvanella irregularis*; d) *Atrochaetetes medius*; e) *Colospongia andrusovi*; f) particolare delle spicole di una Hexactinellida.

4.3.8 - I Coralli

Nei livelli superiori della successione di Punta Grohmann, in particolare nei campioni provenienti dalla Formazione di San Cassiano, sono stati riportati in letteratura numerose specie di esacoralli che costituiscono un apporto importante per la biocostruzione. I più comuni sono ascrivibili ai gruppi Astrocoenida, Montlivaltida e Thamnasterida. Cuif (1965, 1974) riconobbe per primo alcuni organismi come appartenenti ai generi *Thecosmilia* e *Montlivaltia*. Questi coralli si rinvengono principalmente come tubulari, ramificati e con strutture digitate. I tubuli variano in diametro da pochi millimetri fino ad alcuni centimetri. Essi si rinvengono frequentemente in posizione di vita e svolgono ruoli da costruttori primari quando associati ad organismi incrostanti come alghe rosse. Successivamente altri autori (Fürsich & Wendt, 1977; Russo et al., 1991; 1997) hanno provveduto ad una estensiva catalogazione di questi metazoi riconoscendone numerosi generi.

In Alpe di Specie la diversità della fauna a metazoi aumenta considerevolmente comprendendo specie come *Retiophyllia* sp. e *Margarosmilia* sp. questi bioclasti insieme al gruppo dei poriferi, degli stromatoporoidi e dei briozoi costituiscono il framework primario delle prime scogliere moderne (fig. 4.15).

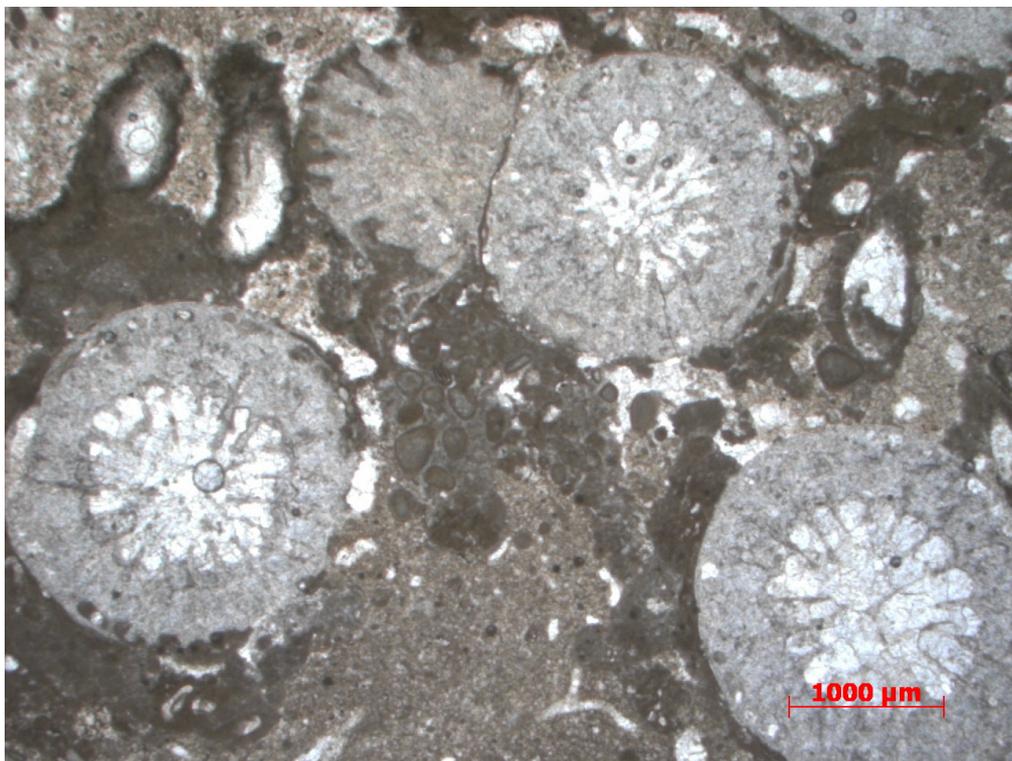


Fig. 4.15 – Microfotografia di esacoralli del genere *Retiophyllia* in sezione trasversale. Sezione S2b-1.

4.3.9 - Altri bioclasti

Nelle sezioni sono presenti in misura minoritaria altri bioclasti appartenenti a diversi gruppi, come riportato da Fürsich & Wendt (1977), come gasteropodi, bivalvi, scafopodi, echinodermi e brachiopodi. Tra le specie più comuni si possono ricordare: *Palaeonucula strigilata* (Goldfuss), *Prosoleptus lineatus* (Goldfuss), *Palaeoneilo elliptica* (Goldfuss) (Bivalvi); *Dentalium decoratum* Münster, *Dentalium undulatum* Münster (Scafopodi); *Rhaphistomella radians* Wissmann, *Polygyrina lommeli* (Münster) (Gasteropodi); *Cidaris brauni* Desor, *Cidaris waechteri* Wissmann, *Encrinus cassianus* Laube, *Encrinus granulatus* (Münster) (Echinodermi); *Spirigera* sp., *Rhynchonella* sp., *Terebratula neglecta* Bittner (Brachiopodi.)

4.3.10 - Gli ambienti diagenetici

I cementi costituiscono il 25-30% della roccia. Sono presenti sia cementi marini primari (originariamente rappresentati da aragonite botrioidale e da calcite alto-magnesiaca fibrosa), sia calcite spatica che riempie le cavità di tipo *stromatactis*.

I cementi marini primari si presentano come botrioidi calcitici (con relitti di aragonite) o come calcite fibrosa isopaca a basso contenuto di Mg (con inclusioni di microdolomite) (fig. 4.16a, b). La presenza di calcite magnesiaca è deducibile dai dati tessiturali, dal residuo contenuto di $MgCO_3$ (2 mol.%) e dalle inclusioni di microdolomite (fig. 4.16e). Questo cemento appare in luce trasmessa torbido e di colore piuttosto scuro. L'osservazione del cemento in epifluorescenza suggerisce la presenza di relitti di materia organica, che verosimilmente indussero la precipitazione del cemento stesso.

Le evidenze petrografiche, l'analogia con gli attuali botrioidi aragonitici marini, i relitti di cristalliti aragonitici e soprattutto i livelli di Sr fino a 5000 ppm, testimoniano inequivocabilmente che il precursore della calcite botrioidale doveva essere aragonitico (Scherer, 1977; Russo et al., 1991; 1997). Sono stati osservati anche cementi isopaci a "forma di lama" con tenori di $MgCO_3$ dell'ordine di 5-6 moli %, che sono stati interpretati come cementi primari marini lievemente diagenizzati.

Il seppellimento profondo è ampiamente documentato da calcite spatica ferrosa, che regolarmente riempie le cavità, e dalla meno comune dolomite ferrosa. Le cavità tipo *stromatactis* sono relativamente frequenti e sono regolarmente rivestite da cemento isopaco fibroso e occluse da calcite spatica (fig. 4.16c).

Infine sono presenti alcune stiloliti, dovute a fenomeni di pressione dissoluzione (fig. 4.16e).

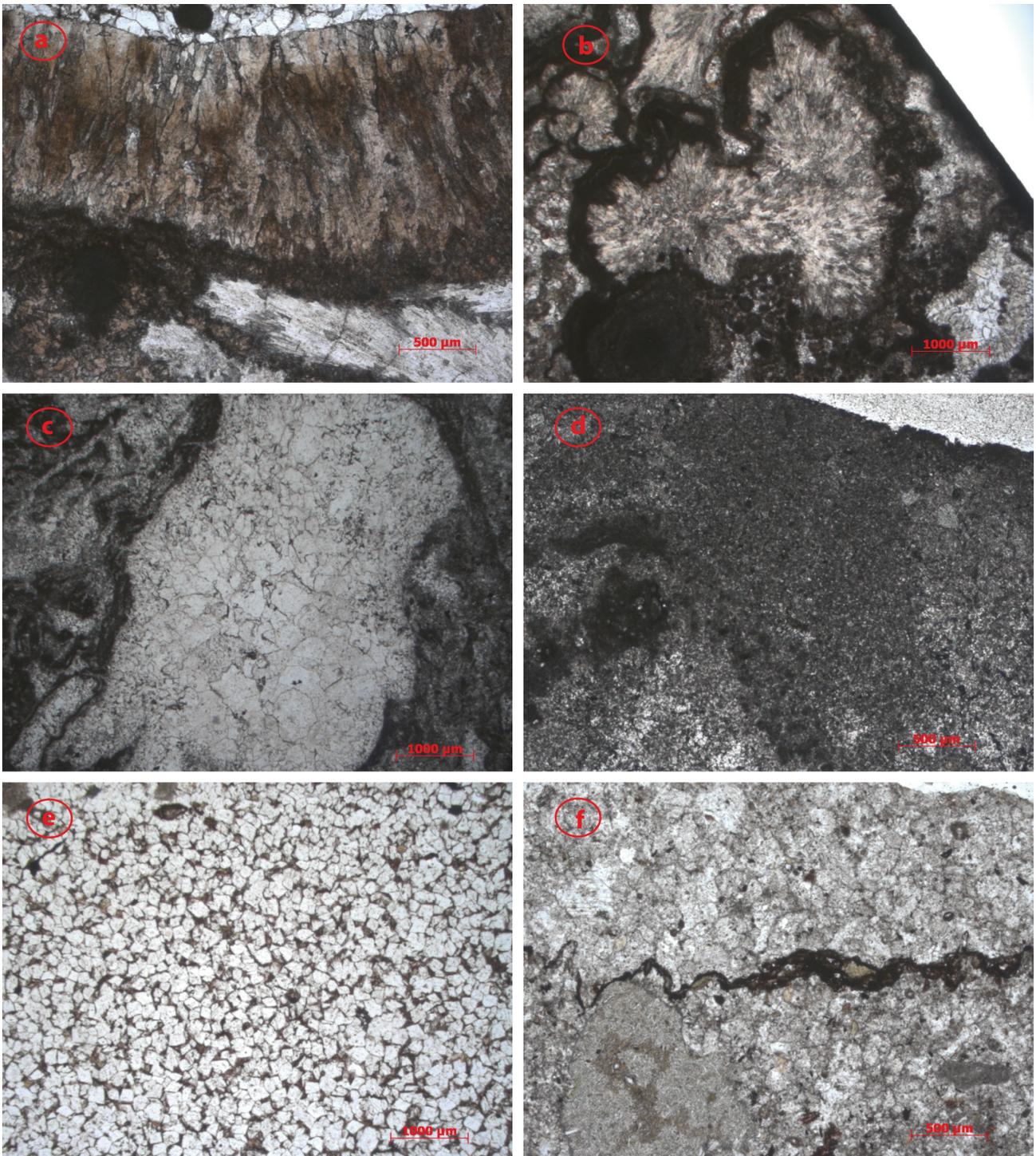


Fig. 4.16 – Microfotografie di ambienti diagenetici presenti nei campioni studiati: a) cemento primario isopaco; b) cemento botroidale; c) cemento tardivo di riempimento cavità; d) ; e) microcristalli di dolomite; f) stiloliti.

4.4 - LA CARATTERIZZAZIONE QUANTITATIVA DELLE COMPONENTI DI PUNTA GROHMANN E DI ALPE DI SPECIE.

Le medie generali relative alle componenti carbonatiche delle due successioni Punta Grohmann e Alpe di Specie sono state calcolate mediante conteggio a punti effettuato su 80 sezioni. Nelle figure 4.17 e 4.18 vengono riportate le percentuali medie delle componenti principali.

I carbonati di punta Grohmann sono più ricchi nella componente microbialitica con valori del 42% contro il 24% dei campioni del Carnico superiore. Tale dato rafforza l'elemento riguardante le dimensioni della componente bioclastica, rilevabile tra i carbonati depositati nelle due successioni. Esso riflette la maggiore quantità di metazoi in Alpe di Specie (36%), il triplo rispetto a Punta Grohmann (12%). Questo dato è compatibile con una competizione tra la componente microbialitica e quella scheletrica nell'occupazione delle stesse nicchie ecologiche. Ciò è di grande rilievo perché documenta una netta evoluzione deposizionale tra sedimenti carbonatici più o meno incoerenti di Punta Grohmann rispetto ai carbonati di Alpe di Specie che appaiono come piccole biocostruzioni (*patch reef*) tipiche di tali associazioni.

La componente relativa ai cementi indica la presenza di fenomeni diagenetici di maggiore entità nella successione Punta Grohmann (21%) rispetto ad Alpe di Specie (13%). La presenza di microsparite, specialmente nei campioni di Punta Grohmann conferma il dato diagenetico.

La presenza di micrite di tipo detritico aumenta verso l'alto della successione, passando dal 9% nei campioni ladinico-carnici fino al 17% nei campioni del Carnico superiore. Questa differenza può essere spiegata con un maggior numero di cavità, solitamente presenti nei framework e che vengono riempite da micrite e da sedimento silicoclastico.

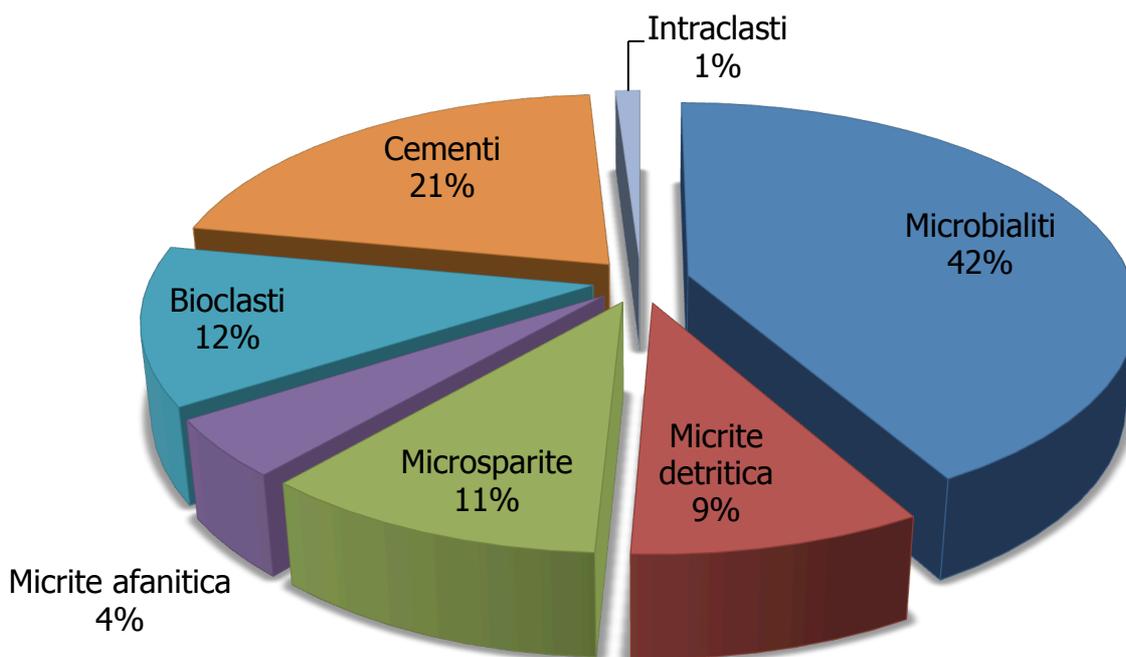


Fig. 4.17 – Grafico a torta con le percentuali medie delle componenti presenti nelle sezioni sottili di Punta Grohmann.

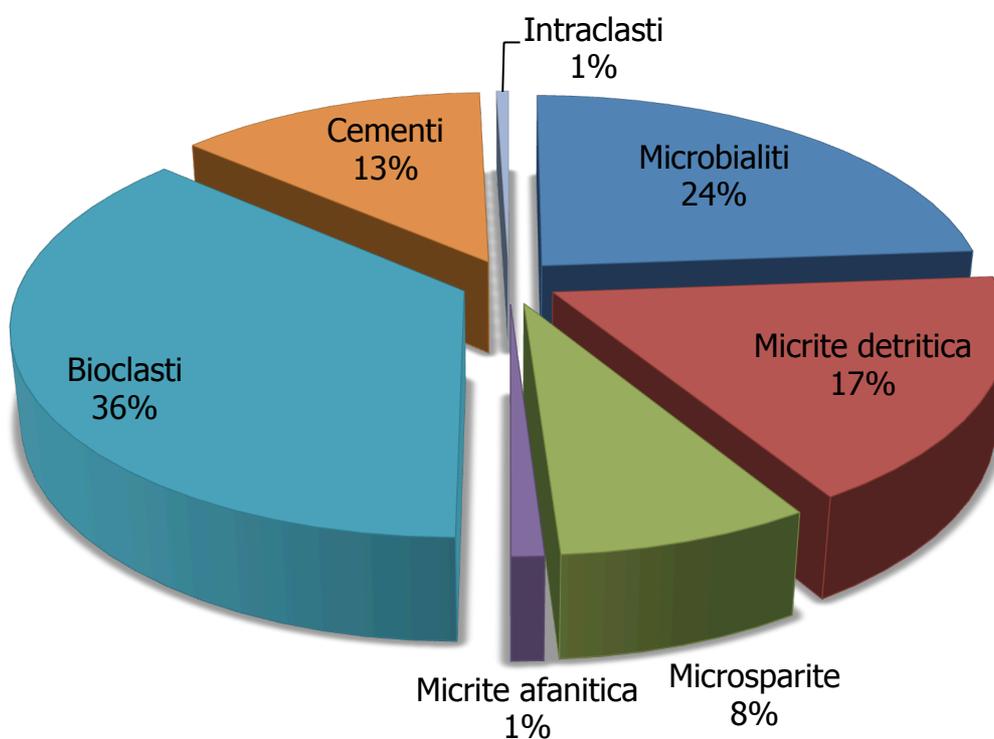


Fig. 4.18 – Grafico a torta con le percentuali medie delle componenti presenti nelle sezioni sottili di Alpe di Specie.

4.5 - OSSERVAZIONI NANOMORFOLOGICHE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE E ANALISI EDX

I campioni di maggiore interesse dal punto di vista della carbonatogenesi microbica sono stati analizzati mediante un microscopio elettronico a scansione FEI-Philips ESEM-FEG Quanta 200F interfacciato ad una microsonda a dispersione di energia EDAX Genesis 4000. Tale tecnica ha permesso di mettere in evidenza le micro e nanomorfologie e la distribuzione degli elementi maggiori e minori. L'analisi integrata dei dati morfologici e composizionali rappresenta uno strumento fondamentale per la caratterizzazione dei processi di biomineralizzazione indotta da comunità batteriche.

Le superfici dei campioni analizzati sono state lucidate con polvere di diamante a granulometria decrescente fino a 0,4 μm . Per evidenziare le micro e nanomorfologie i preparati sono stati attaccati con una soluzione di Titriplex III (EDTA) con concentrazione al 0,2% per sessanta minuti e infine metallizzate con un film di carbonio (circa 200 Å). Le condizioni di lavoro per le osservazioni al SEM e le analisi EDX sono le seguenti: 20 KeV, gun current 3 nA, working distance 10 mm e angolo di take off 32.01° . Le percentuali quantitative degli elementi sono state calcolate mediante correzione ZAF e sono espresse in peso (Wt%).

Per maggiore chiarezza l'ubicazione delle analisi è indicata sulle foto acquisite al microscopio ottico che corrispondono alle aree caratterizzate al SEM.

4.5.1 - Osservazioni sulle micriti di Punta Grohmann

Il campione U1b è classificabile come Bindstone microbialitico. Sono riconoscibili cementi botroidali, isopaci e a drusa. Esso presenta differenti tessiture delle micriti da finemente laminate, di tipo stromatolico, a peloidali di tipo trombolitico. Tre aree sono state analizzate per rilevarne la composizione.

Area 1

Nella prima area sono state effettuate tre analisi EDX (fig. 4.19), la prima analisi sulla micrite con lamine stromatolitiche, la seconda sul cemento botroidale ed infine su quello sparitico.

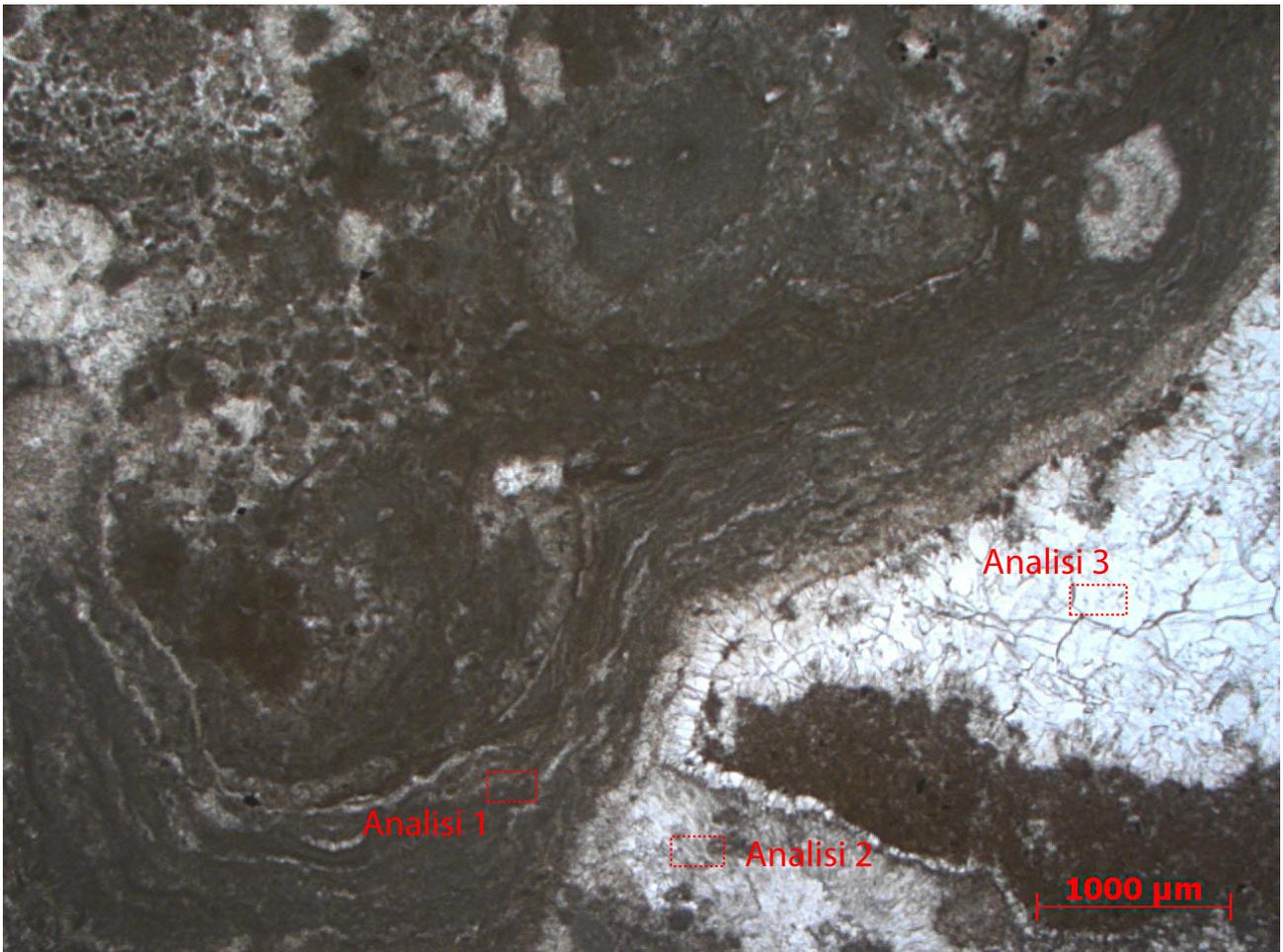


Fig. 4.19 – Microfotografia delle laminazioni e dei cementi. In rosso sono indicate le zone analizzate. Area 1 del campione U1b.

L'analisi 1 sulla micrite laminata rivela una calcite magnesiaca ($Mg \sim 6\%$); l'analisi 2 effettuata su un cemento botroidale rileva una composizione calcitica con presenza di ferro ($2,5\%$) e una piccola quantità di zolfo. L'analisi 3 effettuata sul cemento sparitico evidenzia calcite ferrosa ($Fe \sim 3,5\%$) che ne indica una genesi in ambiente diagenetico di seppellimento profondo.

Area 2

In questa area (fig. 4.20) si osserva un organismo microscheletrico attribuibile a *Tubiphytes obscurus* in sezione trasversale.

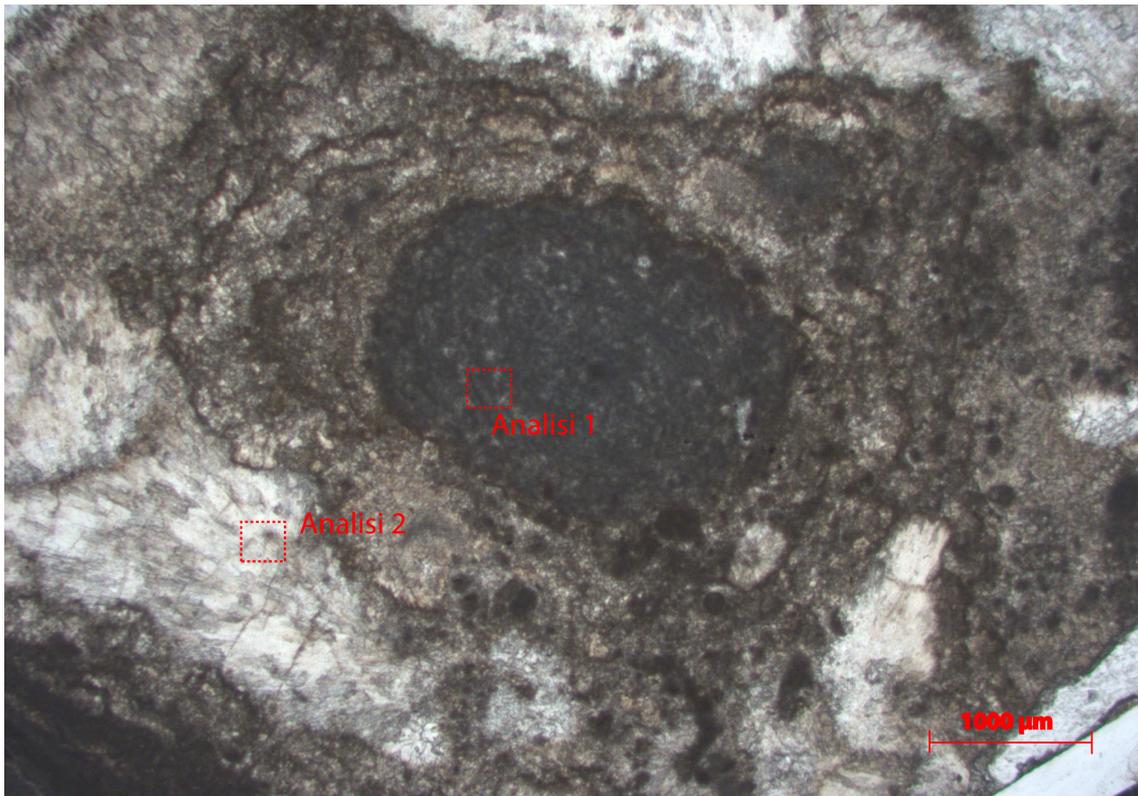


Fig. 4.20 – Microfotografia di un Tubiphytes in sezione trasversale. Si notano ai bordi del microorganismo alcuni cementi botroidali. In rosso sono indicate le zone in cui sono state effettuate le microanalisi. Area 2 del campione U1b.

L'analisi 1 è stata effettuata nella parte centrale del microorganismo e rileva la seguente composizione: Ca (92%), Mg (3,9%), Al (1,4%), Si (1,4%) e Fe (1,3%). La presenza di elementi silicoclastici può essere interpretata dal fatto che l'organismo, oltre a indurre la precipitazione di automicrite, intrappolasse piccoli grani silicoclastici in sostanze mucillaginose extracellulari. L'analisi 2 eseguita sui cementi botroidali rivela una composizione calcitica basso magnesiacca (Ca 96% e Mg~4%) e tracce di zolfo (0,2%). Lo zolfo potrebbe essere correlato a tracce di materia organica (fig. 4.21).

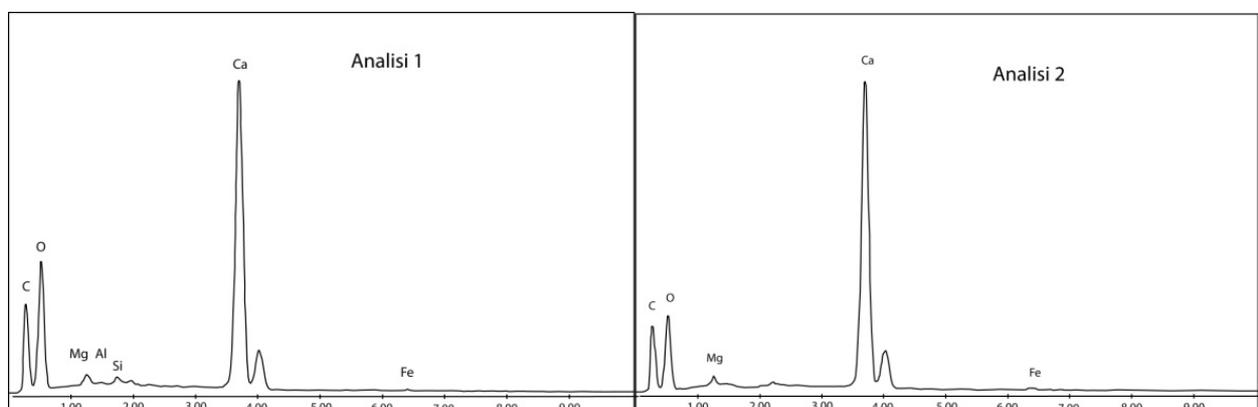


Fig. 4.21 - Spettro ottenuto dalle analisi EDX dell'area 2 del campione U1b.

Area 3

Si osserva una tessitura peloidale che mostra una organizzazione in lamine che sembrano gradate (fig. 4.22).

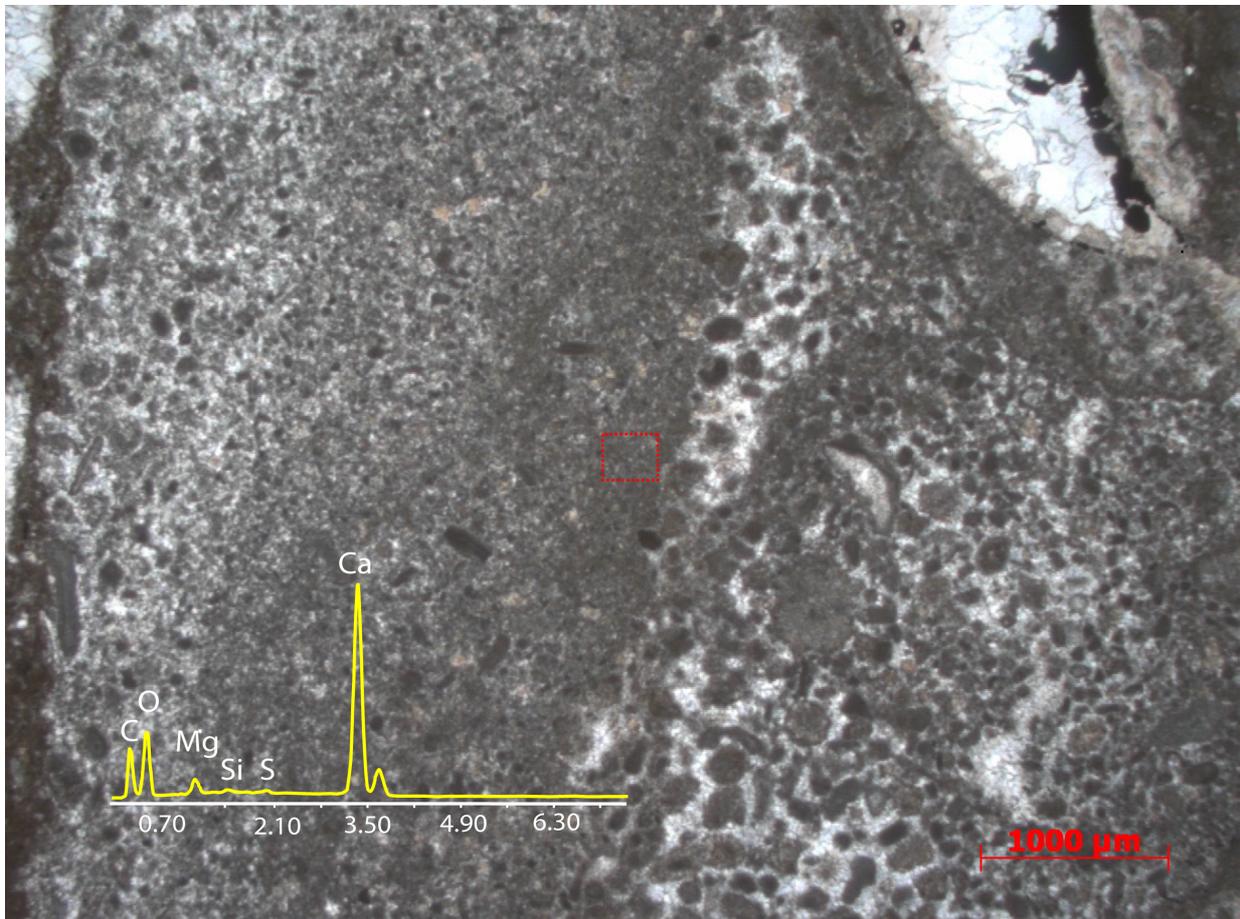


Fig. 4.22 - Analisi di un'area peloidale del campione in esame con evidenziato l'analisi EDX. In rosso è stata indicata la zona analizzata. Area 3 del campione U1b.

Le due analisi areali effettuate su lamine in diverse aree hanno rilevato una calcite magnesiaca (Mg 6%).

Nella Sezione U4, classificata come Bindstone microbialitico, è stata analizzata un'area in cui (fig. 4.23) si può osservare la presenza di cianobatteri, precisamente di un tallo di *Cladogirvanella* sp. tagliato trasversalmente alla direzione di crescita. In quest'area si è messo in evidenza le differenze tra l'automicrite presente negli organismi scheletrici e i cementi sparitici attraverso le microstrutture osservate e l'analisi composizionale.

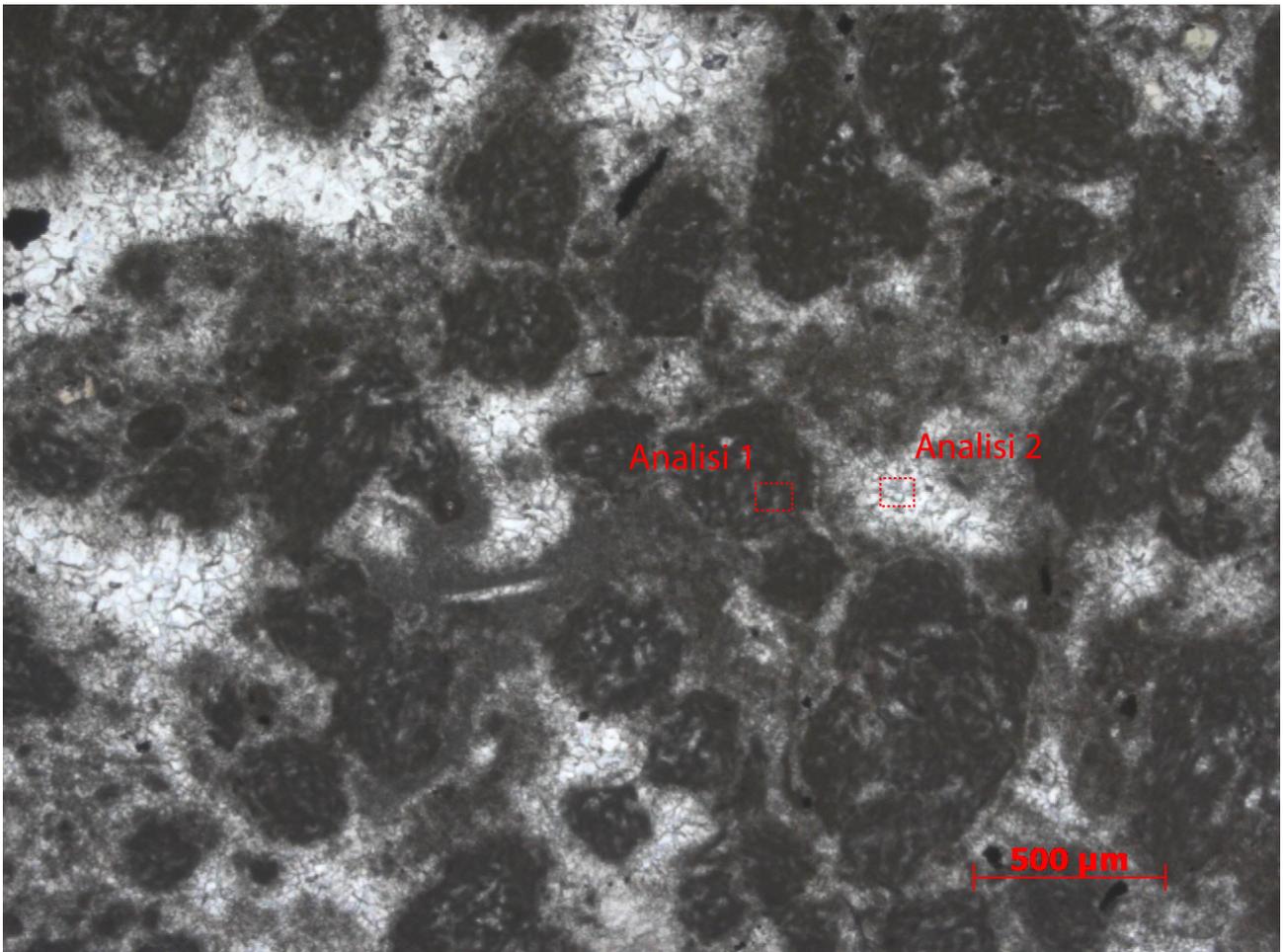


Fig. 4.23 - Microfotografia di *Cladogirvanella cipitensis* in sezione trasversale. In evidenza le zone analizzate al SEM. Area 1 del campione U4.

Le osservazioni morfologiche in elettroni secondari mostrano una tessitura micritica peloidale con variazioni nelle dimensioni dei cristalli. Le zone con cristalli più piccoli (da 1 a 5 micron) corrispondono alle automicriti direttamente associate ai talli di *Cladogirvanella* sp. Le aree con cristalli di dimensioni maggiori (da 6 a 15 micron) corrispondono a microspariti.

Le micriti sono formate da una calcite basso magnesiacca ($Mg \sim 1\%$), mentre le microspariti presentano una mineralogia di calcite ferrosa attribuibile a processi di scambio ionico tra il cemento tardivo arricchito in ioni ferro e la micrite ricristallizzata (fig. 4.24).

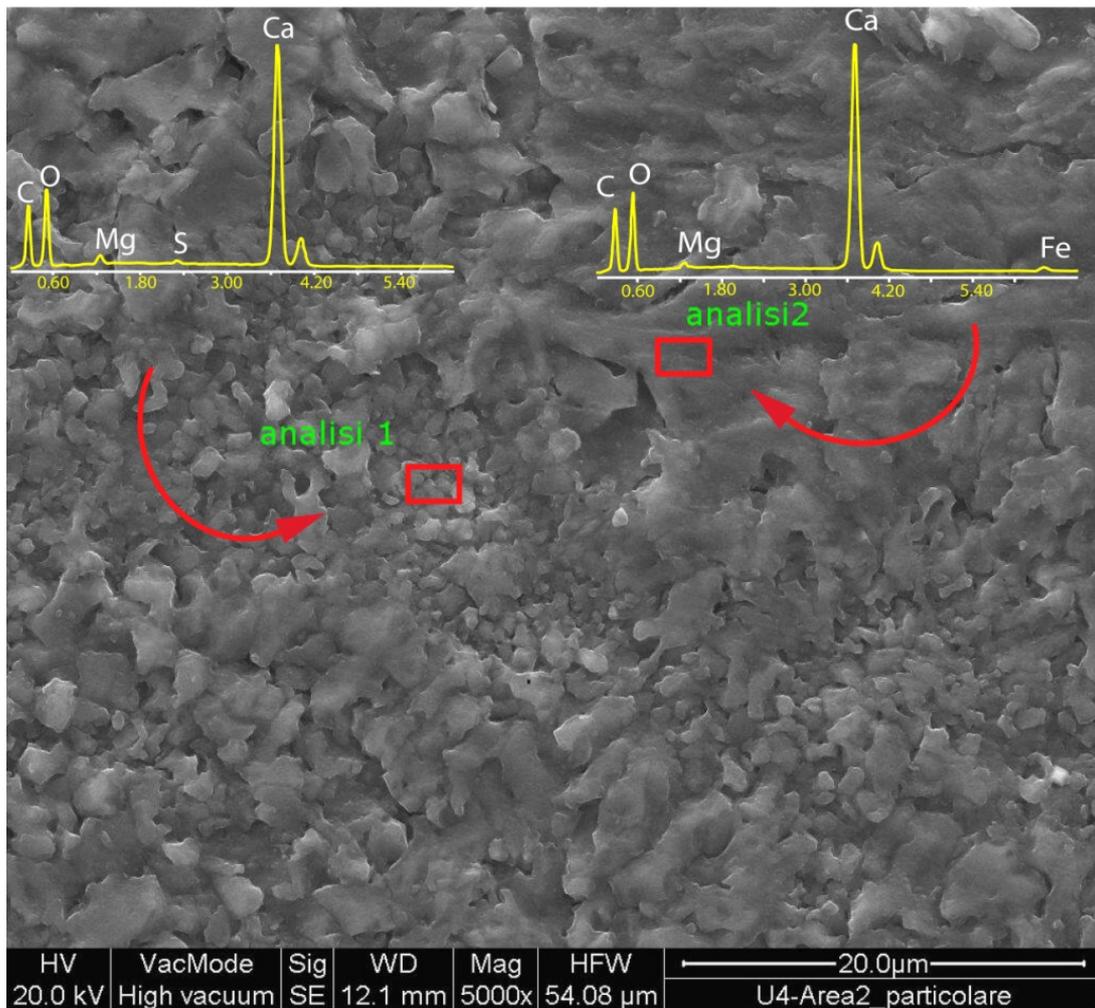


Fig. 4.24 - Immagine in elettroni secondari con le analisi EDX effettuate. È evidente la differenza di taglia tra cristalli di automicrite (pochi micron) e di microsparite.

4.5.2 - Osservazioni sulle micriti di Alpe di Specie

Il campione S/L, piuttosto eterogeneo, è classificabile come un boundstone, caratterizzato dalla presenza in alcune aree da microbialiti peloidali. All'interno delle microbialiti sono state individuate micromorfologie filamentose del diametro di circa 10 micron e dalla lunghezza variabile di alcune decine di micron. Queste morfologie possono essere interpretate come filamenti di batteri e/o cianobatteri (fig. 4.25).

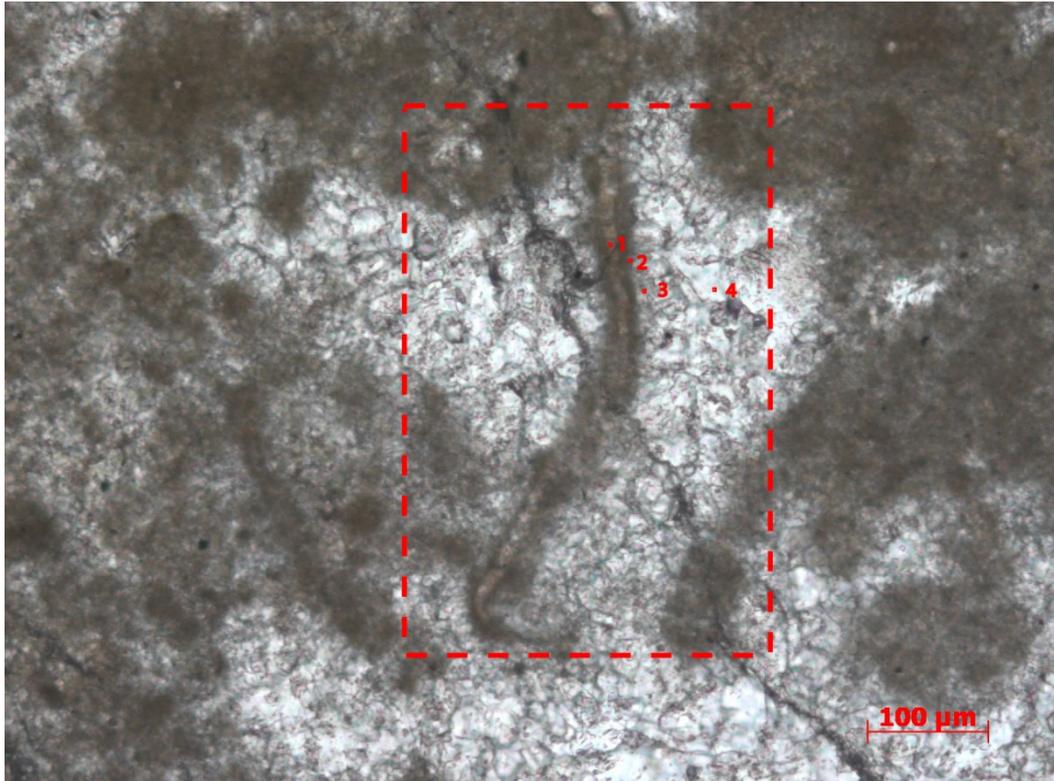


Fig. 4.25 – Microfotografia di una morfologia filamentosa presente nei campioni studiati. In rosso i punti in cui sono state effettuate le analisi EDX. Area 1 del campione S/L.

Le osservazioni al SEM hanno messo in evidenza che i peloidi sono costituiti da microcristalli di dimensione variabile da 1 a 10 micron. Le micro e nanomorfologie filamentose presentano pareti di dimensioni di circa 5 micron formate da piccoli cristalli dell'ordine di cento nanometri. Cementi primari isopaci con cristalli di dimensione circa 5 micron orlano i filamenti mentre cristalli di dimensioni maggiori (alcune decine di micron) occupano lo spazio tra i filamenti (fig. 4.26). I risultati delle analisi EDX (tabella 4.1) hanno permesso il riconoscimento dell'area interna del filamento (costituita da una calcite con presenza di Sr) e della parete micritica che presenta una certa percentuale di elementi silicoclastici. Questa parete era molto probabilmente rivestita da sostanze extrapolimeriche che inglobavano il detrito sedimentario presente nell'ambiente deposizionale.

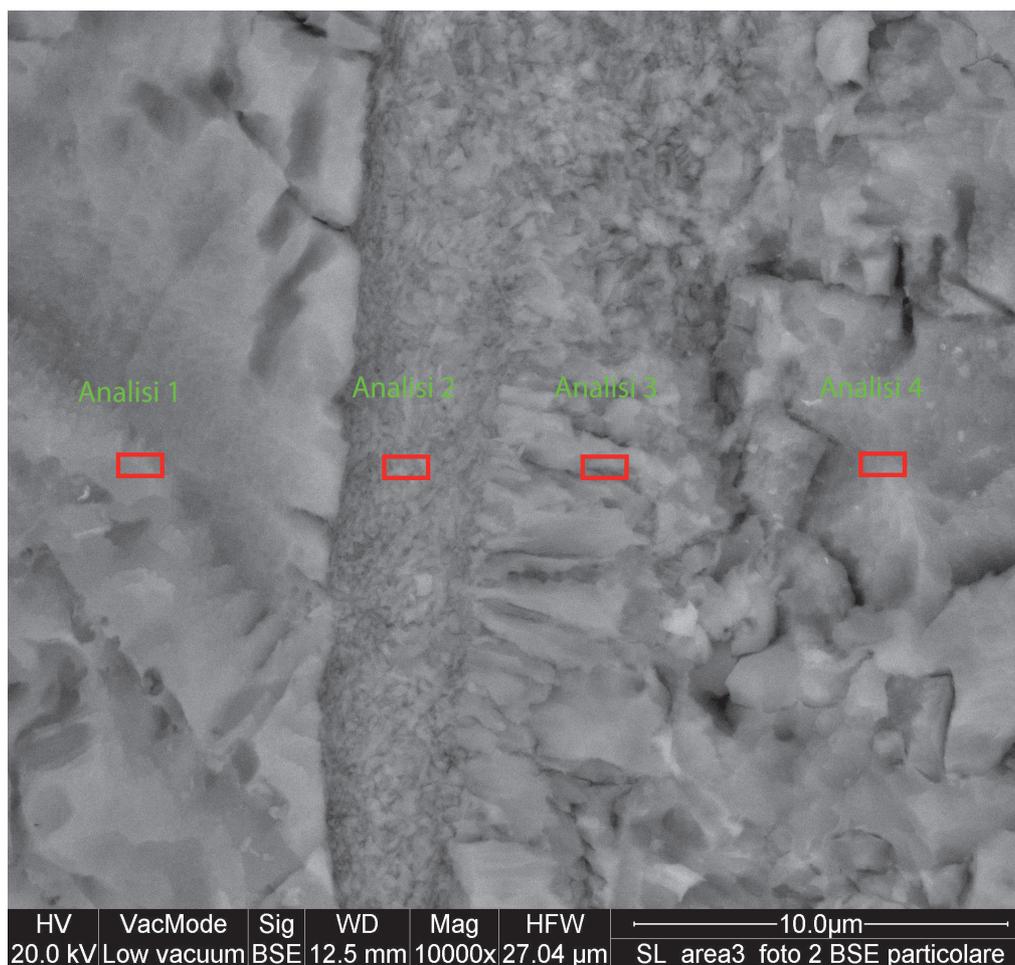


Fig. 4.26 – Immagine al SEM in cui si può osservare la differenza di taglia dei cristalli micritici. In rosso sono indicate le aree in cui sono state effettuate le analisi.

	Ca (Wt%)	Mg (Wt%)	S (Wt%)	Sr (Wt%)	Si (Wt%)	Fe (Wt%)
Analisi 1 (area interna al filamento)	89,50	7,55	1,08	0,87	1,00	-
Analisi 2 (parete micritica)	91,43	6,71	0,79	-	1,07	-
Analisi 3 (cementi primari)	89,98	7,40	0,84	0,77	1,01	-
Analisi 4 (cementi sparitici)	91,64	3,17	-	-	-	5,19

Tabella 4.1 - Risultati delle analisi EDX e effettuate lungo una linea trasversale che passa per il filamento. I dati sono elaborati con la correzione ZAF ed espressi come percentuale in peso.

Il campione S1 è classificabile come un boundstone microbialitico (fig. 4.27).

Sono stata effettuate analisi su micrite detritica, automicrite e cementi in due aree differenti. Le analisi effettuate nella prima area (Area 1) hanno confermato la presenza di automicrite, che spesso incrosta grani scheletrici, differenziandola dalla micrite di origine detritica presente in alcune cavità. La seconda area investigata include una piccola zona fortemente laminata ed epifluorescente.

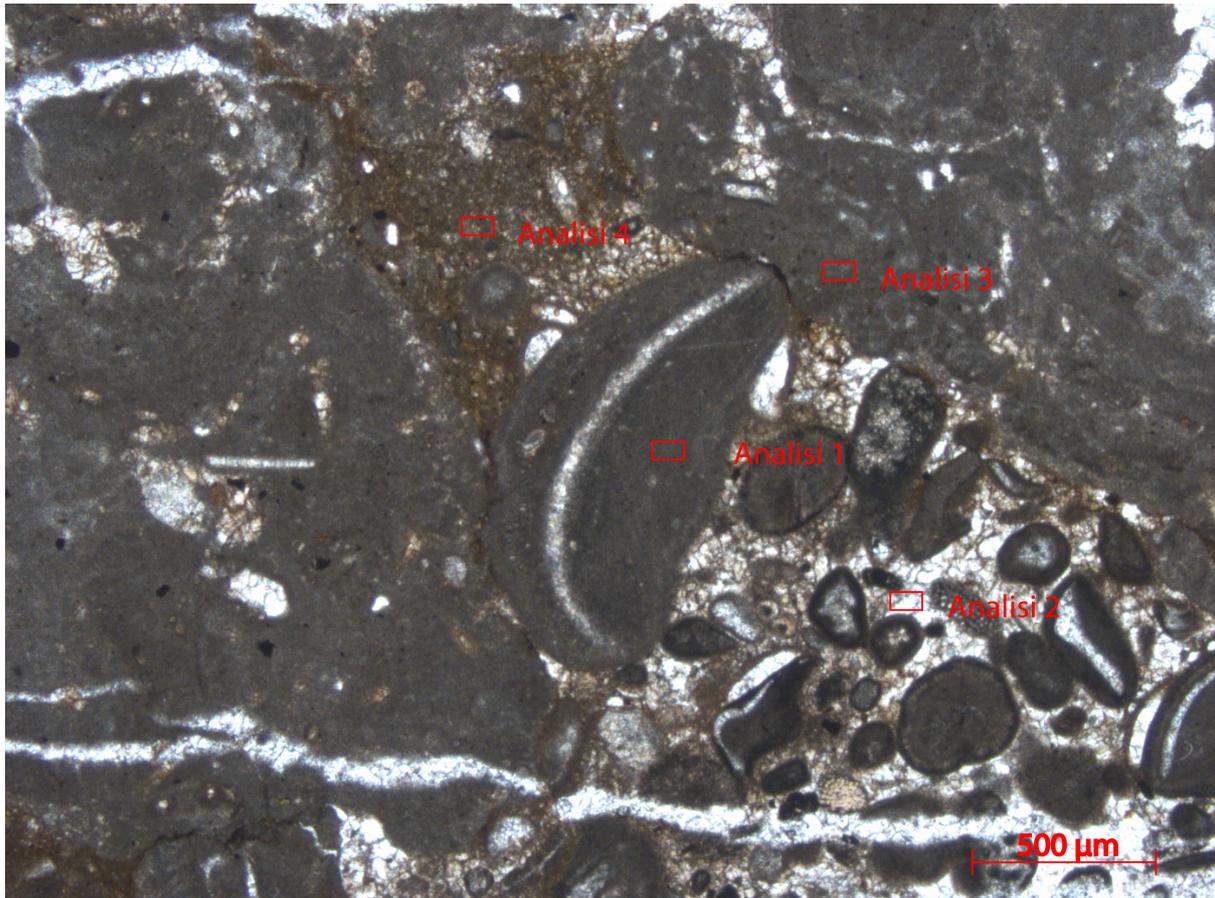


Fig. 4.27 - Area 1 del campione S1. Ben riconoscibile una grossa cavità riempita da bioclasti rivestiti da automicrite. Sono presenti aree con automicriti e micriti detritiche, quest'ultime presentano un colore rossastro. In rosso sono indicate le zone in cui sono state effettuate le microanalisi.

Area1

L'analisi 1, effettuata sulla micrite che involupa un bivalve, ha mostrato una calcite magnesiaca con presenza di piccole quantità di zolfo (Mg 5,5 Wt%; S 1,5 wt%). Questi dati confermano la natura microbialitica già ipotizzata per la micromorfologia e per l'alta fluorescenza osservata al microscopio ottico.

L'analisi 2, su cementi secondari, ha rivelato la presenza di calcite con una discreta quantità di ioni ferro Fe (6,15%) e lievi tracce di Mg (0,20 Wt%). L'abbondanza di Fe indica per questi cementi una genesi in ambiente di seppellimento profondo.

L'analisi 3, effettuata su una micrite peloidale con i limitati spazi intergranulari riempiti da cemento, ha messo in evidenza una calcite basso magnesiacca (Mg 2,6 Wt%) con la presenza di ioni zolfo ($\sim 0,6$ Wt%) e ferro ($\sim 2,7$ Wt%). La presenza di zolfo conferma l'esistenza di resti di materia organica già indicata dall'alta fluorescenza della zona. La discreta quantità di ioni ferro è attribuibile al cemento tardivo intergranulare.

L'analisi 4 è stata effettuata su una micrite rossastra ricca piuttosto omogenea; i risultati delle analisi, Si (17,47 Wt%), Al (4,69 Wt%), K (1,19 Wt%) e Fe (4,47 Wt%), mostrano un notevole contenuto in elementi silicoclastici confermando la natura detritica di questo sedimento carbonatico.

Area 2

Nella seconda area studiata (fig. 4.28) sono presenti laminazioni microbialitiche all'interno di cavità ad alta epifluorescenza. Lo scopo delle osservazioni era quello di indagare la micro e nanostruttura delle laminazioni e la loro composizione geochimica.

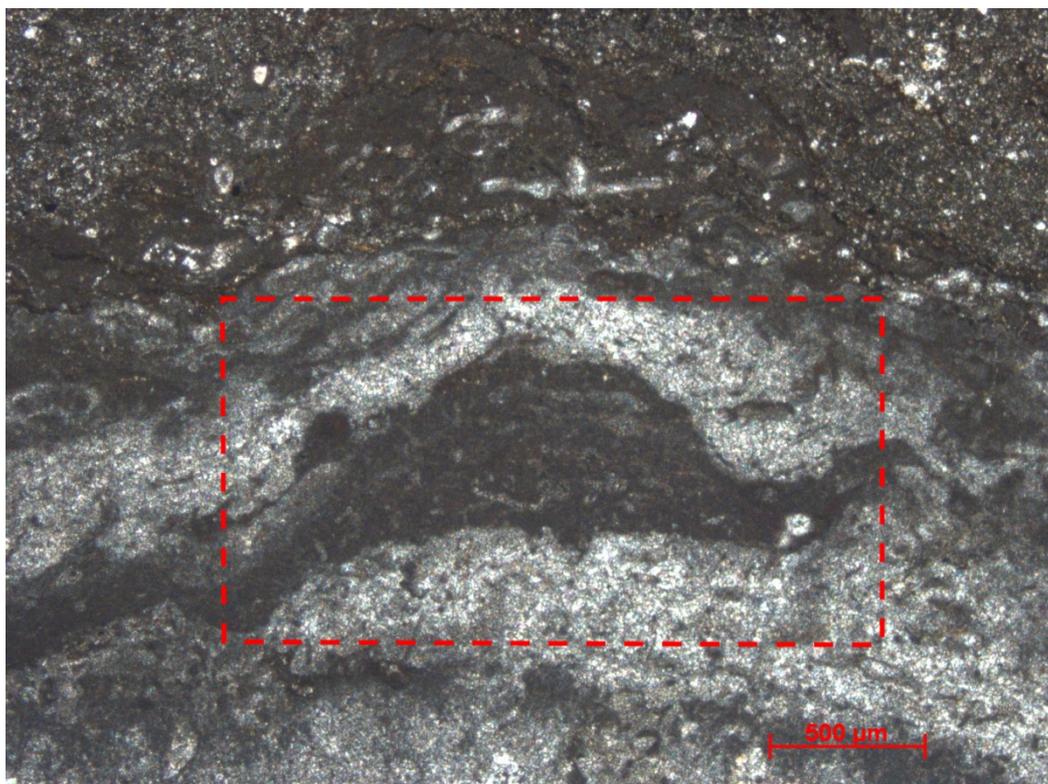


Fig. 4.28 - Cavità con microbialiti filamentose orlata da cementi e laminazioni micritiche con tessitura stromatolitica. L'area studiata al SEM/EDS è evidenziata dal quadrato di colore rosso.

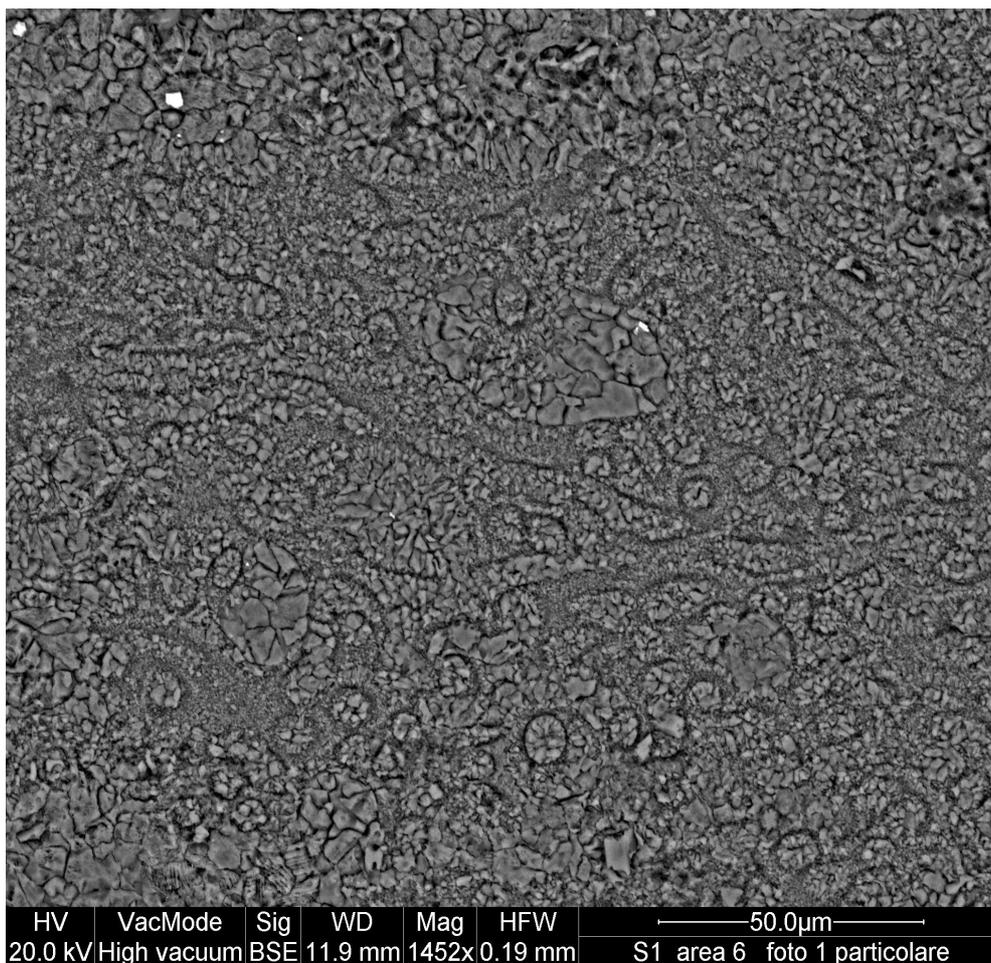


Fig. 4.29 - Immagine ad elettroni retrodiffusi di una zona del campione S1.

Le osservazioni dettagliate al SEM della micro e nanomorfologia hanno mostrato una comunità batterica e/o cianobatterica formata da individui dalla forma filamentosa con diametro di circa 5 micron e lunghezza di alcune decine di micron (fig. 4.29). Nella comunità sono presenti piccole cavità riempite da cementi e micrite autigena con cristalli di dimensioni finissime (fig. 4.30). Nell'insieme i resti della comunità microbica formano una struttura abbastanza omogenea costituita prevalentemente da carbonato di calcio con piccolissimi cristalli dalla taglia del nanometro.

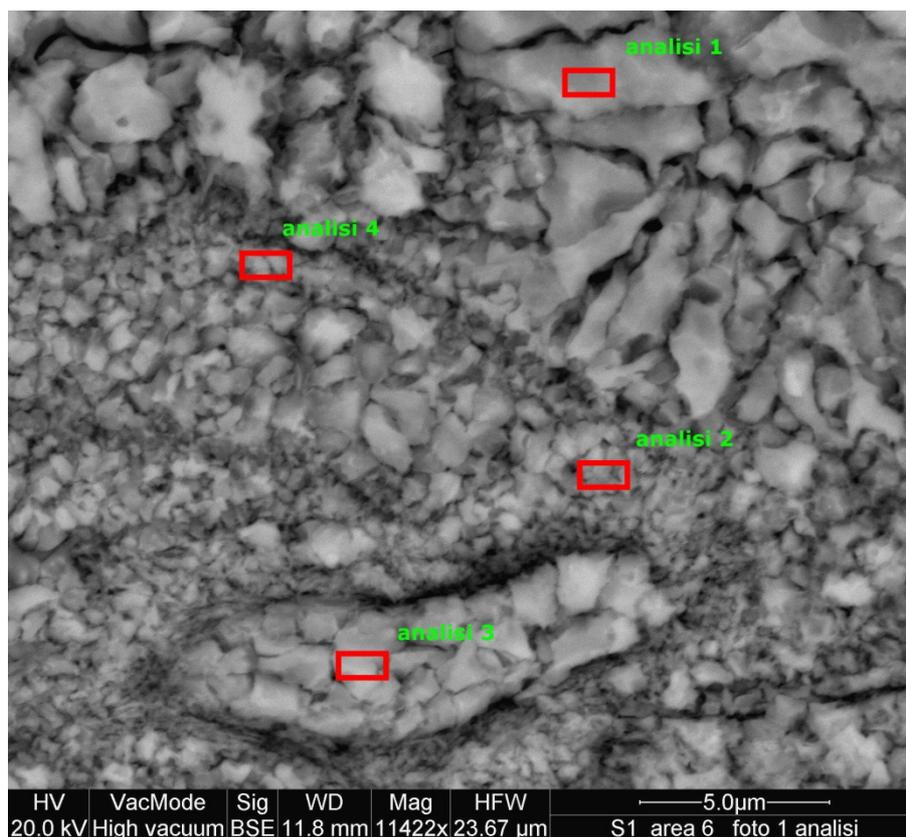


Fig. 4.30 - Particolare dell' area 1 del campione S1 acquisita mediante elettroni retrodiffusi. E' possibile osservare delle automicriti di diversa taglia. I rettangoli rossi indicano le posizioni delle microanalisi.

Le microanalisi EDX sono state effettuate su quattro aree micritiche con cristalli di differenti dimensioni, nella tabella 4.2 sono riportate le composizioni percentuali in peso degli elementi rilevabili.

	Ca (Wt%)	Mg (Wt%)	S (Wt%)	Si (Wt%)	Al (Wt%)	Fe (Wt%)
Analisi 1 (micrite tra i filamenti)	89,8	9,6	0,6	-	-	-
Analisi 2 (micrite sulla superficie filamenti)	86,4	8,1	0,6	2,0	1,2	1,7
Analisi 3 (micrite all'interno dei filamenti)	92,3	7,2	0,5	-	-	-
Analisi 4 (parete dei filamenti)	91,4	7,7	0,9	-	-	-

Tabella 4.2 - Risultati delle analisi EDX e effettuate sulle micriti associate ai filamenti. I dati sono elaborati con la correzione ZAF ed espressi come percentuale in peso.

I dati geochimici delle micriti permettono di fare le seguenti considerazioni:

- la composizione mineralogica dei carbonati micritici è rappresentata sempre da calcite magnesiacca;
- in tutte analisi compare una piccola quantità di zolfo, probabilmente associata a resti di materia organica preservata e dispersa tra le micriti;
- sono presenti elementi silicoclastici nelle micriti depositate sulle superfici dei filamenti, probabilmente dovute all'intrappolamento di grani silicoclastici nell'involucro mucoso esterno alla parete. Esso è spesso costituito da polisaccaridi ad alto peso molecolare, (anche detti esopolisaccaridi o EPS) che contribuisce alla formazione dei biofilm.
- i riempimenti dei filamenti presentano cristalli di dimensioni maggiori rispetto a quelli sulla superficie esterna della parete e presentano composizione analoga alle automicriti depositate tra i filamenti.

Da questi dati si può dedurre la presenza di due tipi di automicrite, una associata alla parete ed all'involucro mucoso esterno, che funge non solo come sito di nucleazione dei carbonati ma anche come intrappolatore di detriti esterni; l'altra, presente tra i filamenti e non direttamente associata al biofilm ma indotta dall'influenza del metabolismo batterico sull'ambiente associato alla comunità.

4.6 - OSSERVAZIONI MEDIANTE EPIFLUORESCENZA UV

Le osservazioni in fluorescenza sono state effettuate su 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.

Come di può evincere dalla fig. 4.31, in un area del campione S1 sono distinguibili due tipi di micriti: una fluorescente ed una non fluorescente. La prima presenta tessitura peloidale, in basso a sinistra ed in alto a destra, o laminata, al centro intorno ad un grano scheletrico

costituito da un clasto di bivalve. La seconda è costituita da micrite detritica e riempie originarie cavità tra le automicriti.

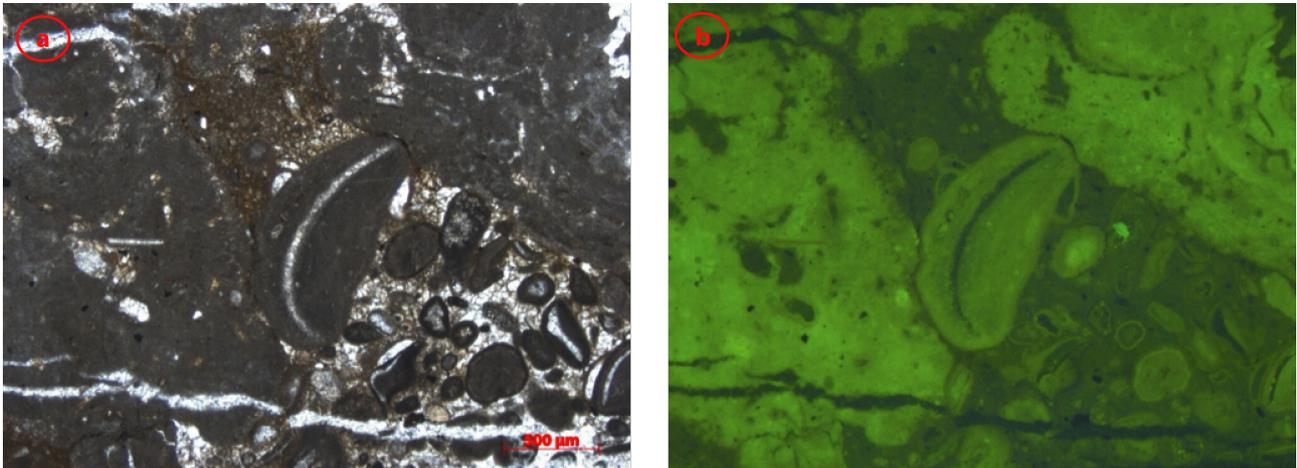


Fig. 4.31 - Microfoto di un'area del campione S1 (a) in luce trasmessa e (b) in epifluorescenza.

Il campione S1 mostra delle evidenti microbialiti organizzate in sottili laminazioni a tessitura antigravitativa (fig. 4.32a). Le osservazioni in UV rivelano un'intensa epifluorescenza delle lamine scure connessa ad un discreto contenuto di materia organica (fig. 4.32b). Da notare che i cementi appaiono scuri rispetto le micriti, rafforzando l'ipotesi sulla natura organica delle microbialiti.

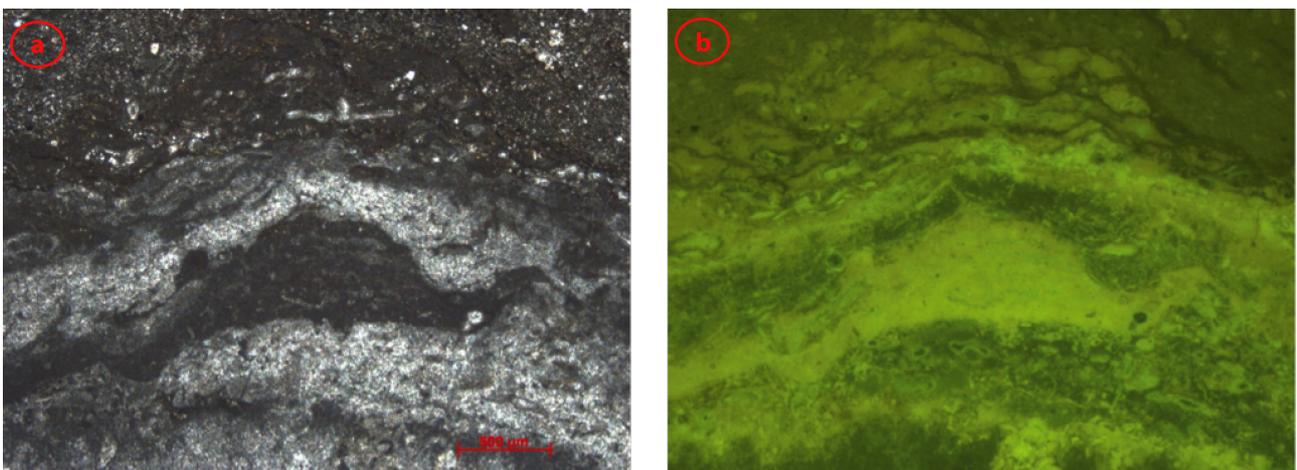


Fig. 4.32 - Microfoto di un'area del campione S1 (a) in luce trasmessa e (b) in epifluorescenza.

Nell'area 3 del campione S1 è presente una micrite non fluorescente a destra ed una micrite fluorescente a sinistra. Le due micriti sono entrambi di origine detritica e la differenza in fluorescenza è probabilmente connessa alla presenza di materia organica sedimentaria in quella a sinistra. La presenza di un contatto irregolare tra le due potrebbe

rappresentare la testimonianza di fenomeni di bioturbazione con impoverimento in contenuto organico nella frazione rielaborata (fig. 4.33).

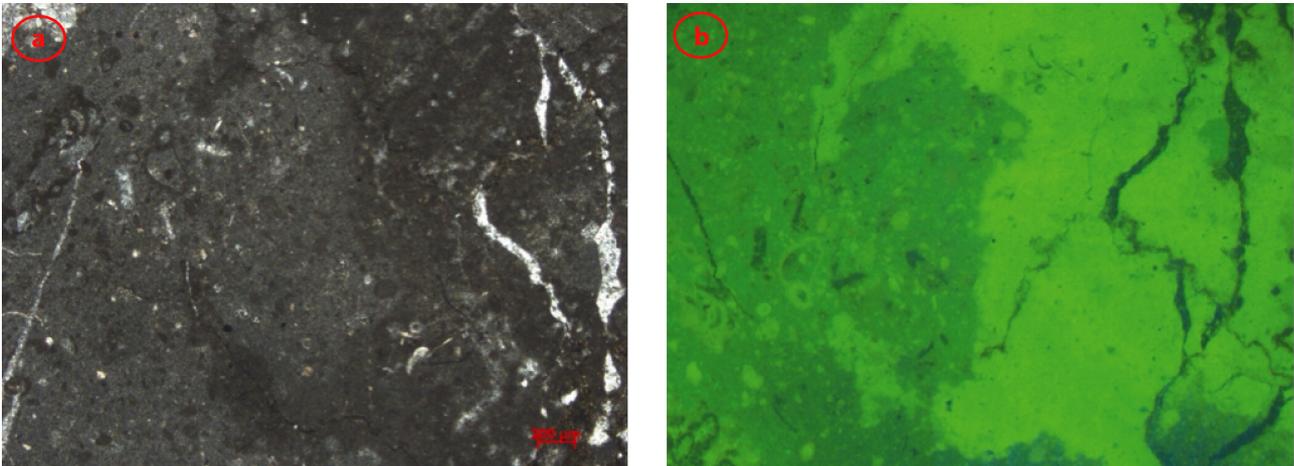


Fig. 4.33 - Microfoto di un'area del campione S1 (a) in luce trasmessa e (b) in epifluorescenza.

Nel campione S/L sono presenti micriti peloidali organizzate in grumi. Sono inoltre presenti micromorfologie filamentose interpretabili come resti di comunità batteriche (fig. 4.34). Le osservazioni in UV evidenziano un alto contenuto in materia organica localizzata nei peloidi. Inoltre la stessa permette di differenziare due tipi di cementi: uno fluorescente, isopaco, che orla le cavità; uno non fluorescente, a drusa, all'interno delle cavità.

I cementi fluorescenti potrebbero indicare una origine mediata da materia organica, i cui resti sono stati intrappolati durante la fase di crescita dei cristalli.

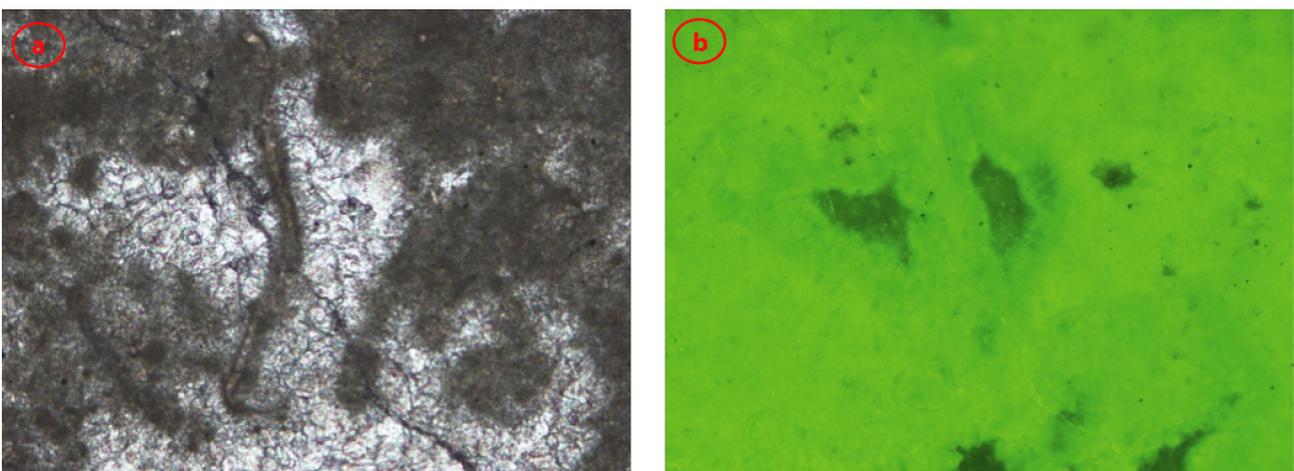


Fig. 4.34 – Microfoto di un'area del campione S1 (a) in luce trasmessa e (b) in epifluorescenza.

Nel campione S si possono notare tre tipi di fluorescenza, la prima completamente assente è localizzata nei cementi secondari di riempimento cavità, la micrite detritica nelle cavità

presenta bassa fluorescenza mentre la micrite peloidale presenta un'alta fluorescenza legata al contenuto in materia organica (fig. 4.35).

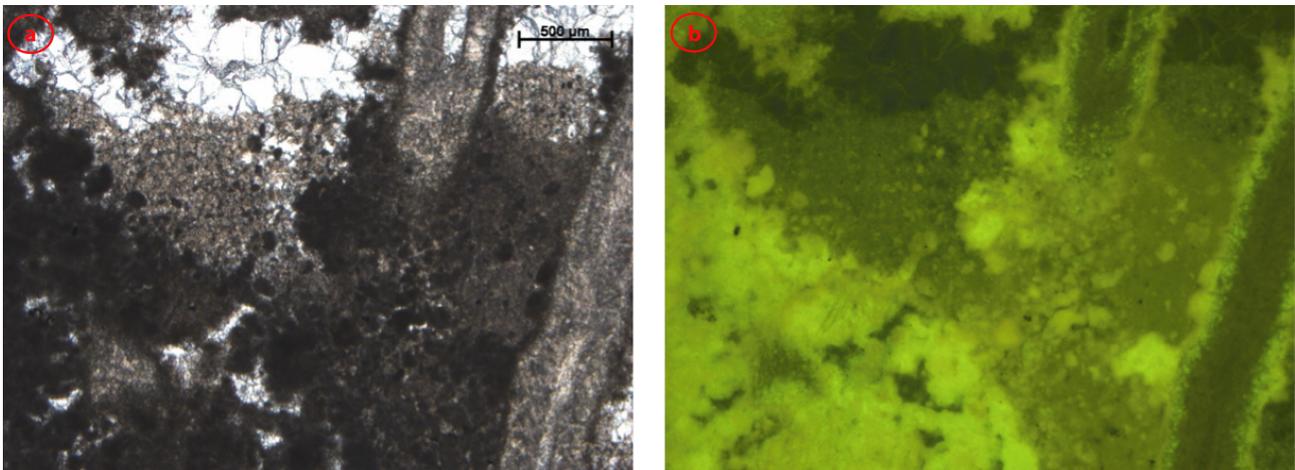


Fig. 4.35 – Microfoto di un'area del campione S (a) in luce trasmessa e (b) in epifluorescenza.

Nel campione U3 possiamo osservare degli esemplari di *Girvanella* molto fluorescenti. La fluorescenza permette di individuare la differenza microstrutturale tra le membrane che rivestono le cellule e le cellule stesse (fig. 4.36).

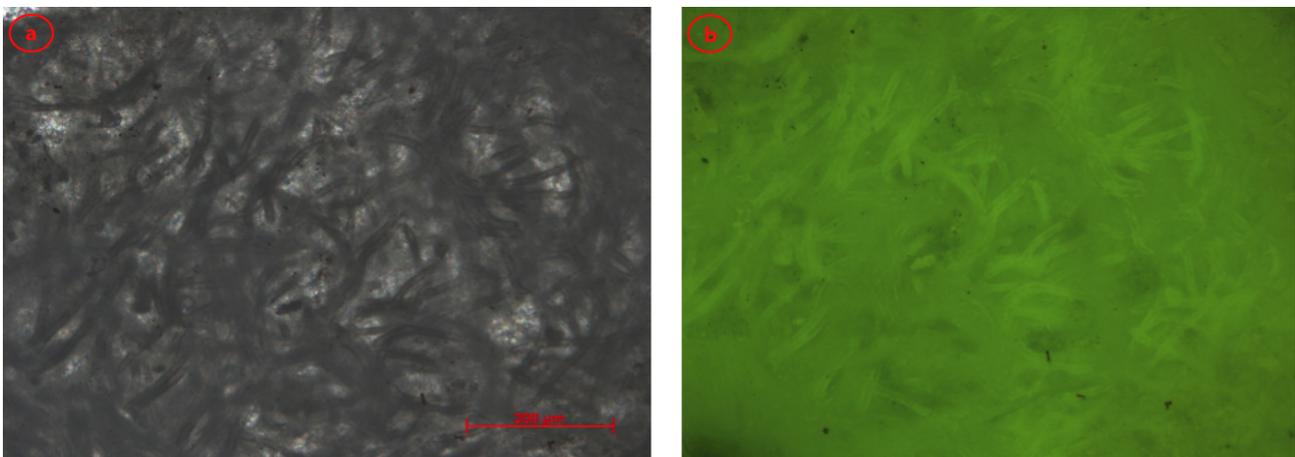


Fig. 4.36 - Microfoto di un'area del campione U3 (a) in luce trasmessa e (b) in epifluorescenza.

Le osservazioni al microscopio ottico ed al SEM hanno permesso l'individuazione di micriti associate a comunità batteriche ed in alcuni casi le analisi effettuate su colonie microbiche hanno evidenziato la presenza di resti di sostanze extrapolicimeriche che hanno contribuito all'intrappolamento di detriti silicoclastici.

Le analisi in epifluorescenza sono risultate utili al fine di selezionare i campioni che hanno mostrato maggiore concentrazione di materia organica. Questi campioni sono stati

successivamente sottoposti ad indagini geochimiche di dettaglio per la caratterizzazione del contenuto organico.

5. CARATTERIZZAZIONI BIOGEOCHIMICHE DEI CAMPIONI

5.1 - INTRODUZIONE

La caratterizzazione biogeochimica dei campioni è stata condotta integrando gli studi di caratterizzazione geochimica globale della materia organica (analisi del contenuto organico totale e spettrofotometria FT-IR) con l'analisi molecolare sulla componente lipidica (biomarker), inoltre è stata studiata la distribuzione delle Terre Rare nei campioni al fine di stabilire le condizioni chimiche e fisiche in cui i carbonati sono precipitati.

5.2 - CARBONIO ORGANICO TOTALE

L'analisi del carbonio organico totale (TOC) è stata condotta sui campioni che hanno mostrato una maggiore fluorescenza nelle osservazioni ottiche in epifluorescenza (Figure da 4.30 a 4.35). I dati sono stati ottenuti con tecniche colorimetriche mediante un colorimetro UIC modello CM135. Il carbonio organico totale dei campioni di alpe di specie è risultato più alto rispetto ai campioni di Punta Grohmann (fig. 5.1).

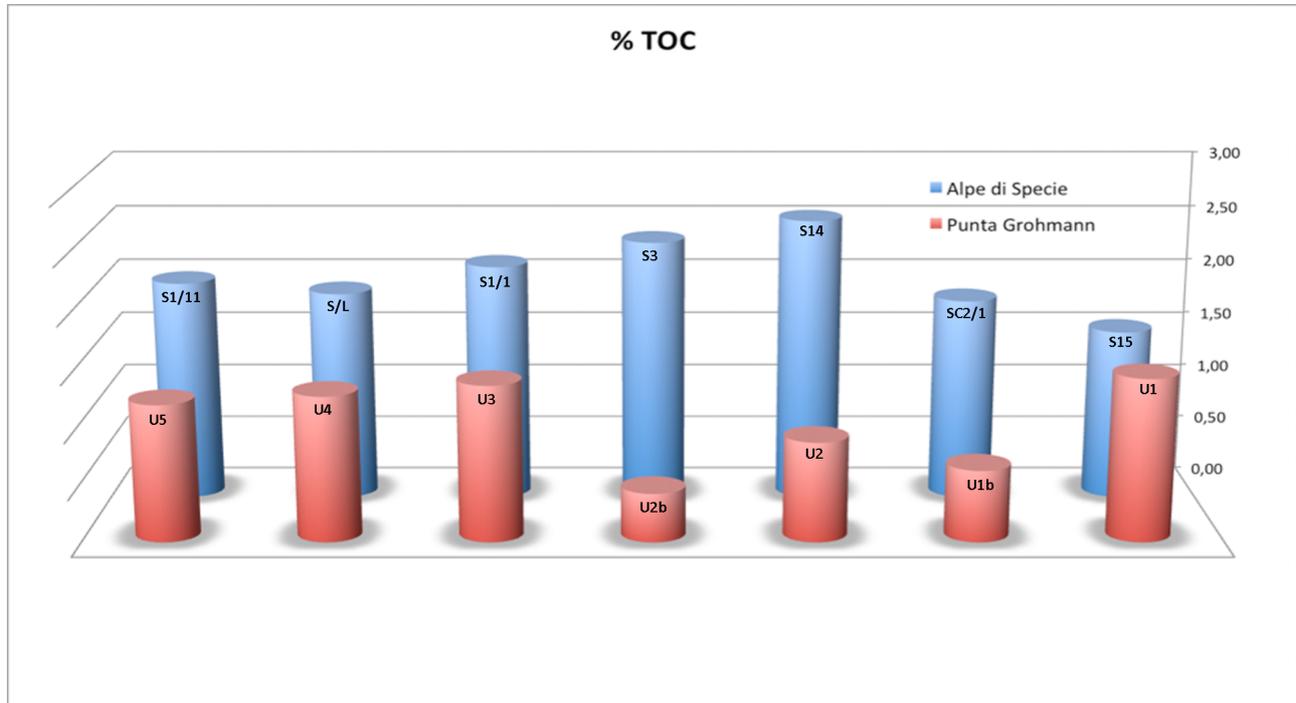


Fig. 5.1 – Diagramma che riporta le percentuali di TOC dei campioni ad alta fluorescenza appartenenti alle successioni di Punta Grohmann ed Alpe di Specie.

I campioni di Punta Grohmann hanno registrato percentuali del TOC con variazioni dallo 0,4% all'1,40%, i campioni di Alpe di Specie mostrano percentuali superiori con valori fino

al 2,4% (Tabella A.1 in Appendice). Questa differenza potrebbe essere giustificata dal maggiore contenuto in metazoi nel Carnico superiore e di conseguenza alla maggiore produzione di materia organica. Le analisi TOC hanno permesso di valutare la presenza ed il contenuto relativo di composti organici fornendo dati preliminari per la scelta delle tecniche analitiche da applicare per la caratterizzazione di dettaglio.

5.3 - SPETTROFOTOMETRIA AD INFRAROSSI IN TRASFORMATA DI FOURIER

L'analisi in Spettrofotometria ad Infrarossi in Trasformata di Fourier (FT-IR) è stata usata per l'identificazione dei principali gruppi funzionali dei composti organici, dei loro rapporti relativi e della stima del grado di maturità termica dei kerogeni presenti (fig. 5.2).

Le analisi spettroscopiche sono state eseguite nell'area del medio infrarosso (4000–400 cm^{-1}) impiegando 256 scansioni per secondo. È stato utilizzato uno spettrofotometro Perkin Elmer Spectrum 100 interfacciato con un cristallo ATR (Attenuated Total Reflectance) e con un separatore di fascio K-Br ed un detector LiTaO_3 . In questa configurazione la risoluzione è di 4 cm^{-1} . Le bande spettrali sono state interpretate in base ai dati di letteratura (Painter et al. 1981; Solomon & Carangelo 1988; Wang & Griffiths, 1985; Sobkowiak & Painter, 1992). I composti organici sono stati estratti dal carbonato *via* separazione con solventi a polarità crescente al fine di evitare interferenze con la matrice minerale.

Le analisi mostrano la presenza di bande nella regione con frequenza 1250 cm^{-1} attribuibile allo *stretching* di legami carbonilici ($\nu\text{C=O}$) ed allo *stretching* di gruppi carbossilici ($\nu\text{C=O}$) intorno a 1750 cm^{-1} .

Le bande di assorbimento dovute allo *stretching* di gruppi alifatici ($\nu\text{C-H}$) sono state registrate nella regione tra 3000 e 2800 cm^{-1} , il *bending* dei gruppi alifatici (δCH_2 e δCH_3) è stato registrato a 1450 cm^{-1} , le bande di assorbimento dei gruppi CH_3 a 1375 cm^{-1} . Le vibrazioni fuori dal piano della molecole per gruppi alifatici [$\gamma(\text{CH}_2)_4$] sono state registrate nella regione intorno a 700 cm^{-1} . Infine è stata registrata la banda a 1580 cm^{-1} riconducibile a *stretching* di legami doppi carbonio-carbonio ($\nu\text{C=C}$).

I gruppi carbossilici e carbonilici sono attribuibili a composti polari come acidi grassi, alcoli, aldeidi o chetoni, questi composti, se riconosciuti mediante analisi di dettaglio, possono rivelare gli organismi sorgente che li hanno prodotti.

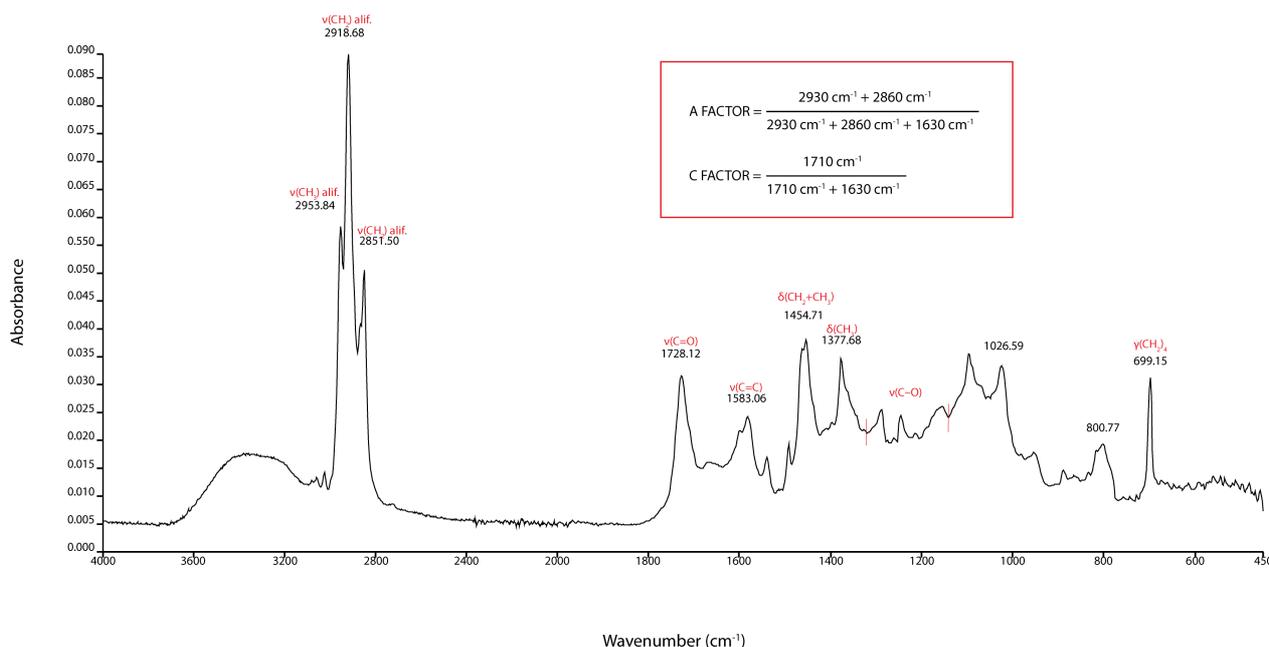


Fig. 5.2 – Spettro FT-IR campione S13 con indicate le bande di bending e stretching e le frequenze relative dei gruppi funzionali della materia organica. In figura è anche riportato il metodo di calcolo dei fattori A e C.

I fattori A e C insieme ad altri parametri come il grado di ramificazione e il rapporto tra i gruppi carbonilici/alifatici permettono di distinguere tra la presenza di input marini e continentali e la stima della maturità termica della materia organica fossile (Ganz & Kalkreuth, 1987).

Questi fattori possono essere diagrammati usando un grafico di tipo Van Krevelen, che, viene solitamente usato per la caratterizzazione dei kerogeni negli studi di geochimica del petrolio. Questo diagramma permette di definire il tipo di kerogene tramite l'individuazione di campi separati da linee curve. I campioni di Punta Grohmann ed Alpe di Specie si dispongono nel campo delimitato dalle linee del kerogene di tipo II e quello di tipo III confermando un'origine marina della materia organica fossile con lievi input di composti di origine terrestre. Le linee presentano un verso, indicato dalle frecce, che indica la maturità termica crescente dei kerogeni. I campioni di Punta Grohmann si trovano nella fascia intermedia attribuita alla catagenesi, quelli prelevati da Alpe di Specie sono presenti nella fascia attribuita alla diagenesi. Questi risultati indicano una buona preservazione dei composti organici per i campioni di Punta Grohmann ed un'ottima preservazione per i campioni di Alpe di Specie (fig. 5.3).

Le analisi hanno messo in evidenza la presenza di diversi gruppi funzionali ed hanno confermato un basso grado termico dei kerogeni. Ciò è compatibile con la preservazione di biomarker idonei per studi biomolecolari sui precursori biologici.

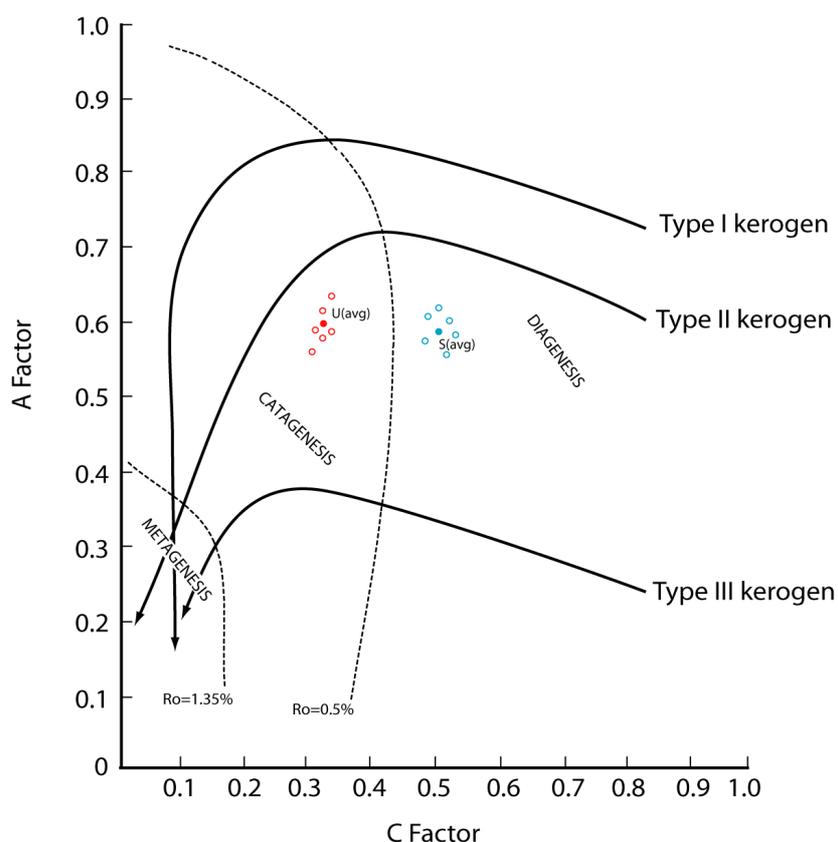


Fig. 5.3 – Diagramma pseudo-Van Krevelen che riporta la posizione dei campioni e della media delle serie di Punta Grohmann (U) ed Alpe di Specie (S). I campioni presentano una buona preservazione della MO.

5.4 - GAS CROMATOGRAFIA – SPETTROMETRIA DI MASSA

L'identificazione dei composti molecolari è stata ottenuta tramite Gas Cromatografia – Spettrometria di Massa utilizzando un apparato cromatografico Variant Saturn 2000 equipaggiato con una colonna capillare Varian Factor Four-5MS. Come fase mobile è stato utilizzato elio alla velocità di 1.1 ml/s. È stato utilizzato il seguente programma di temperatura: 40°C per 1 minuto, poi un incremento da 40 a 120°C con 30°C min⁻¹, da 120 a 300°C con 5°C·min⁻¹ con una isoterma finale di 300°C per 20 minuti. Il campione è stato introdotto con la temperatura dell'iniettore settata a 280°C. Lo standard interno utilizzato è lo squalano. Lo spettrometro di massa ha operato in modalità di impatto elettronico con una temperatura della trappola ionica di 230°C e con intensità della corrente di emissione pari a 10mA. L'identificazione dei composti è stata basata sul tempo di ritenzione, sull'interpretazione dei frammentogrammi di massa e su dati di letteratura. Durante l'analisi sono stati effettuati bianchi strumentali e procedurali al fine di evitare errori

sistematici come la registrazione di contaminanti. I valori delle ampiezze dei picchi sono riportati in Tabella A.2 in Appendice.

Nei campioni di Punta Grohmann è stata registrata una serie completa di n-alcani con catene di idrocarburi che presentano un numero di atomi di carbonio da 16 fino a 35. La presenza di alcani insaturi come C_{18:1} e C_{20:1}, nonché una distinta prevalenza delle catene con atomi pari su quelle dispari indicano la presenza di biomarker attribuibili a batteri/cianobatteri. Sono stati registrati anche idrocarburi ramificati come il pristano ed il 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 (C₁₉) e fitano (C₂₀) sono le catene laterali fitiliche della *clorofilla a* degli organismi fototrofici e i *batterioclorofilli 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 diedrofitolo 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. Il comune precursore del pristano e fitano nel petrolio è dedotto dalla similarità dei loro valori in $\delta^{13}\text{C}$, che comunemente variano di non oltre $\pm 0,3\text{‰}$.

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. 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.

Il rapporto tra le concentrazioni di pristano/fitano nei campioni analizzati è risultato maggiore di 1 (Pr/Ph=1,15), indicando una deposizione in ambiente aerobico ed in condizioni marine normali (fig. 5.4).

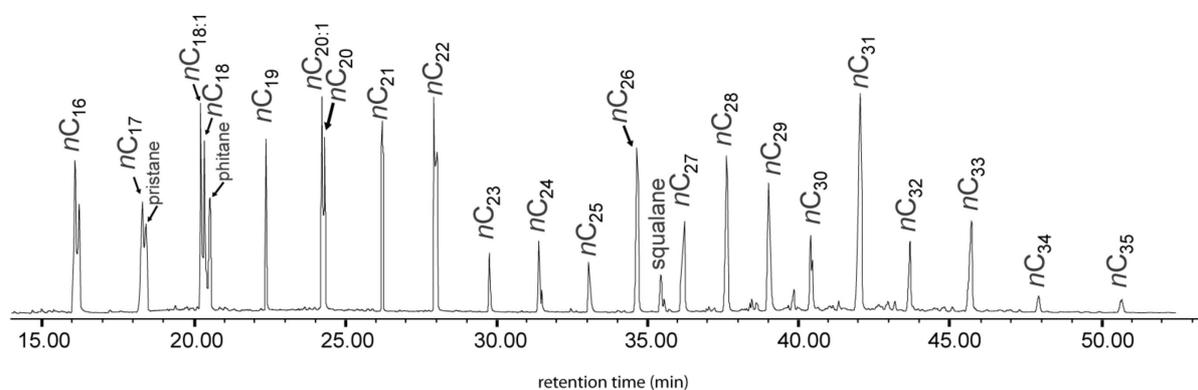


Fig. 5.4 – Frazione degli n-alcani nelle micriti di Punta Grohmann, gli alcani insaturi e la prevalenza di catene di idrocarburi pari indicano una precipitazione della micrite indotta da batteri e/o cianobatteri.

Il cromatogramma degli acidi carbossilici ha evidenziato la presenza di acidi con atomi di carbonio con una ($C_{16:1}$; $C_{18:1}$) e due insaturazioni ($C_{18:2}$). La presenza di questi acidi conferma una sorgente batterica/cianobatterica dei composti organici (fig. 5.5). 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). Comunque, in alcuni casi essi possono essere preservati (Parker, 1969; Russel et al., 1997; Guido et al., 2007) e la loro presenza in campioni triassici costituisce uno di questi casi inusuali.

La sorgente cianobatterica è confermata dalla presenza nei campioni di una serie estesa di opani (dal C_{27} al C_{31}) in configurazione $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ (fig. 5.6). Infatti, la configurazione stereochimica degli opani cambia irreversibilmente con lo stress termico passando dalla loro configurazione biologica 17β , 21β ($\beta\beta$) alla configurazione $\beta\alpha$ e $\alpha\beta$ (Mackenzie et al., 1980; Seifert & Moldowan, 1980).

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 nella regione di 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 (Kannenberg & Poralla, 1999). Gli opanoidi contenuti in molti di questi microbi rappresentano circa 0.1÷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 (Kannenberg & Poralla, 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).

Infine nelle micriti di Punta Grohmann sono stati registrati metilsterani a catena corta (4, 4-metilsterani), attribuiti in letteratura a batteri metilotrofici (Huang et al., 1994) (fig. 5.7). I metilsterani, che solitamente sono interpretati come biomarker per i metazoi, derivano dagli steroli che formano le pareti cellulari dei metazoi. Particolari tipi di metilsterani a catena corta (C₂₂, C₂₃, C₂₄) si ottengono dalla degradazione delle pareti cellulari di poriferi ad opera di batteri metilotrofici come *Methylococcus capsulatus* (Lu et al., 2011).

Gli steroli negli organismi eucariotici sono precursori nella materia organica sedimentaria presente nelle rocce madri e petroli (Mackenzie et al., 1982; de Leeuw et al., 1989). A causa della grande numero di centri asimmetrici gli steroli posseggono numerosissimi stereoisomeri. Per esempio, il colesterolo ha molti centri asimmetrici e quindi può originare da 256 a 2⁸ 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 ($\sim 0,1 \div 5$ mg/g di peso delle cellule secche o $\sim 30 \div 3000$ mg/cell, in funzione della dimensione delle cellule). Alcuni organismi con cellule differenziate contengono quantità molto più alte di steroli (>300 mg/g di peso delle cellule secche). Circa il 40÷60% della massa totale degli steroli biogenici possono essere sintetizzati relativamente con poche strutture, con una dozzina di altre strutture si sintetizza un altro 20÷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; 1979). Le alghe marine producono steroli regolari C_{27} , C_{28} , C_{29} altre sintetizzano C_{30} (Volkman, 1988; Volkman et al., 1998).

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).

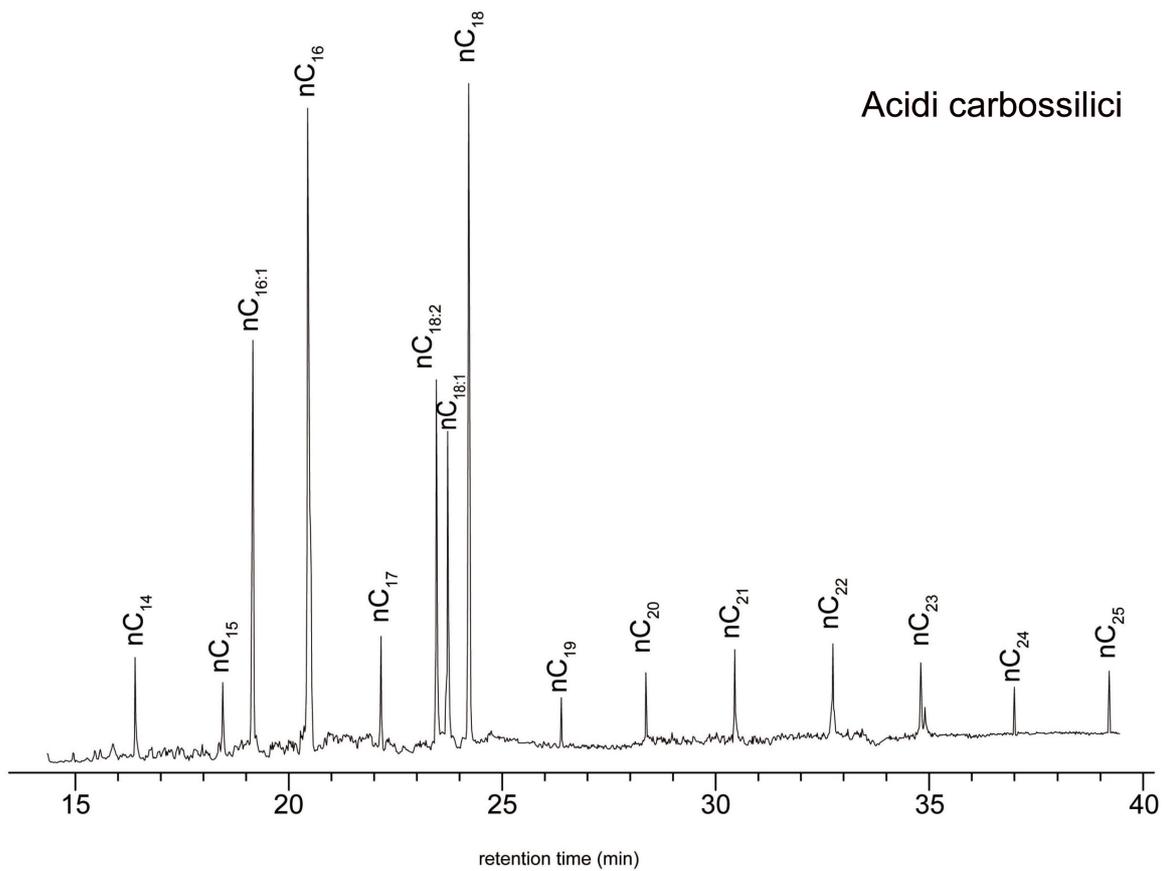


Fig. 5.5 – Frazione degli acidi grassi rilevata nei campioni di Punta Grohmann, la presenza di insaturazioni ($C_{16:1}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$) indica micriti indotte da batteri e/o cianobatteri.

Opani

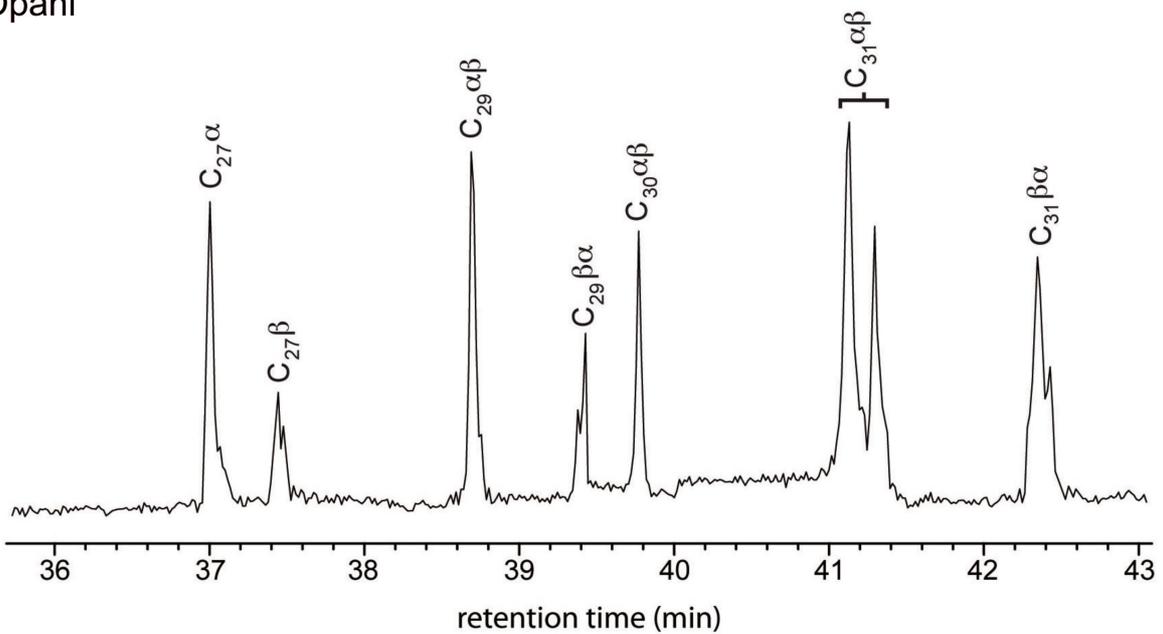


Fig. 5.6 – Frazione degli opani rilevata nei campioni di Punta Grohmann, la presenza e la distribuzione di questi composti organici indica la presenza di batteri e/o cianobatteri nelle micriti studiate.

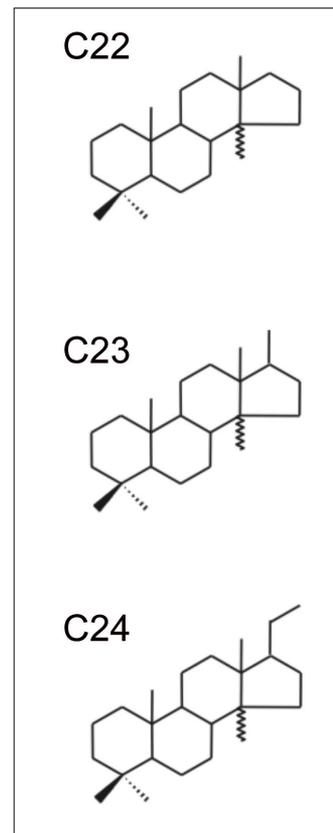
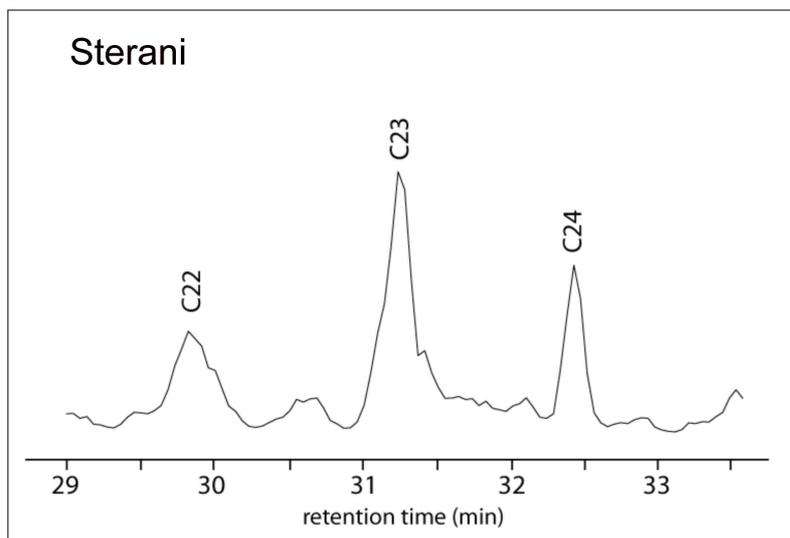


Fig. 5.7 – Cromatogramma parziale degli idrocarburi neutri che mostra la frazione degli sterani (a sinistra) nei campioni di Punta Grohmann. A destra sono riportate le formule di struttura di tre sterani a catena corta (C₂₂, C₂₃, C₂₄), i quali sono considerati possibili biomarker di batteri metilotrofici (Hong et al., 2011).

Nella frazione neutra appartenente alle micriti di Alpe di Specie sono stati ritrovati, oltre ad una serie completa di n-alcani, anche alcuni composti specifici come crocetano e gammacerano, indicativi di ambienti riducenti (fig. 5.8). Il crocetano, un isoprenoide irregolare formato da 20 atomi di carbonio, viene spesso rilevato in presenza di batteri eterotrofi come i batteri solfo riducenti (SRB). Questi batteri sono spesso associati a batteri metanotrofi in veri e propri consorzi. Questo fatto è corroborato dal ritrovamento del crocetano in sedimenti precipitati in presenza di gas idrati insieme a biomarker indicanti ossidazione anaerobica del metano (Maslen et al., 2009; Peters et al., 2005b).

Il crocetano non è facilmente osservabile in quanto esso coeluisce con il fitano (Robson & Rowland, 1993) ma esso può essere separato utilizzando una colonna capillare con temperatura impostata isotermicamente a 170°C in presenza di squalano e con idrogeno come fase mobile (Thiel et al., 1999).

Il gammacerano può essere utilizzato per valutare la stratificazione della colonna d'acqua, dovuta a fattori come salinità crescente e gradiente termico, in ambienti deposizionali marini e non marini (Sinninghe Damsté et al., 1995; Peters et al., 2005b). Diversi studi

sono stati effettuati per registrare la salinità delle acque durante la fase di deposizione di carbonati. L'indice del Gammacerano (GI), calcolato come rapporto tra la concentrazione assoluta del gammacerano su la somma delle concentrazioni di gammacerano e opano, è uno dei parametri utilizzati in letteratura per la caratterizzazione della salinità nelle rocce serbatoio (Peters et al., 2005b). Questo parametro, applicato da Mann et al. (1987) in rocce serbatoio dell'Angola e successivamente applicato da Chen & Summons (2001) in rocce carbonatiche terziarie affioranti in Cina, ha permesso di scoprire la correlazione tra alti indici del gammacerano ed ambienti ipersalini. Al contrario, un basso indice del gammacerano implicherebbe condizioni marine normali (Peters et al., 2005b). Nei nostri campioni il gammacerano risulta avere sempre valori molto bassi e soprattutto inferiori rispetto al rapporto pristano/fitano, indicando condizioni di salinità normali. Il gammacerano è anche abbondante in alcuni oli provenienti da rocce sorgenti carbonatiche-evaporitiche (Moldowan et al, 1985; Mello et al., 1988; Moldowan et al., 1991), ciò indica la possibilità di ritrovare questo biomarker in alte concentrazioni anche in condizioni marine stressate.

Nelle micriti di Alpe di Specie il rapporto tra il pristano ed il fitano è di poco inferiore ad 1 (Pr/Ph=0,89), esso supporta l'ipotesi di precipitazione della micrite in microambienti riducenti, probabilmente dovuti alla grande quantità di materia organica in decomposizione.

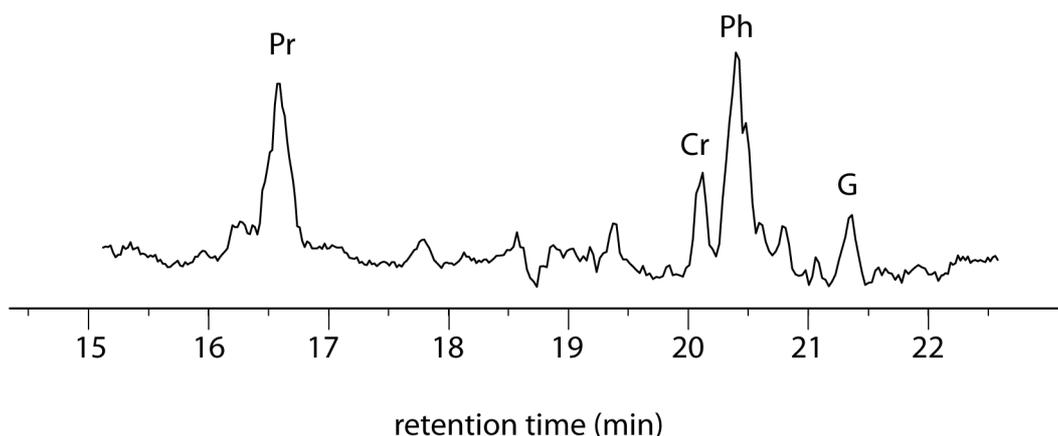


Fig. 5.8 – Cromatogramma parziale della frazione neutra effettuato sui campioni di Alpe di Specie. Si possono notare due composti, il pristano ed il fitano, indicati rispettivamente dalla sigla Pr e Ph, il cui rapporto è inferiore ad 1. Altri composti presenti sono il Crocetano, Cr, ed il Gammacerano, G. Tutti questi dati indicano deposizione della micrite in condizioni riducenti.

Frazione Polare

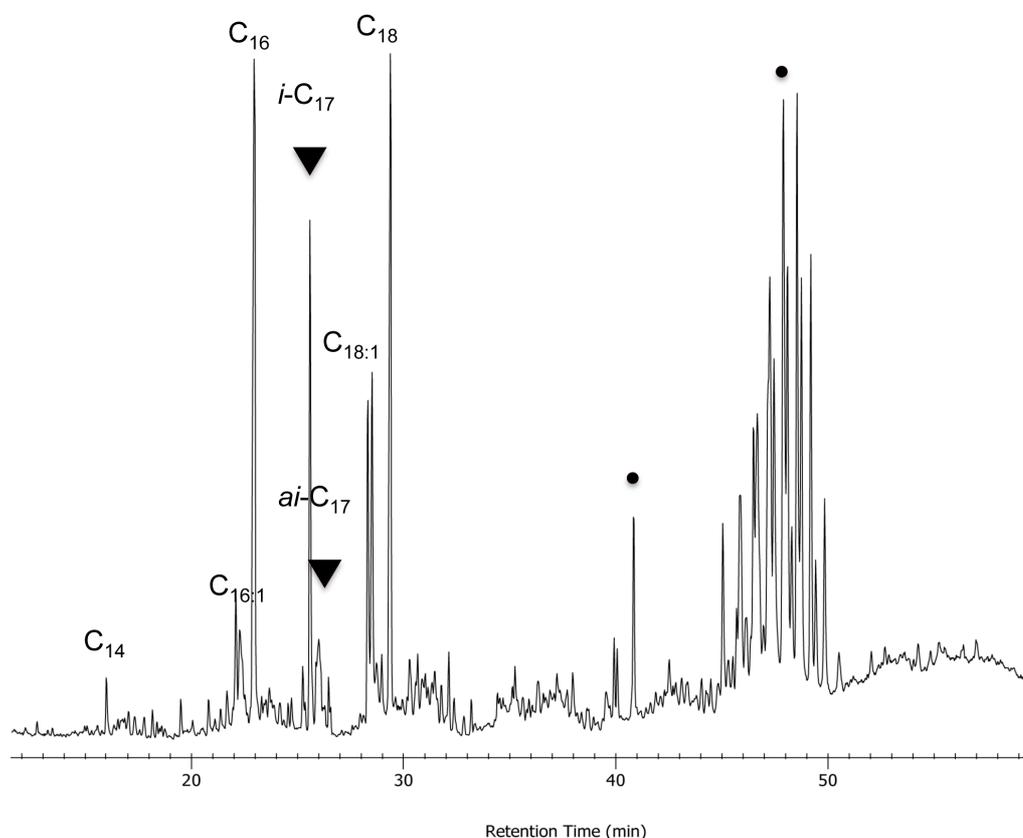


Fig. 5.9 – Cromatogramma della frazione polare delle micriti di Alpe di Specie. Con le frecce sono indicati gli acidi carbossilici C_{17} in configurazione iso ed anteiso. Con tempi di ritenzione tra i 40 ed i 50 minuti sono stati riconosciuti alcoli ad alto peso molecolare (pallini neri). Entrambi i composti organici indicano la presenza di batteri solforiducenti.

La presenza di batteri solforiducenti viene anche confermata dai composti identificati nella frazione polare estratta dalle micriti di Alpe di Specie. Sono stati riconosciuti acidi grassi in configurazione iso ed anteiso C_{17} e alcoli ad alto peso molecolare (fig. 5.9). I batteri solforiducenti sono solitamente ritrovati in consorzio con batteri metanotrofi e concorrono alla degradazione della materia organica inducendo la precipitazione di micrite autigena, spesso sotto forma di piccoli grumi. Heindel et al. (2010) hanno sostenuto che in microbialiti recenti, presenti in ambienti di barriera corallina a Tahiti, le micriti predominanti fossero composte da piccoli peloidi con aspetto grumoso organizzati in bande scure che dominavano le biocostruzioni. Le analisi biomolecolari effettuate su queste bande scure hanno confermato la presenza di comunità di batteri/archeobatteri che degradando la materia organica presente favoriscono la precipitazione del carbonato di

calcio. Questi risultati hanno legato la tessitura della micrite peloidale/grumosa all'azione di batteri come i solforiducanti (SRB) (Heindel et al., 2010).

5.5 - DISTRIBUZIONE DELLE TERRE RARE (REE)

Alcuni campioni, non contaminati da componente silicoclastica, sono stati analizzati tramite Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS). Questa analisi ha fornito elementi utili per la caratterizzazione dell'ambiente deposizionale. Tutti i dati sono stati normalizzati allo standard MUQ (Mud from Queensland) e i valori sono riportati nelle tabelle A.3 e A.4 presenti in Appendice.

I pattern delle REE dei campioni di Punta Grohmann presentano una distribuzione di tipo marino, con la presenza di una anomalia positiva del La e di una anomalia molto negativa del Praseodimio. Inoltre presentano una forte anomalia positiva dell'Ittrio e mostrano un relativo arricchimento in terre rare pesanti (fig. 5.10). Questo andamento indica deposizione in acque marine ben ossigenate. Il dato è confermato dal rapporto $(Nd/Yb)_{SN}$, con valore medio di $0,73 \pm 0,1$, che indica condizioni prettamente marine.

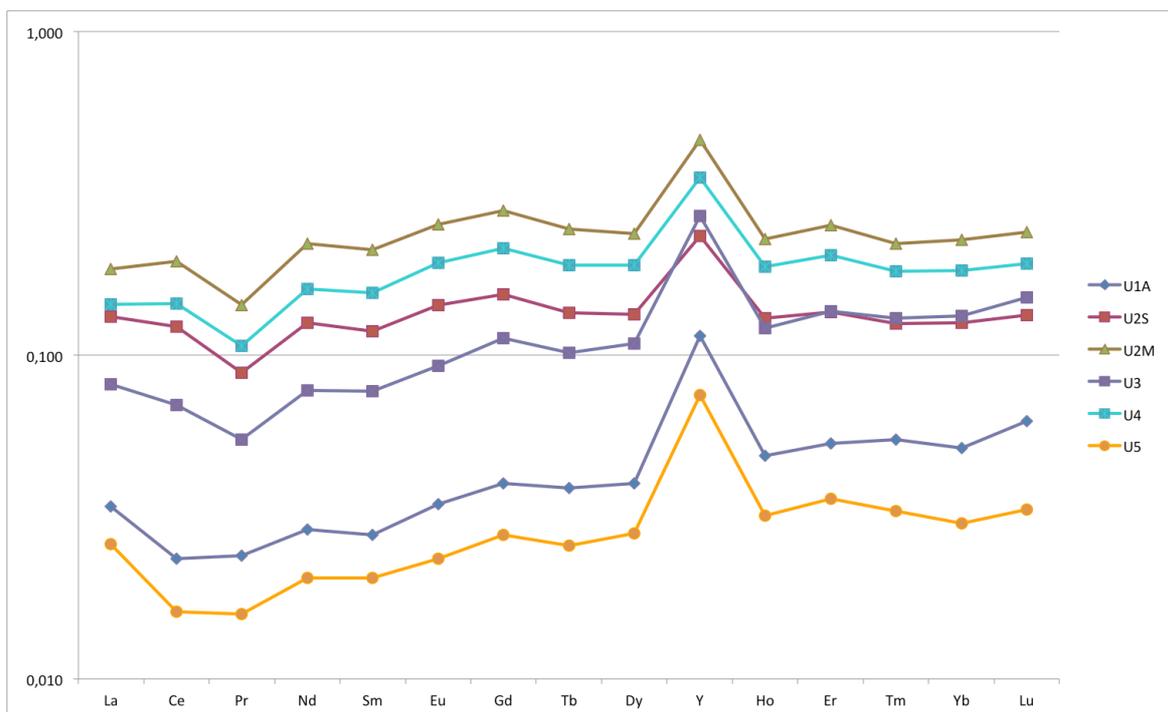


Fig. 5.10 – Pattern di distribuzione delle REE nelle micriti di Punta Grohmann. Sono ben evidenti alcune anomalie significative come quelle del La, del Ce e del Pr ed una forte anomalia dell'Y presente nei campioni analizzati.

I pattern dei campioni di Alpe di Specie mostrano anch'essi una distribuzione di tipo marino ma con un andamento più lineare, le anomalie sono quasi nulle, eccetto una

minima variazione del Cerio e dell'Ittrio. Questo andamento riflette delle condizioni meno ossigenate e più riducenti (fig. 5.11). Il rapporto medio $(Nd/Yb)_{sn}$, che indica l'impovertimento in terre rare leggere, si attesta su valori di $0,80 \pm 0,1$.

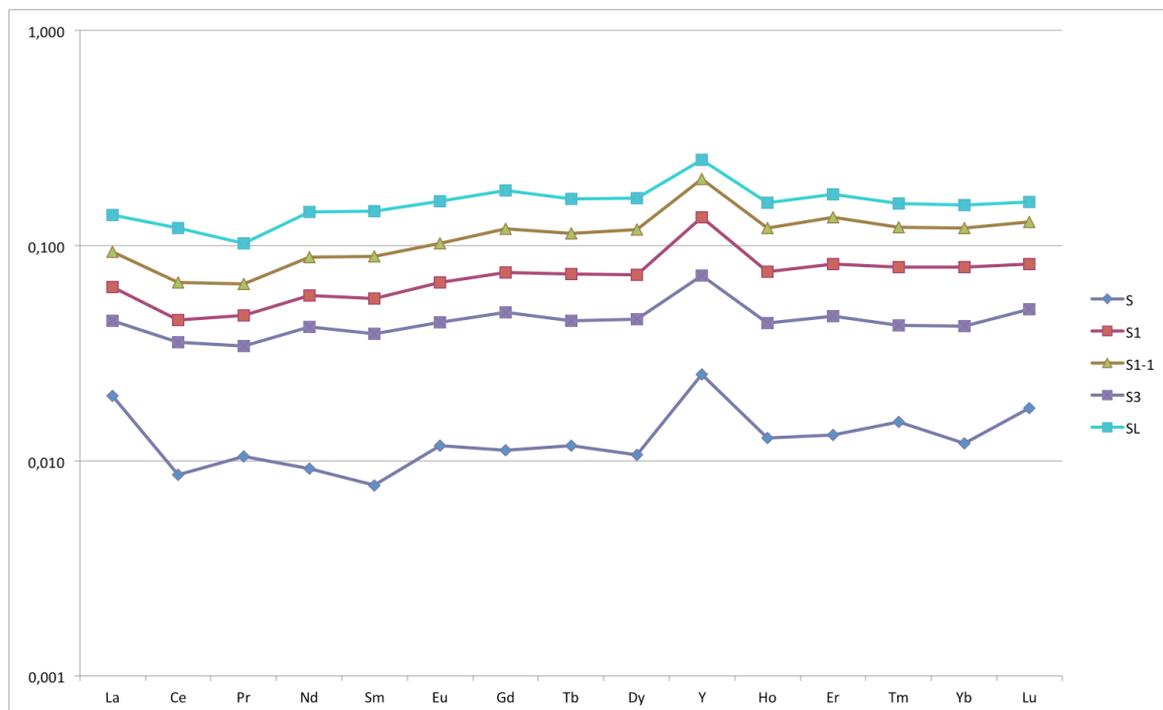


Fig. 5.11 – Pattern della distribuzione delle REE nelle micriti di Alpe di Specie. È possibile notare come l'andamento dei pattern sia più piatto rispetto alla figura precedente. Sono presenti comunque alcune anomalie, come quella del Ce e dell'Y.

L'ambiente deposizionale delle micriti può essere indagato anche mediante il calcolo del rapporto Y/Ho e il suo raffronto con l'arricchimento in Terre Rare Leggere (fig. 5.12).

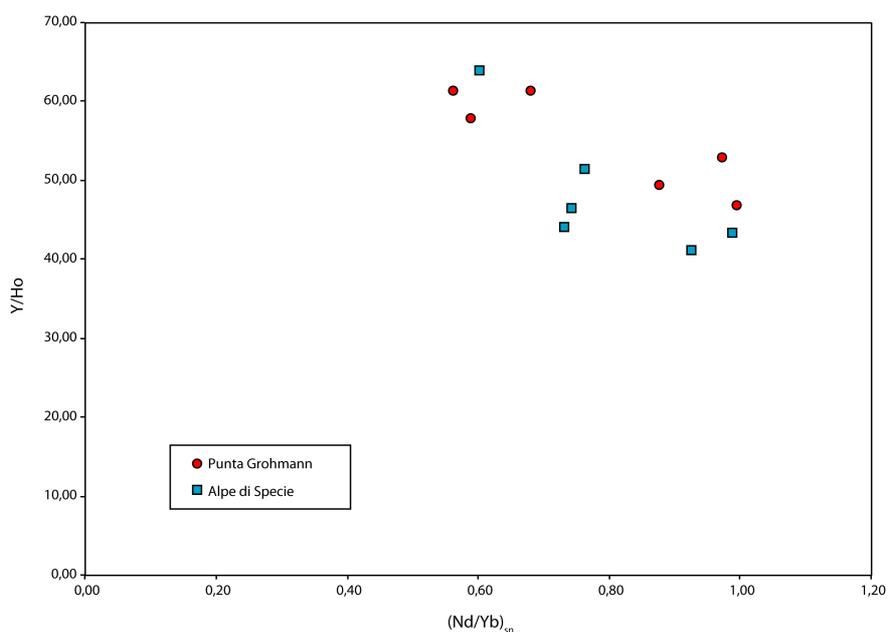


Fig. 5.12 – Grafico della variazione del rapporto Y/Ho in funzione dell'arricchimento in Terre Rare Leggere nelle micriti di Punta Grohmann e di Alpe di Specie.

In Figura 5.12 si può notare che la distribuzione delle micriti di Punta Grohmann mostra un rapporto Y/Ho di tipo supercondritico con valori compresi tra 45 e 62. Questo dato, associato all'impoverimento in terre rare leggere mostrato dal rapporto $(Nd/Yb)_{SN} < 1$, è indicativo di condizioni deposizionali di tipo marino come indicato da Bau & Dulski (1996). Similmente le micriti di Alpe di Specie mostrano una distribuzione affine anche se con valori più bassi del rapporto Y/Ho e compresi tra 40 e 52.

Nella figura 5.13 sono state calcolate le anomalie del Ce e del La per le micriti analizzate. Il metodo di calcolo è stato riportato da Lawrence et al. (2006) per lo studio di corsi d'acqua presenti nella regione del Queensland. Gli autori suggeriscono il raffronto tra due diversi algoritmi (uno lineare e l'altro geometrico) per la valutazione delle anomalie se sono presenti variazioni tali da influenzarne il calcolo. Nel presente studio, al fine di ottenere una corretta valutazione, gli algoritmi sono stati modificati utilizzando gli elementi prossimali non affetti da anomalie. Gli algoritmi di calcolo modificati sono stati riportati in Appendice (Tabella A.5 e note relative).

Inoltre i dati ottenuti sono stati confrontati con valori tratti da letteratura (Bolhar et al., 2004) di sedimenti affini depositatesi nel tempo geologico: le Banded Iron Formation, Le stromatoliti devoniane della Formazione di Campbellrand e una media di microbialiti oloceniche.

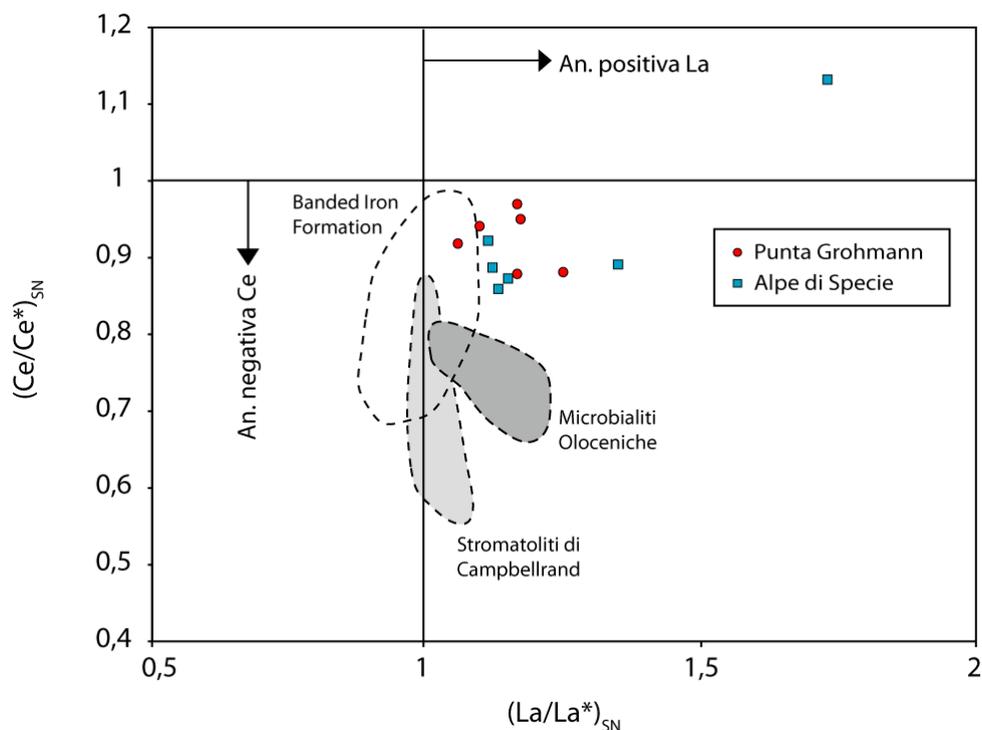


Fig. 5.13 – Grafico delle anomalie del La e del Ce nelle micriti di Punta Grohmann e di Alpe di Specie. I dati sono stati confrontati con esempi di letteratura tratti da Bolhar et al., 2004.

Nella figura 5.13 è possibile osservare come tutti i campioni ricadano nel campo dell'anomalia negativa del Ce e di quella positiva del La. Il loro comportamento geochimico, coerente con i campioni di letteratura plottati nel grafico, mostra una origine deposizionale di tipo chiaramente marino.

In conclusione l'analisi della distribuzione delle Terre Rare ha evidenziato una origine marina delle micriti presenti nei campioni analizzati seppure con alcune differenze nell'ambiente di precipitazione. I parametri geochimici hanno rilevato che le micriti di Punta Grohmann si sono depositate in un ambiente ossidante, come evidenziato dalla presenza di biomarker cianobatterici, mentre le micriti di Alpe di Specie si sono depositate in un ambiente riducente. Questo ultimo dato è concorde con le analisi biochimiche sulle micriti del Carnico superiore che mostrano la presenza di microambienti riducenti e il successivo sviluppo di associazioni batteriche che hanno indotto la precipitazione del carbonato di calcio.

6. CONCLUSIONI

Questa ricerca ha riguardato la caratterizzazione biogeochimica dei carbonati microbialitici/scheletrici di età ladinico-carnica (Triassico medio-superiore) affioranti a Punta Grohmann (Sassolungo) e Alpe di Specie (Prato Piazza) nelle Dolomiti.

Le osservazioni micromorfologiche e il conteggio quantitativo delle componenti carbonatiche hanno messo in evidenza una netta differenza tra le microfacies delle due successioni.

I carbonati di Punta Grohmann sono prevalentemente costituiti da micriti di tipo microbialitico a tessitura stromatolitica e subordinatamente trombolitica. I pochi metazoi presenti, generalmente poriferi a scheletro carbonatico supplementare possono essere stabilizzati da microproblematici, come *Tubiphytes* sp. Sono presenti grandi comunità di talli di *Cladogirvanella cipitensis* e *Girvanella* sp., che svolgono funzioni di intrappolatori.

I carbonati di Alpe di Specie formano piccole comunità recifali (patch reef), a grande diversità biologica, in cui è bene identificabile una impalcatura primaria di metazoi. Queste biocostruzioni, che hanno dimensioni metriche, sono costituite prevalentemente da poriferi, esacoralli ed alghe rosse. Subordinatamente sono presenti anche alghe verdi, briozoi e rari microorganismi problematici.

La maggior parte delle micriti hanno tessitura trombolitica organizzata in grumi peloidali. Il diverso rapporto in volume tra microbialiti e metazoi scheletrici nelle due successioni, potrebbe registrare il risultato della competizione tra le comunità scheletriche e quelle microbiche per l'occupazione delle nicchie ecologiche disponibili dopo la grande crisi permo-triassica. Tale variazione potrebbe anche riflettere la conquista evolutiva da parte degli esacoralli dell'ambiente recifale.

Le osservazioni micro-nanomorfologiche in microscopia elettronica e le analisi EDX hanno evidenziato una diversa preservazione delle microbialiti delle due aree studiate. I campioni di Alpe di Specie sono più preservati rispetto a quelli di Punta Grohmann, i quali mostrano una lieve e generale diagenesi aggradante (microspariti).

Comunità batteriche e/o cianobatteriche filamentose, con diametro di circa 5 micron e lunghezza di alcune decine di micron, sono associate a due tipi di automicrite, una costituita da microcristalli depositati sulla parete cellulare (sito di nucleazione) e da grani eterogenei intrappolati, l'altra depositata nell'ambiente circostante *via* variazioni del pH causate da processi metabolici.

Lo studio delle micriti è stato effettuato analizzando la materia organica fossile che ha permesso la distinzione tra micriti autoctone (microbialiti stromatolitiche e trombolitiche) e alloctone (micriti detritiche). La presenza e la distribuzione nelle micriti dei composti organici è stata determinata in epifluorescenza UV. L'alta fluorescenza delle micriti autoctone deriva da resti di sostanze organiche sintetizzate dalle comunità microbiche, la micrite alloctona, debolmente fluorescente, dimostra un basso contenuto di materia organica e probabilmente deriva da fango carbonatico trasportato.

Le analisi biogeochimiche effettuate sulle automicriti hanno fornito delle importanti informazioni sui processi metabolici e sulle condizioni fisico-chimiche che hanno indotto la precipitazione di questi carbonati.

L'analisi del Carbonio Organico Totale ha evidenziato una notevole presenza di tale elemento con valori di circa 2,00% per i campioni di Alpe di Specie e dell'1,00% per quelli di Punta Grohmann.

Le analisi in Spettrofotometria in Trasformata di Fourier hanno permesso la caratterizzazione chimica globale della materia organica e la valutazione della sua maturità termica mediante le misurazioni di parametri geochimici come i fattori A e C. Tutti i campioni sono inclusi nell'area della catagenesi a testimonianza di una buona preservazione generale della materia organica fossile. Questi parametri confermano le osservazioni al SEM-EDS riguardante l'ottima preservazione dei carbonati di Alpe di Specie rispetto a quelli di Punta Grohmann.

L'analisi molecolare in Gas Cromatografia e Spettrometria di Massa ha permesso il riconoscimento dei gruppi di microrganismi che hanno indotto la precipitazione della micrite. Nelle automicriti di Punta Grohmann sono stati rilevati una serie estesa di n-alcani saturi ed insaturi, con prevalenza di catene con numero pari di atomi di carbonio rispetto alle dispari; sono stati rilevati acidi carbossilici mono e di-insaturi ed opani con catene di lunghezza da C₂₇ a C₃₁. Tutti questi composti molecolari sono interpretabili come

biomarker di cianobatteri. Sono stati individuati altri composti molecolari, come metilsterani a catena corta, indicanti la presenza di comunità metilotrofiche che degradavano la materia organica in condizioni aerobiche.

L'analisi molecolare, il rapporto pristano/fitano maggiore di uno e la distribuzione delle Terre Rare implicano una deposizione in ambiente marino aerobico come ad esempio il margine di scarpata. Questi dati avvalorano il modello proposto da Russo et al. nel 1997 secondo il quale questi blocchi carbonatici, staccatisi dal margine biocostruito della piattaforma, finivano nel bacino dove venivano successivamente ricoperti da sedimenti fini (fig. 6.1).

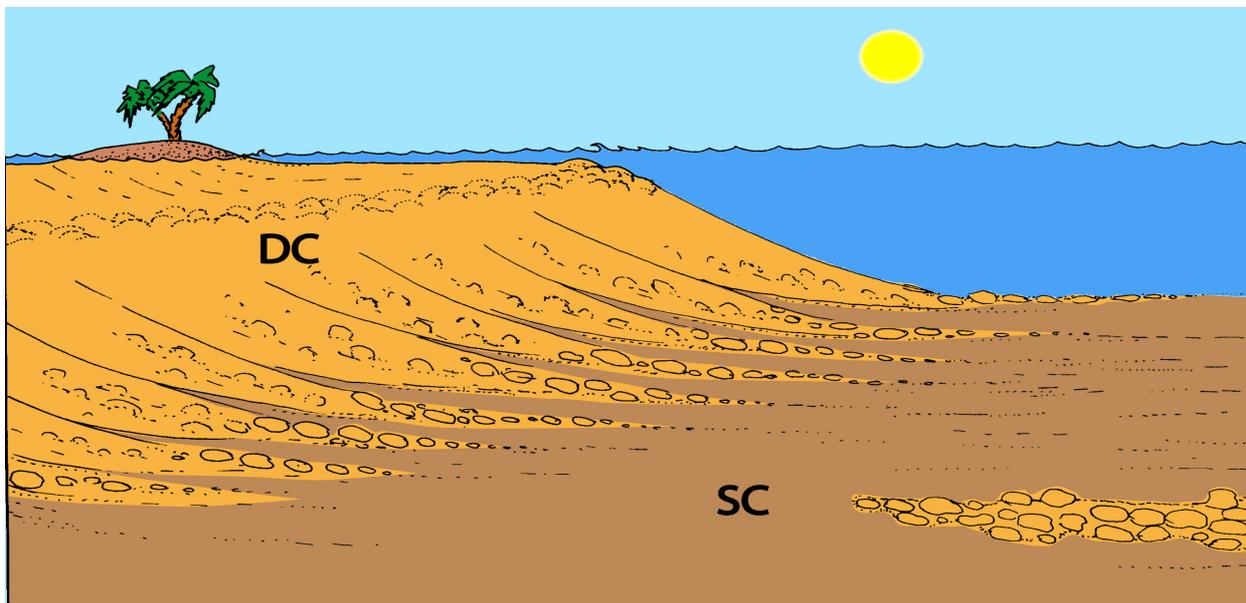


Fig. 6.1 – Modello di progradazione delle piattaforme carbonatiche cassiane con lo sviluppo di blocchi carbonatici, chiamati Cipit Boulders, inglobati in sedimenti fini nel bacino dopo essersi staccati dal margine di piattaforma (immagine modificata da Russo et al., 1997).

Nelle automicriti di Alpe di Specie, sono stati individuati biomarker di batteri solfo-riducenti, come acidi carbossilici C₁₇ ed alcoli nella frazione polare. Queste molecole in associazione a composti come il crocetano ed il gammacerano, possono essere interpretati come biomarker di Archea metanotrofici e batteri solfo-riducenti. Questi consorzi di microrganismi procarioti vivono in condizioni anaerobiche e sono molto efficienti nella degradazione della materia organica fossile.

La genesi della micrite peloidale, come è ipotizzabile dai risultati biochimici ottenuti, sembra essere correlata con microambienti di tipo riducente ricchi in materia organica che favorivano lo sviluppo di comunità anaerobiche. In tali ambienti queste comunità

inducessero la precipitazione di micriti a tessitura trombolitica tramite processi di ossidazione anaerobica del metano (fig. 6.2). Questo processo metabolico può essere sintetizzato dalla seguente reazione chimica:

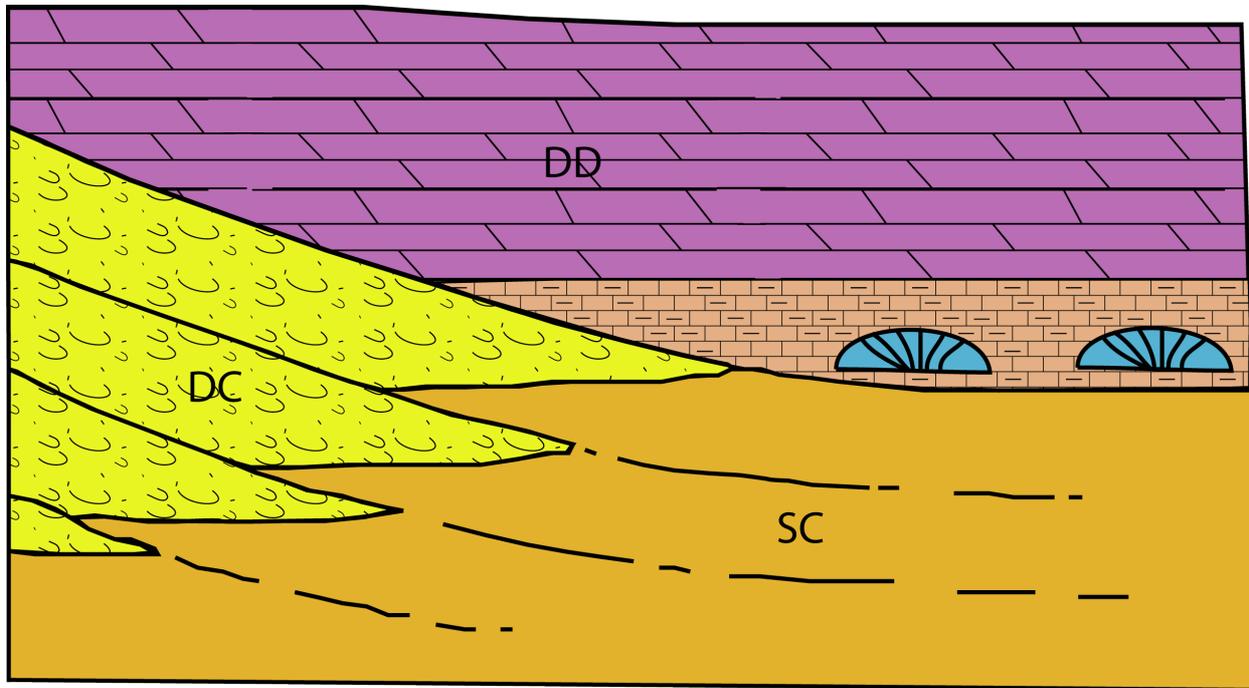
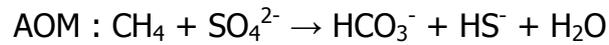


Fig. 6.2 – Modello deposizionale dei patch reef di Alpe di Specie (modificato da Russo et al., 1991) che prevede un rapido seppellimento in detriti silicoclastico-carbonatici delle piccole biocostruzioni carniche.

I dati convergono nel confermare la grande importanza carbonatogenetica delle comunità microbiche. Queste comunità non solo hanno creato le condizioni chimiche necessarie alla precipitazione indotta di grandi volumi di carbonato di calcio, ma mediante la cementazione sindeposizionale che caratterizza le automicriti, hanno stabilizzato questi ingenti corpi carbonatici.

Le comunità microbiche hanno indotto la precipitazione di enormi quantità di micrite controllando le geometrie deposizionali della piattaforma cassiana di Punta Grohmann anche in assenza di impalcature scheletriche primarie. Nei patch reef di Alpe di Specie le microbialiti, seppur subordinate ai metazoi scheletrici, hanno svolto un importante ruolo di intrappolatori/leganti stabilizzando le biocostruzioni.

In conclusione i dati biomolecolari hanno evidenziato due meccanismi metabolici differenti per la precipitazione delle automicriti di Punta Grohmann e Alpe di Specie. Nel primo caso la carbonatogenesi delle croste stromatolitiche sarebbe indotta da batteri/cianobatteri in

condizioni prevalentemente aerobiche indipendentemente dalla presenza di materia organica. Nel secondo caso le automicriti trombolitiche sarebbero indotte da comunità di batteri/archeobatteri in condizioni anaerobiche con presenza di materia organica.

BIBLIOGRAFIA

- Addadi L., Weiner S., 1989. Stereochemical and structural relations between macromolecules and crystals in biomineralisation. In: Mann S., Webb J., Williams R.J.P. (eds). *Biomineralization*. VCH, Weinheim, pp. 133–156.
- Aitken J.D., 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites, with illustrations from the Cambrian and Ordovician of southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology* 37, 1163–1178.
- Aitken J.D., Narbonne G.M., 1989. Two occurrences of Pre-cambrian thrombolites from the Mackenzie Mountains, north-western Canada. *Palaios* 4, 384–388.
- Allwood A.C., Walter M.R., Burch I.W., Kamber B.S., 2007. 3.43 billion-year-old stromatolite reef from the Pilbara Craton of Western Australia: ecosystem-scale insights to early life on Earth. *Precambrian Research* 158, 198–227.
- Allwood A.C., Walter M.R., Kamber B.S., Marshall C.P., Burch I.W., 2006. Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature* 441, 714–718.
- Armella C., 1994. Thrombolitic-stromatolitic cycles of the Cambro- Ordovician boundary sequence, Precordillera Oriental Basin, western Argentina. In: Bertrand-Sarfati J., Monty C. (eds). *Phanerozoic Stromatolites II*. Dordrecht: Kluwer, pp. 421–441.
- Awramik S.M., 1971. Precambrian columnar stromatolite diversity: reflection of metazoan appearance. *Science* 174, 825–827.
- Awramik S.M., 1991. Archean and Proterozoic stromatolites. In: Riding R. (ed). *Calcareous algae and stromatolites*. pp. 289-304. Springer-Verlag, Heidelberg
- Babcock J.A., 1974. The role of algae in the formation of the Capitan Limestone (Permian, Guadalupian), Guadalupe Mountains, west Texas and New Mexico. Tesi di Dottorato. University of Wisconsin - Madison, 241 p.
- Barabesi C., Galizzi A., Mastromei G., Rossi M., Tamburini E., Perito B., 2007. Bacillus subtilis gene cluster involved in calcium carbonate biomineralization. *Journal of Bacteriology* 189, 228–235.
- Bargossi G.M., Rottura A., Vernia L., Visona D., Tranne C., 1998. Geologia e petrografia delle migmatiti permiane: il complesso vulcanico atesino e le plutoniti di Bressanne-Chiusa e Cima d'Asta. *Mem. Soc. Geol. It.* 53.
- Bau M., Dulski P., 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 119, 213-223.

- Bau M., Dulski P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79, 37–55.
- Bechstadt T., Brandner R., Mostler H., Schmidt K., 1978. Aborted rifting in the Triassic of the Eastern and Southern Alps. *Neues Jahrb. Geol. Paleont. Abh.* 156 (2), 157-158.
- Berner R.A., Kothavala Z., 2001. GEOCARB III. A revised model of atmospheric CO₂ over Phanerozoic time. *American Journal of Science* 301, 182–204.
- 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.
- Beukes N.J., 1987. Facies relations, depositional environments and diagenesis in a major early Proterozoic stromatolitic carbonate platform to basinal sequence, Campbellrand Subgroup, Transvaal Supergroup, Southern Africa. *Sedimentary Geology* 54, 1–46.
- Biddle K.T., 1979. Characteristics Of Triassic Carbonate Buildups Of The Dolomite Alps, Italy: Evidence From The Margin-To-Basin Depositional System. *Tesi di Dottorato*, Rice University, Houston.
- Biddle K.T., 1981. The basinal Cipit boulders: indicators of Middle to Upper Triassic buildup margins, Dolomite Alps, Italy. *Riv. Ital. Paleont. Strat.* 86, 779-794.
- Blendiger W., 1985. Middle Triassic strike-slip tectonics and igneous activity of the Dolomites (Southern Alp). *Tectonophysics* 113, 105- 121.
- Bodiselič B., Koeberl C., Master S., Reimold W.U., 2005. Estimating duration of Neoproterozoic snowball glaciations from Ir anomalies. *Science* 308, 239–242.
- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse M.J., 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 43–60.
- Bonadiman C., Coliorti M., Siena F., 1994. Petrogenesis and T-FO₂ estimates of Monzoni complex (Central Dolomites, Southern Alps): a Triassic shoshonitic intrusion in a transcurrent geodynamic setting. *Eur J. Mineral.* 6, 943-966.
- Bosellini A., Doglioni C., 1988. Progradation geometrics of Triassic carbonate platform of the Dolomites, and their large-scale physical stratigraphy. *Amer. Assoc. Petrol. Geol., Mediterranean Basins Conference, Field Trip 6*, 1-42, Nice.
- Bosellini A., 1965. Lineamenti strutturali delle Alpi meridionali durante il Pemo-Trias. *Mem. Mus. Storia Nat. Ven. Trid.* 15, 1-72.

- Bosellini A., 1967. La tematica deposizionale della Dolomia Principale (Dolomiti Prealpi Venete). *Boll. Soc. Geol. It.* 86, 133 - 169.
- Bosellini A., 1968. Paleogeologia pre-anisica delle Dolomiti centro-settentrionali. *Memorie dell'Accademia Nazionale dei Lincei* s. 8, v. 9, 1 -34.
- Bosellini A., 1973. Modello geodinamico e paleotettonico delle Alpi Meridionali durante il Giurassico-Cretacico. Sue possibili applicazioni agli Apennini. *Ac. Naz. Lincei Quad.* 183, 163-205.
- Bosellini A., 1982. Geologia dei passi Dolomitici circostanti il Gruppo del Sella. In: Castellarin A., Vai G.B. (eds). *Giuda alla Geologia del Sudalpino centro-orientale. Guide Geol. Reg. Soc. Geol. It.* 267-272.
- Bosellini A., 1984. Progradation geometries of carbonate platforms: Example from the Triassic of the Dolomites (northern Italy): *Sedimentology* 31, 1-24.
- Bosellini A., 1989. La storia geologica delle Dolomiti, San Vito di Cadore, Edizioni Dolomiti.
- Bosellini A., Hardie L.A., 1988. Facies e cicli della Dolomia Principale delle Alpi Venete. *Memorie della Società Geologica Italiana* 30, 245-266.
- Bosellini A., Hsu K.J., 1973. Mediterranean Plate Tectonics and Triassic Palaeogeography. *Nature* 249, 144-146.
- Bosellini A., Castellarin A., Rossi P.L., Simboli G., Somnavilla E., 1977. Schema sedimentologico e stratigrafico per il Trias medio della Val di Fassa ed aree circostanti (Dolomiti centrali). *Giornale di Geologia* (2) XLII, fasc. I, 83-108.
- Bosellini A., Neri C., 1991. The Sella Platform (Upper Triassic, Dolomites, Italy). *Dolomieu Conference on Carbonate Platform and Dolomitizzazione*, Guidebook Excursion B, 30 pp.
- Bosellini A., Gianolla P., Stefani M., 2003. Geology of the Dolomites. *Episodes* 26, 181-185.
- Bosence D.W.J., Bridges P.H., 1995. A review of the origin and evolution of carbonate mud-mounds. *IAS Special Publication* 23, 3-9.
- Brack P., Rieber H., 1993. Towards a better definition of the Anisian/Ladinian boundary: New biostratigraphic data and correlation of boundary sections from Southern Alps. *Eclogae Geologicae Helveticae* 86, 415-527.
- Brack P., Mundil R., Oberli F., Meier M., Rieber H., 1996. Biostratigraphic and radiometric age data question the Milankovitch characteristics of the Latemàr (Southern Alps, Italy). *Geology* 24, 371-375.
- Braga J.C., Martín J.M., Riding R., 1995. Controls on microbial dome fabric development along a carbonate-siliciclastic shelf-basin transect, Miocene, S.E. Spain. *Palaios* 10, 347-

361.

- Brandner R., 1984. Meeresspiegelschwankungen und Tectonic in der Trias der NW Tethys. *Jahrb. Geol. Bundesanst.* 126, 287-325.
- Brandner R., Flügel E., Senowbari-Daryan B., 1991. Biotic and microfacies criteria of carbonate slope boulders: Implications for the reconstruction of source areas (Middle Triassic, Mahlknecht Cliff, Dolomites). *Facies* 25, 279-296.
- Brehm U., Palinska K.A., Krumbein W.E., 2004. Laboratory cultures of calcifying biomicrospheres generate ooids — a contribution to the origin of oolites. *Carnets de Géologie / Notebooks on Geology: Letter 2004/03 (CG2004_L03)*.
- Brehm U., Krumbein W.E., Palinska K.A., 2006. Biomicrospheres generate ooids in the laboratory. *Geomicrobiol. J.* 23, 545–550.
- Brennan S.T., Lowenstein T.K., Horita J., 2004. Seawater chemistry and the advent of biocalcification. *Geology* 32, 473–476.
- Brocks J.J., Summons R.E., 2003. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. In: Holland H.D., Turekian K. (eds). *Treatise on Geochemistry* 8, 63-115, Elsevier.
- Brocks J.D., Logan G.A., Buick R., Summons R.E., 1999. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science* 285, 1033-1036.
- Broglio-Loriga C., Masetti D., Neri C., 1983. La Formazione di Werfen (Scitico) delle Dolomiti occidentali: sedimentologia e biostratigrafia. *Riv. Ital. Paleont. Strat.* 58, 501 - 598.
- Brooks J.D., Gould K., Smith J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* 222, 257- 259.
- Brusca C., Gaetani M., Jadoul F., Viel G., 1982. Paleogeografia ladinico-carnica e metallogenese del Sudalpino. *Mem. Soc. Geol. It.* 22, 65-82.
- Buick R., Dunlop J.S.R., Groves D.I., 1981. Stromatolite recognition in ancient rocks: an appraisal of irregular laminated structures in an early Archaean chert–barite unit from North Pole, Western Australia. *Alcheringa* 5, 161-181.
- Buick R., Groves D.I., Dunlop J.S.R., 1995. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga: comment and reply. *Geology* 23, 191.
- Burne R.V., Moore L.S., 1987. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios* 2, 241–254.
- Cabioch G., Camoin G.F., Montaggioni L.F., 1999. Postglacial growth history of a French Polynesian barrier reef tract, Tahiti, central Pacific. *Sedimentology* 46, 985–1000.

- Cabioch G., Camoin G., Webb G.E., Le Cornec F., Garcia Molina M., Pierre C., Joachimski M.M., 2006. Contribution of microbialites to the development of coral reefs during the last deglacial period: case study from Vanuatu (South-West Pacific). *Sedimentary Geology* 185, 297–318.
- Camoin G., Gautret P., Montaggioni L.F., Cabioch G. 1999. Nature and environmental significance of microbialites in Quaternary reefs: the Tahiti paradox. *Sediment. Geol.* 126, 271–304.
- Camoin G., Cabioch G., Eisenhauer A., Braga J.C., 2006. Environmental significance of microbialites in reef environments during the Last Deglaciation. *Sediment. Geol.* 185, 277–295.
- 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 Metayer-Levrel G., Perthuisot J.P., 1999. Bacterial roles in the precipitation of carbonate minerals. In: Riding R., Awramik S. (eds). *Microbial Sediments*. Springer, Berlin.
- Castellarin A., Lucchini F., Rossi P.L., Simboli G., Bosellini A., Somnavilla E., 1980. Middle Triassic magmatism in southern Alps. II: a geodynamic model. *Rivista italiana di paleontologia e stratigrafia* 85 (03-04), 1111-1124.
- Castellarin A., Rossi P.L., 1981. The Southern Alps: (an aborted Middle Triassic mountain chain). *Eclogae Geol. Helv.* 74, 313-316.
- Castellarin A., Lucchini F., Rossi P.L., Selli L., Simboli G., 1988. The Middle Triassic magmatic-tectonic are development in the Southern Alps. *Tectonophysics* 46, 79-89.
- Castellarin A., Selli L., 1998. Meccanismi generici dell'intrusioni evaporitiche medio triassiche delle Dolomiti occidentali. *Mem. Soc. Geol. It.* 53, 39-43.
- Castellarin A., Selli L., Picotti V., Cantelli L., 1998. La tettonica delle Dolomiti nel quadro delle Alpi Meridionali orientali: Memorie della Società Geologica Italiana 53, 133-143.
- Chafetz H.S., 1986. Marine peloids, a product of bacterially induced precipitation of calcite. *J. Sedim. Petrol.* 56, 812- 817.
- Chappe B., Albrecht P., Michaeils W., 1982. Polar lipids of archaebacteria in sediments and petroleums. *Science* 217, 65-66.
- Chen J., Summons R.E., 2001. Complex patterns of steroidal biomarkers in Tertiary lacustrine sediments of the Biyang Basin, China. *Organic Geochemistry* 32, 115-126.

- 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.
- Corsetti, F.A., Grotzinger J.P., 2005. Origin and significance of tube structures in Neoproterozoic post-glacial cap carbonates: Example from Noonday Dolomite, Death Valley, United States. *Palaios* 20, 348–362.
- Crevello P.D., Wilson J.L., Sarg J.L., Read J.F. (eds), 1989. Dynamics of Tethyan carbonate platforms: Controls on carbonate platforms and basin development. *Soc. Econ. Paleont. Miner., Spec. Publ.* 44, 3-13.
- Cros P., 1967. Hypothèse sur la genèse de brèches triasiques dans les Dolomites italiennes. *C. R. Acad. Sc. Paris, S.D.* 264, 793–796.
- Cuif J.P., 1965. Sur les rapports des genres des madréporaires, *Montlivaltia* Lam. et *Thecosmilia* M. Edw. Et H. et leur présence au Trias. *Bull. Géol. Soc. France, Sér. 7, v. 7*, 530-536.
- Cuif J.P., 1974. Recherches sur les Madréporaires du Trias II. *Astraeoidea*. Révision des genres *Montlivaltia* et *Thecosmilia*. Etude de quelques types structuraux du Trias de Turquie: *Bull. Mus. Natl. Hist. Nat., Paris, Sér. 3, no. 275, Sci. Terre* 40, 293-400.
- Dal Piaz G.V., Martini S., 1998. Evoluzione litosferica e magmatismo del dominio (austro-sudalpino dell'orogenesi varisca al rifiting permo-mesozoico. *Mem. Soc. Geol. It.* 53, 23-33.
- 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 Zanche V., Farabegoli E., 1981. Anisian paleogeographic evolution in the central-western Southern Alps. *Mem. Soc. Geol.* 40, 399-411.
- De Zanche V., Giannola P., Mietto P., Sioryaes C., Vial P.R., 1993. Triassic sequence stratigraphy in the Dolomites (Italy). *Mem. Sc. Geol., Padova.* 45, 1-27.
- De Zanche V., Giannolla P., 1995. Litostratigrafia al limite Ladinico-Carnico nel Sudalpino orientale. *Annali Università di Ferrara* 5, 41-48.
- Decho A.W., Visscher P.T., Reid R.P., 2005. Production and cycling of natural microbial exopolymers (EPS) within a marine stromatolite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 219, 71–86.

- Défarage C., Gautret P., Reitner J., Trichet J., 2009. Defining organominerals: Comment on 'Defining biominerals and organominerals: Direct and indirect indicators of life' by Perry et al. (2007, *Sedimentary Geology* 201, 157-179). *Sedimentary Geology* 213, 152-155.
- Des Marais D.J., 1995. The biogeochemistry of hypersaline microbial mats. In: Jones J.G. (ed). *Advances in Microbial Ecology*. Plenum, New York. pp. 251-274.
- 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.
- Dill R.F., Shinn E.A., Jones A.T., Kelly K., Steinen R.P., 1986. Giant subtidal stromatolites forming in normal salinity waters. *Nature* 324, 55-58.
- Doglioni C., 1982. Tettonica triassica nella valle di Livinallongo (Dolomiti centrali). *Annali dell'Università di Ferrara Serie IX, Vol. VIII, N.1*.
- Doglioni C., 1984a. Tettonica triassica transpressiva nelle Dolomiti. *Giorn. Geologia. S. 3, 46/2, 47-60*.
- Doglioni C., 1984b. Triassic diapiric structures in the Central Dolomites. *Eclogae Geol. Helv.* 77, 261-285..
- Doglioni C., 1987. Tectonics of the Dolomites (Southern Alps, Northern Italy). *Journ. Struct. Geol.* 9, 181-193.
- Doglioni C., 1988. Examples of strike-slip tectonics on platforms-basin margin. *Tectonophysics* 156, 293-302.
- Doglioni C., Bosellini A., 1987. Eoalpine and mesoalpine tectonics in the Southern Alps. *Geol. Rund.* 76, 735-754, Stuttgart.
- Doglioni C., Neri C., 1989. Anisian tectonic in the Passo Rolle area. *Rend. Soc. Geol. It.* 11, 197-204.
- Dravis J.L., 1983. Hardened subtidal stromatolites, Bahamas. *Science* 219, 385-386.
- Dravis J.J., Yurewicz D.A., 1985. Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy. *J. Sed. Petrol.* 55, 795-804.
- Dupraz C., Strasser A., 1999. Microbialites and micro-encrusters in shallow coral bioherms (Middle to Late Oxfordian, Swiss Jura mountains). *Facies* 4, 101-129.
- Dupraz C., Strasser A., 2002. Nutritional modes in coral-microbialite reefs (Jurassic, Oxfordian, Switzerland): Evolution of trophic structure as a response to environmental change. *Palaios* 17, 449-471.

- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T., 2009. Processes of Carbonate Precipitation in Modern Microbial Mats. *Earth Sciences Reviews* 96, 141-162.
- Egenhoff E., Peterhansel A., Bechstadt T., Zuhlke R., Grottsch J., 1999. Facies architecture of an isolated carbonate platform: tracing the cycles of the Latemar (Middle Triassic, northern Italy). *Sedimentology* 46, 893-912.
- Eglinton G., Calvin M., 1967. Chemical fossils. *Scientific American* 216, 32-43.
- Eglinton G., Benitez-Nelson B.C., Pearson A., McNichol A.P., Bauer J.E., Druffel E.R.M., 1997. Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science* 277, 796–799.
- Ehrlich H.L., 1998. Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth-Sci. Rev.* 45, 45-60.
- Engel M., Macko S.A. (eds), 1993. *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Publ. Corp., 861 p., New York.
- Farabegoli E., Viel G., 1982. Litostratigrafia della Formazione di Werfen (Trias inferiore) delle Dolomiti Occidentali. *Industria Mineraria* 6, 3-14.
- Farmer J.D., 2000. Hydrothermal systems: doorways to early biosphere evolution. *GSA Today* 10, 1–10.
- Feldmann M., McKenzie J.A., 1997. Messinian stromatolite- thrombolite associations, Santa Pola, SE Spain: an analogue for the Palaeozoic?. *Sedimentology* 44, 893–914.
- Ferrara G., Innocenti F., 1974. Radiometric age evidences of a Triassic thermal event in (the Southern Alps). *Geol. Rundschau* 63, 572-581.
- Fischer A.G., 1965. Fossils, early life, and atmospheric history. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 53, 1205–1215.
- Flügel E., 1994. Pangean shelf carbonates: controls and paleoclimatic significance of Permian and Triassic reefs. *Geological Society of America, Special Paper* 288, 247–266.
- Flügel E., 2004. *Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application*. Berlin: Springer, 976 pp.
- Flügel E., Hillmer G., Scholz J., 1993. Microbial carbonates and reefs: an introduction. *Facies* 29, 1-2.
- Fois E., Gaetani M., 1981. The northern margin of the Civetta buildup. Evolution during the Ladinian and the Carnian. *Riv. It. Paleont. Strat.* 86 (3), 469-542.

- Franke R.B., Bazylinski D.A., 2003. Biologically induced mineralization by bacteria. In: Dove P.M., Weiner S., De Yoreo J.J. (eds). *Biomineralization*. Mineralogical Society of America, from North Pole, Western Australia. *Alcheringa* 5, 161–181.
- Fürsich F.T., Wendt J., 1977. Biostratigraphy and palaeoecology of the Cassian Formation (Triassic) of the Southern Alps. *Palaeogeogr. Paleoclimatol. Palaeoecol.* 22, 257-323.
- Gaetani M., Fois E., Jadoul F., Nicora A., 1981. Nature and evolution of Middle Triassic carbonate buildups in the Dolomites (Italy). *Marine Geology* 44, 25-57.
- Ganz H., Kalkreuth W., 1987. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evolution of source rock and oil shale potentials. *Fuel* 66, 708–711.
- Garrett P., 1970. Phanerozoic stromatolites: noncompetitive ecologic restriction by grazing and burrowing animals. *Science* 169, 171–173.
- Gebelein C.D., 1974. Biological control of stromatolite microstructure: implications for Precambrian time stratigraphy. *American Journal of Science* 274, 575–598.
- Gianolla P., Neri C., 2007. Formazione di Wengen. In: Cita Sironi M.B., Abbate E., Balini M., Conti M.A., Falorni P., Germani D., Gropelli G., Manetti P., Petti F.M. (eds). *Carta Geologica d'Italia 1:50.000, Catalogo delle Formazioni – Unità tradizionali (2), QUADERNI serie III, 7/VIII, S.E.L.CA, Firenze, 111-124.*
- Gianolla P., De Zanche V., Mietto P., 1998a. Triassic Sequence Stratigraphy in the Southern Alps. Definition of sequences and basin evolution. In: de Graciansky P.C., Hardenbol J., Jacquin T., Vail P.R., Ulmer-Scholle D. (eds). *Mesozoic-Cenozoic Sequence Stratigraphy of European Basins: SEPM Special Publication 60, 723-751.*
- Gianolla P., Ragazzi E., Roghi G., 1998b. Upper Triassic amber from the Dolomites (Northern Italy). A paleoclimatic indicator?. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia* 104, 381-390.
- Gluyas J., Swarbrick R., 2004. *Petroleum Geoscience*. Blackwell Publishing, 390 pp.
- Goldhammer R.K., Dunn P.A., Hardie L.A., 1990. Depositional cycles, composite sea-level changes, cycles stacking patterns, and hierarchy of stratigraphic forcing: Example from Alpine Triassic platform carbonates. *Geol. Soc. America Bull.* 102, 535-562.
- Goldhammer R.K., Harris M.T., Dunn P.A., Hardie L.A., 1994. Sequence stratigraphy and system tract development of the Latemar Platform, Middle Triassic of the Dolomites (Northern Italy): Oucrop calibration keyed by cycle patterns. *AAPG Mem.* 57, 353-387.
- Goldschmidt V.M., 1954. *Geochemistry*. Oxford, Clarendon Press.

- 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.
- Grandjean P., Cappetta H., Michard A., Albarède F., 1987. The assessment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 181–186.
- Grandjean P., Cappetta H., Albarède F., 1988. The REE and ϵNd of 40–70 Ma old fish debris from the West-African platform. *Geophys. Res. Lett.* 15, 389–392.
- Grandjean-Lécuyer P., Feist R., Albarède F., 1993. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2507–2514.
- Grimalt J.O., Albaigés 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., Albaigés J., 1992. Lipid biogeochemistry of *Phormidium* and *Microcoleus* mats. *Org. Geochem.* 26, 509-530.
- Grotzinger J.P., 1986. Cyclicity and paleoenvironmental dynamics, Rocknest platform, northwest Canada. *Geological Society of America Bulletin* 97, 1208–1231.
- Grotzinger J.P., 1989b. Facies and evolution of Precambrian carbonate depositional systems: emergence of the modern platform archetype. In: Crevello P.D., Wilson J.L., Sarg J.F., Read J.F. (eds). *Controls on Carbonate Platform and Basin Development*. Tulsa, OK: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. SEPM special publication 44, 79–106.
- Grotzinger J.P., 1990. Geochemical model for Proterozoic stromatolite decline. *American Journal of Science*, 290-A, 80–103.
- Grotzinger J.P., Kasting J.F., 1993. New constraints on Precambrian ocean composition. *Journal of Geology* 101, 235–243.
- Grotzinger J.P., Knoll A.H., 1995. Anomalous carbonate precipitates: is the Precambrian the key to the Permian?. *Palaios* 10, 578–596.
- Grotzinger J.P., Knoll A.H., 1999. Stromatolites in Precambrian carbonates: evolutionary mileposts or environmental dip-sticks?. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences* 27, 313–358.
- Grotzinger J.P., Read J.F., 1983. Evidence for primary aragonite precipitation, lower Proterozoic (1.9-Ga) Rocknest Dolomite, Wopmay Orogen, Northwest Canada. *Geology* 11, 710–713.
- Grotzinger J.P., Rothman D.R., 1996. An abiotic model for stromatolite morphogenesis.

- Nature 383, 423–425.
- Guido A., Jacob J., Gautret P., Laggoun-Défarge F., Mastandrea A., Russo F., 2007. Molecular fossils and other organic markers as palaeoenvironmental indicators of the Messinian CdB formation: normal versus stressed marine deposition (Rossano Basin, Northern Calabria, Italy). *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 255, 265– 283.
- Gürich G., 1906. Les spongiostromides du Viséen de la Province de Namur. *Musée Royal d'Histoire Naturelle de Belgique, Mémoires* 3 (4), 1–55, 13 pls.
- Hardie L.A., Newton Wilson E., Goldhammer R.K., 1991. Cyclostratigraphy and dolomitization of the Middle Triassic Latemar build-up in the Dolomites, Northern Italy. *Dolomieu Conference, Guidebook Excursion F 56*, 383-441.
- Haskin L.A., 1979. On rare-earth element behavior in igneous rocks. In: Ahrens L.H. (ed). *Proc. 2nd Int. Conf. Origin and Distribution of the Elements*. Pergamon, pp. 175-189.
- 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.
- Heindel K., Birgel D., Peckmann J., Kuhnert H., Westphal H., 2010. Formation of deglacial microbialites in coral reefs off Tahiti (IODP 310) involving sulfate-reducing bacteria. *Palaios* 25, 618-635.
- Henderson P., Henderson G.M., 2009. *The Cambridge Handbook of Earth Science Data*. Cambridge University Press, 286 pp., Cambridge.
- Hendry J.P., Pearson M.J., Trewin N.H., Fallick A.E., 2006. Jurassic septarian concretions from NW Scotland record interdependent bacterial, chemical and physical processes of marine mudrock diagenesis: *Sedimentology* 53, 537-565.
- 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.
- Hillgärtner H., Dupraz C., Hug W., 2001. Microbially induced cementation of carbonate sands: are micritic meniscus cement good indicators of vadose diagenesis? *Sedimentology* 48, 117–131.
- Hoehler T.M., Bebout B.M., Des Marais D.J., 2001. The role of microbial mats in the production of reduced gases on the early Earth. *Nature* 412, 324–327.
- Hoffman P.F., 1975. Shoaling-upward shale-to-dolomite cycles in the Rocknest Formation (lower Proterozoic), Northwest Territories, Canada. In: Ginsburg R.N. (ed). *Tidal*

- Deposits. New York: Springer, pp. 257–265.
- Hofmann H.J., 1998. Synopsis of Precambrian fossil occurrences in North America. In: Lucas S. B., St-Onge M.R. (co-ords). *Geology of Canada* 7, 271–376.
- Hofmann H.J., Grey K., Hickman A.H., Thorpe R.I., 1999. Origin of 3.45 Ga coniform stromatolites in Warrawoona Group, Western Australia. *Geological Society of America Bulletin* 111, 1256–1262.
- Hoffman P.F., Schrag D.P., 2002. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova* 14, 129–155.
- Holland H.D., 1994. Early Proterozoic atmospheric change. In: Bengtson S. (ed). *Early Life on Earth*. Nobel Symposium, vol. 84. Columbia University Press, New York, pp. 237–244.
- Huang D.F., Zhang D.J., Li J., 1994. The origin of 4-methylsteranes and pregnanes from Tertiary strata in the Qaidam Basin, northwest China. *Geochemistry* 22, 343–348.
- 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.
- 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.
- Hunt J.M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd Edition. Freeman, pp. 256, New York.
- Illich H.A., 1983. Pristane, phytane, and lower molecular weight isoprenoid distributions in oils. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin* 67, 385-93.
- Ilyin A.V., 1998a. Rare-earth geochemistry of “old” phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chem. Geol.* 144, 243–256.
- Ilyin A.V., 1998b. Rare-earth element geochemistry of the Mesozoic phosphorites of the East European Platform, with applications to some problems of phosphogenesis. *Geochem. Int.* 36, 489 – 495.
- Jackson M.J., 1989. Lower Proterozoic Cowles Lake foredeep reef, N.W.T., Canada. In: Geldsetzer H.H.J., James N.P., Tebbutt G.E. (eds). *Reefs, Canada and Adjacent Area*. Calgary: Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir 13, 64–71.
- Jacob J., Disnar J.R., Boussafir M., Albuquerque A.L.S., Sifeddine A., Turcq B., 2005.

- Pentacyclic triterpene methyl ethers in recent lacustrine sediments (Lagoa do Caçó, Brazil). *Organic Geochemistry* 36, 449-461.
- James N.P., Gravestock D.I., 1990. Lower Cambrian shelf and shelf margin build-ups, Flinders Ranges, South Australia. *Sedimentology* 37, 455–480.
- Jarvis I., Jarvis K.E., 1985. Rare-earth element geochemistry of standard sediments: a study utilizing inductively coupled plasma spectrometry. *Chem. Geol.* 53, 335-344.
- Jenkins G.S., 2003. GCM greenhouse and high-obliquity solutions for early Proterozoic glaciation and middle Proterozoic warmth. *Journal of Geophysical Research* 108, D3, 4118.
- Kah L.C., Knoll A.H., 1996. Microbenthic distribution of Proterozoic tidal flats: environmental and taphonomic considerations. *Geology* 24, 79–82.
- Kah L.C., Riding R., 2007. Mesoproterozoic carbon dioxide levels inferred from calcified cyanobacteria. *Geology* 35, 799–802.
- Kamber B.S., Bolhar R., Webb G.E., 2004. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe; evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research* 132, 379–399.
- Kamber B.S., Greig A., Collerson K.D., 2005. A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1041-1058.
- Kannenbergh E.L., Poralla K., 1999. Hopanoid biosynthesis and function in bacteria. *Naturwissenschaften* 86, 168-176.
- Kasting J.K., 1991. Box models for the evolution of atmospheric oxygen: an update. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 97, 125–131.
- Kasting J.F., Howard M.T., 2006. Atmospheric Composition and Climate on the Early Earth. *Phil. Trans. R. Soc. B* 361, 1733-1742.
- Keim L., Schlager W., 1999. Automicrite facies on steep slopes (Triassic, Dolomites, Italy). *Facies* 41, 15-26.
- Kennard J.M., James N.P., 1986. Thrombolites and stromatolites: two distinct types of microbial structures. *Palaios* 1, 492–503.
- Kershaw S., Zhang T., Lan G., 1999. A microbialite crust at the Permian-Triassic boundary in south China, and its palaeoenvironmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 146, 1–18.
- Khadkikar A.S., Rajshekhar C., 2003. Microbial cements in Holocene beachrocks of South

- Andaman Islands, Bay of Bengal. *Current Science* 84, 933–936.
- Kiessling W., 2002. Secular variations in the Phanerozoic reef eco- system. In: Kiessling W., Flügel E., Golonka J. (eds). *Phanerozoic Reef Patterns*. Tulsa, OK: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. SEPM special publication 72, 625–690.
- Knorre H., Krumbein W.E., 2000. Bacterial calcification. In: Riding R.E., Awramik S.M. (eds). *Microbial Sediments*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 25–31.
- Konishi K., 1959. Identity of algal Tubiphytes Maslov, 1956, and hydrozoan genus *Nigriporella* Rigby, 1958. *Trans. & Proc. Palaeontol. Soc. Jap.* 35, 142.
- Krumbein W.E., Brehm U., Gerde G., Gorbushina A.A., Levit G., Palinska K., 2003. Biofilm, Biodictyon, and Biomat - Biolaminites, Oolites, Stromatolites - Geophysiology, Global mechanisms and Parahistology. In: Krumbein W.E., Paterson D.W., Zavarzin G.A. (eds). *Fossil and recent biofilms, a natural history of life on planet Earth*. pp. 1-28. Kluwer Academic Press Publishers, Dordrecht, the Netherlands.
- Laubscher H.P., Bernoulli D., 1977. Mediterranean and Tethys. In: Nairn et al. (eds). *The ocean basins and margins*. 4a, 1-28.
- Lawrence M.G., Greig A., Collerson K.D., Kamber B.S., 2006. Rare Earth Element and Yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry* 12, 39-72.
- Leinfelder R.R., Krautter M., Latenser R., Nose M., Schmid D.U., Schweigert G., Werner W., Keupp H., Brugger H., Herrmann R., Rehfeld-Kiefer U., Schroeder J.H., Reinhold C., Koch R., Zeiss A., Schweizer V., Christmann H., Menges G., Luterbacher H., 1994. The origin of Jurassic reefs: current research developments and results. *Facies* 31, 1–56.
- Leinfelder R.R., Nose M., Schmid D.U., Werner W., 1993. Microbial crusts of the Late Jurassic: composition, palaeoecological significance and importance in reef construction. *Facies* 29, 195–229.
- Leinfelder R.R., Schmid D.U., 2000. Mesozoic reefal thrombolites and other microbolites. In: Riding R., Awramik S.M. (eds). *Microbial Sediments*. pp. 289-294. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Leonardi P., 1961a. Il Gruppo dello Sciliar e le scogliere coralline dolomitiche. *Ann. Univ. Ferrara* 9 (3). 1-83.
- Leonardi P., 1961b. Triassic coraligenous reefs in the Dolomites. *Annali Univ. Ferrara, N.S., Sez.* 9 (3), 127-155.

- Leonardi P., 1967. Calcare del Latemar e dolomia della Rosetta. In: Leonardi P. (ed). *Le Dolomiti* 1, 211-213.
- Lindsay J.F., Brasien M.D., McLoughlin N., Green O.R., Fogel M., McNamara K., Steele A., Mertzman S.A., 2003. Abiotic Earth - establishing a baseline for earliest life, data from the Archaean of Western Australia. Lunar and Planetary Institute, Annual Meeting. Lunar, Planetary Institute Contribution 1156, p. 1137.
- Logan B.W., 1961. Cryptozoon and associated stromatolites from the Recent, Shark Bay, Western Australia. *Journal of Geology* 69, 517–533.
- Logan B.W., Hoffman P., Gebelein C.D., 1974. Algal mats, cryptalgal fabrics, and structures, Hamelin Pool, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 22, 140–194.
- Logan G.A., Eglinton G., 1994. Biochemistry of the Miocene lacustrine deposit, at Clarkia, northern Idaho, USA. *Organic Geochemistry* 21, 857–870.
- Lowe D.R., 1980. Stromatolites 3,400–3,500 Myr old from the Archean of Western Australia. *Nature* 284, 441–443.
- Lowe D.R., 1983. Restricted shallow-water sedimentation of early Archean stromatolitic and avaporitic strata of the Strelley Pool Chert, Pilbara Block, Western Australia. *Precambrian Research* 19, 239–283.
- Lowe D.R., 1994. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga. *Geology* 22, 387–390.
- Lowe D.R., 1995. Abiological origin of described stromatolites older than 3.2 Ga: comment and reply. *Geology* 23, 191–192.
- Lowenstam H.A., Weiner S., 1989. *On Biomineralization*. Oxford University Press, New York.
- Lu H., Sheng G., Peng P., Ma Q., Lu Z., 2011. Identification of C₂₄ and C₂₅ lanostanes in Tertiary sulfur rich crude oils from the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, Northern China. *Organic Geochemistry* 42, 146–155.
- Lucchini F., Rossi P.L., Simboli G., 1982. Il magmatismo triassico dell'area di Predazzo (Alpi Meridionali, Italia). In: Castellarin A., Vai G. (eds). *Guida alla geologia del Sudalpino centrorientale*. Guide Geol. Reg. S.G.I., 221 -229.
- 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.

- 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., 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.
- Mann S., 2001. *Biomineralization-Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*. Oxford University Press, Oxford.
- Mann A.L., Goodwin N.S., Lowe S., 1987. Geochemical characteristics of lacustrine source rocks: a combined palynological/molecular study of a Tertiary sequence from offshore China, in *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association. 60th Annual Convention*. Jakarta, Indonesian Petroleum Association, pp. 241-258.
- Marinelli M., Viel C., Farabegoli E., 1980. Il Permo-Trias delle Alpi Meridionali: evoluzione tardo-ercinica di un bacino marginale di retroarco sialico. *L'industria Mineraria* 6, 1-14.
- Martín J.M., Braga J.C., Riding R., 1993. Siliciclastic stromatolites and thrombolites, late Miocene, S.E. Spain. *Journal of Sedimentary Petrology* 63, 131–139.
- Martini I.P., Rau A., Tongiorni M., 1986. Syntectonic sedimentation in a Middle Triassic rift, Northern Apennines, Italy. *Sedim. Geology* 47, 191-219.
- Marty D., 1983. *Cellulolyse et méthanogenèse dans les sédiments marins*. Tesi di Laurea. Univ. Aix-Marseille I, Marseille.
- Maslen E., Grice K., Gale J.D., Hallmann C., Horsfield B., 2009. Crocetane: A potential marker of photic zone euxinia in thermally mature sediments and crude oils of Devonian age. *Organic Geochemistry* 40 (1), 1-11.
- Maslov V.P., 1956. Fossil calcareous algae of the USSR. *Trudy Inst. Geol. Nauk Akad. Nauk S.S.S.R.* 160, 1-302.
- Masetti D., Neri C., Bosellini A., 1991. Deep-water asymmetric cycles and progradation of carbonate platforms governed by high frequency eustatic oscillation (Triassic of the Dolomites). *Geol.* 19, 336-339.
- Mason S.F., 1992. *Chemical evolution*. Clarendon Press, Oxford UK.

- Massari F., Neri C., 1997. The infill of a supradetachment (?) basin: the continental to shallow-marine upper Permian succession of Dolomites and Carnia (Italy). *Sedim. Geol.* 110, 181-221.
- Massari F., Neri C., Pittau P., Fontana D., Stefani C., 1994. Sedimentology, palynostratigraphy and sequence stratigraphy of a continental to shallow-marine rift-related succession: Upper Permian of the Eastern Southern Alps (Italy). *Mem. Sc. Geol.*, 46, 1199-243
- Mastandrea A., Neri C., Russo F., 1997. Conodont Biostratigraphy of the S. Cassiano Farmation surrounding the Sella Massif (Dolomites, Italy): implications for sequences stratigraphic models of the Triassic of the Southern Alps. *Riv. Ital. Paleont. Strat.* 103, 1-9.
- McArthur J.M., Walsh J.N., 1984. Rare-earth geochemistry of phosphorites. *Chem. Geol.* 47, 191-220.
- McConnaughey T., 1989. Biomineralization mechanisms. In: Crick R.E. (ed). *Origin, Evolution, and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals*. Plenum, New York, pp. 57-73.
- McLennan S.M., Taylor S.R., Hemming S.R., 2006. Composition, differentiation, and evolution of continental crust: Constraints from sedimentary rocks and heat flow. In: Brown M., Rushmer T. (eds). *Evolution and Differentiation of the Continental Crust*. Cambridge Univ. Press, pp. 92-134.
- Mello M.R., Gaglianone P.C., Brassell S.C., Maxwell J.R., 1988. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Mar. Petrol. Geol.* 5, 205-223.
- Merz M.U.E., 1992. The biology of carbonate precipitation by cyanobacteria. *Facies* 26, 81-102.
- Michaelis W., Albrecht P., 1979. Molecular fossils of Archaeobacteria in kerogen. *Naturwissenschaften* 66 (8), 420-422.
- Michard A., Albarède F., 1986. The REE Content of Some Hydrothermal Fluids. *Chemical Geology* 55 (1-2), 51-60.
- Mitterer R.M., 1968. Amino acid composition of organic matrix in calcareous oolites. *Science* 162, 1498-1499.

- Mittlerer R.M., Cunningham R.J., 1985. The interaction of natural organic matter with grain surfaces: implications for calcium carbonate precipitation. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Special Paper* 36, 17–31.
- Mojsisovics Von Mojvar E., 1879. *Die Dolomit-Riffe von Sudtirol und Venetien*. Alfred Holder, Vienna, 552 pp.
- 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.
- Moldowan J.M., Lee C.Y., Watt D.S., Jeganathan A., Slougui N.E., Gallegos E.J., 1991. Analysis and occurrence of C₂₆-steranes in petroleum and source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1065–1081.
- Montaser A., Golightly D.W., 1992. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, VCH Publishers, Inc., New York.
- Monty C.L.V., 1973. Precambrian background and Phanerozoic history of stromatolitic communities, an overview. *Ann. Soc. Geol. Belg.* 90, 585-624.
- Monty C.L.V., 1976. The origin and development of cryptalgal fabrics. In: Walter M.R. (ed). *Stromatolites, Developments in Sedimentology* 20, Amsterdam: Elsevier, pp. 193–249.
- Morse J.W., Arvidson R.S., Lüttge A., 2007. Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical Reviews* 107, 342-381.
- Mountjoy E.W., Riding R., 1981. Foreslope stromatoporoid-renalcid bioherm with evidence of early cementation, Devonian Ancient Wall reef complex, Rocky Mountains. *Sedimentology* 28, 299-319.
- Mycke B., Narjes F., Michaelis W., 1987. Bacteriohopanetetrol from chemical degradation of an oil shale kerogen. *Nature* 326, 179-181.
- Nance W.B., Taylor S.R., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, Issue 12, 1539–1551.
- Neri C., Russo F., Mastandrea A., Baracca A., 1995. Litostratigrafia, ammonoidi e conodonti della Formazione di S. Cassiano: la sezione dei Prati di Stuares (Stuares-Wiesen, Dolomiti) *Ann. Univ. Ferrara, Sci. Geol.* 5, 59-74.
- Neri C., Stefani M., 1998. Sintesi cronostratigrafica e sequenziale dell'evoluzione permiana superiore e triassica delle Dolomiti. *Mem. Soc. Geol. It.* 53, 417-463.

- Neumeier U., 1999. Experimental modelling of beachrock cementation under microbial influence. *Sedimentary Geology* 126, 35–46.
- Neuweiler F., Reitner J., 1995. Epifluorescence- microscopy of selected automicrites from lower Carnian Cipit-boulders of the Cassian formation (Seeland Alpe, Dolomites). In: Reitner J., Neuweiler F. (eds). *Mud Mounds: a Polygenetic Spectrum of Fine-grained Carbonate Buildups*. *Facies* 32, 26–28.
- Newell N.D., 1953. Depositional fabric in Permian reef limestones. *Jour. Geol.* 63, 301-309.
- Noffke N., Beukes N., Bower D., Hazen R.M., Swift D.J.P., 2008. An actualistic perspective into Archean worlds - (cyano-) bacterially induced sedimentary structures in the siliciclastic Nhlazatse Section, 2.9 Ga Pongola Supergroup, South Africa. *Geobiology* 6, 5–20.
- Noffke N., Beukes N., Hazen R., 2006a. Microbially induced sedimentary structures in the 2.9 Ga old Brixton Formation, Wit-watersrand Supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 146, 35–44.
- Noffke N., Eriksson K.A., Hazen R.M., Simpson E.L., 2006b. A new window into Early Archean life: Microbial mats in Earth's oldest siliciclastic tidal deposits (3.2 Ga Moodies Group, South Africa). *Geology* 34, 253–256.
- Noffke N., Nhleko N., Hazen R.M., 2003. Earth's earliest microbial mats in a siliciclastic marine environment (2.9 Ga Mozaan Group, South Africa). *Geology* 31, 673-677.
- Noth L., 1929. *Geologie des mittleren Cordevolgebietes zwischen Vallazza und Cencenighe (Dolomiten)*. *Jb. geol. B.A.* 79, 129-202.
- Ogilvie M.M., 1893. Contributions to the Geology of the Wengen and St. Cassian Strata in Southern Tyrol. *Quart. Journ. Geol. Soc.* 49, 1-78.
- Ogilvie M.M., 1894. Coral in the Dolomites of South Tyrol. *Geol. Mag.* 1, 1-10, 49-60.
- Ogilvie Gordon M.M., 1927. Das Grödner-, Fassa- und Enneberggebiet in den Südtiroler Dolomiten. *Abh. Geol. Bundesanst.* 24 (2), 1-376.
- Ogilvie Gordon M.M., 1929. *Geologie des Gebietes von Pieve (Buchenstein), St. Cassian und Cortina d'Ampezzo*. *Jahrb. d. Geol. Bundesanstalt* 79 (3-4), Padova.
- Olivier N., Hantzpergue P., Gaillard C., Pittet B., Leinfelder R.R., Schmid D.U., Werner W., 2003. Microbialite morphology, structure and growth: a model of the Upper Jurassic reefs of the Chay Peninsula (Western France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 193, 383–404.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., 1984. The microbial origin of fossil fuels. *Scientific*

- American 251, 44-51.
- Painter P.C., Snyder R.W., Starsinic M., Coleman M.M., Kuehn D.W., Davis A., 1981. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Appl. Spectrosc.* 35, 475–485.
- Parker P.L., 1969. Fatty acids and alcohols. In: Eglinton G., Murphy M. (eds). *Organic Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 357-373.
- Perry R.S., Mcloughlin N., Lynne B.Y., Sephton M.A., Oliver J.D., Perry C.C., Campbell K., Engel M.H., Farmer J.D., Brasier M.D., Staley J.T., 2007. Defining biominerals and organominerals: direct and indirect indicators of life. *Sedimentary Geology* 201, 157–179.
- Peters K.E., Kontorovich A.Eh., Moldowan J.M., Andrusevich V.E., Huizinga B.J., Demaison G.J., Stasova O.F., 1993. Geochemistry of selected oils and rocks from the central portion of the West Siberian Basin, Russia. *AAPG Bulletin* 77, 863-887.
- 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., 2005a. *The Biomarker Guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Second Edition.* Cambridge University Press., 625 pp., Cambridge, New York, Melbourne.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M., 2005b. *The Biomarker Guide. Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Second Edition.* Cambridge University Press., 635 pp., Cambridge, New York, Melbourne.
- Petrov P. Yu., Semikhatov M.A., 2001. Sequence organization and growth patterns of late Mesoproterozoic stromatolite reefs: an example from the Burovaya Formation, Turukhansk Uplift, Siberia. *Precambrian Research* 111, 257–281.
- Pia J., 1927. Thallophyta. In: Hirmer M. (ed). *Handbuch der Paläobotanik* 1, Munich: Oldenbourg, pp. 31–136.
- Pia J., 1937. *Stratigraphie und Tektonik der Dolomiten von Prags.* pp. 248, A. Wegerís fb. Hofbuchdruckerei, Wien.
- Picard S., Lécuyer C., Barrat J.A., Garcia J.P., Dromart G., Sheppard S.M.F., 2002. Rare-earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chem. Geol.* 186, 1–16.

- Pisa G., Farabegoli E., Ott E., 1979. Stratigrafia e paleogeografia dei terreni anisici della conca di Agordo e dell'alta Val di Zoldo (Dolomiti sudorientali). Mem. Soc. Geol. It. 18, 63-92.
- Pisa G., Castellarin A., Lucchini F., Rossi P.L., Simboli G., Bosellini A., Somnavilla E., 1980. Middle Triassic magmatism in Southern Alps I: a review or general data in the Dolomites. Riv. Ital. Paleont. Strat., 85. 1093-1110.
- 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. Amsterdam: Elsevier, pp. 389-411.
- Pope M.C., Grotzinger J.P., Schreiber B.C., 2000. Evaporitic subtidal stromatolites produced by in situ precipitation: textures, facies associations, and temporal significance. Journal of Sedimentary Research 70, 1139-1151.
- 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.
- Pratt B.R., James N.P., 1982. Cryptalgal-metazoan bioherms of early Ordovician age in the St. George Group, western Newfoundland. Sedimentology 29, 543-569.
- Pratt L.M., Comer J.B., Brassell S.C. (eds), 1992. Geochemistry of Organic Matter in Sediments and Sedimentary Rocks. SEPM Short Course 27, 29-72.
- Preto N., Hinnov L.A., Hardie L., De Zanche V., 2001. Middle Triassic orbital signature recorded in the shallow-marine Latemar carbonate buildup (Dolomites, Italy). Geology 29, n. 12, 1123-1126.
- Pruss S.B., Bottjer D.J., 2004. Early Triassic trace fossils of the western United States and their implications for prolonged environmental stress from the end Permian mass extinction. Palaios 19, 559-571.
- Reid R.P., Visscher P.T., Decho A.W., Stolz J.F., Bebout B.M., Dupraz C., Macintyre I.G., Paerl H.W., Pinckney J.L., Prufert-Bebout L., Steppe T.F., Des Marais D.J., 2000. The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stromatolites. Nature 406, 989-992.
- Reitner J., 1993. Modern cryptic microbialite/metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia); formation and concepts. Facies 29, 3-39.
- Reitner J., Gautret P., Marin F., Neuweiler F., 1995. Automicrocrites in modern marine microbialite. Formation model via organic matrices (Lizard Island, Great Barrier Reef,

- Australia). *Bulletin de l'Institut Océanographique (Monaco) Numéro Spécial 14*, 237–264.
- Reitner J., Neuweiler F., 1995. Supposed principal controlling factors of rigid micrite buildups. In: Reitner J., Neuweiler F. (eds). *Mud Mounds: a polygenetic spectrum of fine-grained carbonate buildups*. *Facies* 32, 4-17.
- Reitner J., Arp G., Thiel V., Gautret P., Galling U., Michaelis W., 1997. Organic matter in Great Salt Lake Ooids (Utah, USA). First approach to a formation via organic matrices. *Facies* 36, 210-219.
- Reitner J., Thiel V., Zankl H., Michaelis W., Wörheide G., Gautret P., 2000. Organic and biogeochemical patterns in cryptic microbialites. In: Riding R.E., Awramik S.M. (eds). *Microbial Sediments*, Berlin: Springer, pp. 149–160.
- 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.
- Riding R., 1977. Skeletal stromatolites. In: Flügel E. (ed). *Fossil Algae, Recent Results and Developments*, Berlin: Springer- Verlag, pp. 57–60.
- Riding R., 1991. Classification of microbial carbonates. In: Riding R. (ed). *Calcareous algae and stromatolites*. Berlin: Springer - Verlag, pp. 21–51.
- Riding R., 1993. *Shamovella obscura*: the correct name for *Tubiphytes obscurus* (Fossil). *Taxon* 42, 71–73.
- Riding R., 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology* 47 (Suppl. 1), 179–214.
- Riding R., 2002. Structure and composition of organic reefs and carbonate mud mounds: concepts and categories. *Earth–Science Reviews* 58, 163–231
- Riding R., 2006. Cyanobacterial calcification, carbon dioxide concentrating mechanisms, and Proterozoic-Cambrian changes in atmospheric composition. *Geobiology* 4, 299–316.
- Riding R., 2008. Abiogenic, microbial and hybrid authigenic carbonate crusts: components of Precambrian stromatolites. *Geologia Croatica* 61(2–3), 73–103.
- Riding R., 2011. Calcified cyanobacteria. In: Reitner J., Thiel V. (eds). *Encyclopedia of Geobiology*. *Encyclopedia of Earth Science Series*, Springer, Heidelberg, pp. 211-223.
- Riding R.E., Awramik S.M. (eds), 2000. *Microbial Sediments*. Springer-Verlag.
- Riding R., Awramik S.M., Winsborough B.M., Griffin K.M., Dill R.F., 1991b. Bahamian giant stromatolites: microbial composition of surface mats. *Geological Magazine* 128, 227–234.

- Riding R., Braga J.C., Martín J. M., 1991a. Oolite stromatolites and thrombolites, Miocene, Spain: analogues of Recent giant Bahamian examples. *Sedimentary Geology* 71, 121–127.
- Riding R., Liang L., 2005. Geobiology of microbial carbonates: metazoan and seawater saturation state influences on secular trends during the Phanerozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 219, 101–115.
- Riding R., Martín J.M., Braga J.C., 1991c. Coral stromatolite reef framework, Upper Miocene, Almería, Spain. *Sedimentology* 38, 799–818.
- Robson J.N., Rowland S.J., 1993. Synthesis, chromatographic and spectral characterisation of 2,6,11,15-tetramethylhexa-decane (crocetane) and 2,6,9,13-tetramethyltetradecane: reference acyclic isoprenoids for geochemical studies. *Organic Geochemistry* 20, 1093–1098.
- Rodríguez-Navarro C., Jiménez-López C., Rodríguez-Navarro A., González-Munoz M.T., Rodríguez-Gallego M., 2007. Bacterially mediated mineralization of vaterite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 1197–1213.
- Rothpletz A., 1894. Ein geologischer Querschnitt durch die Ostalpen. Stuttgart.
- Rowland S.J., 1990. Production of acyclic isoprenoid hydrocarbons by laboratory maturation of methanogenic bacteria. *Organic Geochemistry* 15, 9-16.
- Rowland S.M., Shapiro R.S., 2002. Reef patterns and environmental influences in the Cambrian and earliest Ordovician. In: Kiessling W., Flügel E., Golonka J. (eds). *Phanerozoic Reef Patterns*. Tulsa, OK: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. SEPM special publication 72, pp. 95–128.
- 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.
- Russo F., Mastandrea A., Neri C., 1998. Le comunità costruttrici delle piattaforme triassiche delle Dolomiti. *Mem. Soc. Geol. It.* 53.
- Russo F., Neri C., A. Mastandrea, Laghi G., 1991. Depositional and diagenetic history of the Alpe di Specie (Seelandalpe) fauna (Carnian, Northeastern Dolomites). *Facies* 25, 5 187-210.
- Russo F., Neri C., Mastandrea A., Baracca A., 1997. The mud-mound nature of the Cassian platform margins of the Dolomites. A case (Sasso Piatto Massif, Northern Italy). *Facies*, 36, 25-36.

- Russo F., Mastandrea A., Stefani M., Neri C., 2000. Carbonate facies dominated by syndepositional cements: a key component of Middle Triassic platforms. The Marmolada case history (Dolomites, Italy). *Facies* 42, 211-226.
- Russo F., Gautret P, Mastandrea A., Perri E., 2006. Syndepositional cements associated with nanofossils in the Marmolada Massif: Evidences of microbially mediated primary marine cements? (Middle Triassic, Dolomites, Italy). *Sedimentary Geology* 185, 267-275.
- Russo F., Neri C., Mastrandrea A., 1998. Le comunità costruttrici delle piattaforme triassiche delle Dolomiti: Memorie della Società Geologica Italiana 53, 479-488.
- Russo F., 2005. Biofacies evolution in the Triassic platforms of the Dolomites, Italy. In: Fugagnoli A., Bassi D. (eds). *Giornate di Studi Paleontologici "Prof. Carmen Loriga Broglio"*. Annali dell'Università degli Studi di Ferrara Museologia Scientifica e Naturalistica. Rastignano (Bologna).
- Salomon W., 1895. Geologische und paläontologische Studien über die Marmolata. *Paläontographica* 42, 120-240.
- Sami T.T., James N.P., 1996. Synsedimentary cements as Paleoproterozoic platform building blocks, Pethei Group, northwestern Canada. *Journal of Sedimentary Research* 66, 209–222.
- Scherer M., 1977. Preservation, alternation and multiple cementation of aragonitic skeletons from the Cassian Beds (U. Triassic, Southern Alps): petrographic and geochemical evidence. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen* 154, 213–262.
- Schlager W., Nicora A., 1979. Picco di Vallandro (Durrestein) - The flank of a carbonate platform at Cassian time. In: Assereto R., Pisa G. (eds). *Field Guide-book, Field Symp.*, 64-68.
- Schopf J.W., 2006. Fossil evidence of Archean life. *Roy. Soc. Phil. Trans. Ser. B* 361, 869–885.
- Schopf J.W., Klein C., 1992. Glossary of technical terms. In: Schopf J.W., Klein C. (eds). *The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, pp. 1189–1204.
- Schubert J.K., Bottjer D.J., 1992. Early Triassic stromatolites as post-mass extinction disaster forms. *Geology* 20, 883–886.

- Schubert J.K., Bottjer D.J., 1995. Aftermath of the Permian-Triassic mass extinction event: Paleocology of Lower Triassic carbonates in the western USA. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 116, 1-39.
- Scudeler Bacelle L., 1974. La serie ladino-carnica alla base della Punta Grohmann (Gruppo del Sasso Lungo, Dolomiti occidentali): strutture sedimentarie e petrologia della facies carbonatica. *Mem. Geopaleont. Univ. Ferrara* 3/2, 19-35.
- 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, pp. 229-237.
- Senowbari-Daryan B., Zühlke R., Bechstädt T., Flügel E., 1993. Anisian (Middle Triassic) buildups of the Northern Dolomites (Italy): The recovery of reef communities after the Permian/Triassic crisis. *Facies* 28, 181-256.
- Shapiro R.S., 2000. A comment on the systematic confusion of thrombolites. *Palaios* 15, 166–169.
- Shapiro R.S., Awramik S.M., 2006. *Favosamaceria cooperi* new group and form: a widely dispersed, time-restricted thrombolite. *Journal of Paleontology* 80, 411–422.
- Sherman A.G., James N.P., Narbonne G.M., 2000. Sedimentology of a late Mesoproterozoic muddy carbonate ramp, northern Baffin Island, Arctic Canada. In: Grotzinger J.P., James N.P. (eds). *Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Precambrian World*. Tulsa, OK: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. SEPM special publication 67, pp. 275–294.
- Siering P.L., 1998. The double helix meets the crystal lattice: the power and pitfalls of nucleic acid approaches for biomineralogical investigation. *American Mineralogist* 83, 1593–1607.
- Silver S., 1997. The bacterial view of the periodic table: specific functions for all elements. In: Banfield J.F., Nealson K.H. (eds). *Reviews in Mineralogy*, pp. 345–360.
- Simoneit B.R.T., 2004. Biomarkers (Molecular fossils) as geochemical indicators of Life. *Advances in Space Research* 33, 1255-1261.
- 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., Kenig F., Koopmans M.P., Köster J., Schouten S., Hayes J.M., De Leeuw J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1895–1900.
- Skinner H.C.W., Jahren A.H., 2003. Biomineralization. In: Schlesinger H.D., Holland Turekian K.K. (eds). *Treatise on Geochemistry*, vol. 8. Elsevier, pp. 117–184.
- Shields G.A., Webb G.E., 2004. Has the REE composition of seawater changed over geologic time?. *Chem. Geol.* 204, 103–107.
- Sloman L.E., 1989. Triassic shoshonites from the Dolomites , northern Italy: alkaline are rocks in a strike-slip setting. *Journ. Geophys. Res* 94, 4655-4666.
- Sobkowiak M., Painter P., 1992. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-I.R.: studies of coal extracts. *Fuel* 71, 1105–1125.
- Solomon P.R., Carangelo R.M., 1988. FT-I.R. analysis of coal. 2. Aliphatic and aromatic hydrogen concentration. *Fuel* 67, 949–959.
- Stefani M., Caputo R., 1998. Stratigrafia triassica e tettonica alpina nel Gruppo Marmolada-Costabella (Dolomiti Centrali). *Men. Soc. Geol. It.* 53.
- Stefani M., Van Buchem F., 1997. Evolution of carbonate platform and basins in the Middle Triassic petroleum system. Institut Francais du petrole, Technical Report, pp 1-120.
- Stefani M., Brack P., Gianolla P., Keim L., Mastandrea A., Mauer F., Neri C., Preto N., Ragazzi E., Riva A., Roghi G., Russo F., 2004. Triassic carbonate platforms of the Dolomites (Italy): carbonate production, relative sea-level fluctuations and the shaping of the depositional architecture. 32nd International Geological Congress - Field Trip Guide Book, 20-28 agosto, 2004, Firenze.
- Sumner D.Y., 1997a. Carbonate precipitation and oxygen stratification in late Archean seawater as deduced from facies and stratigraphy of the Gamohaan and Frisco formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *American Journal of Science* 297, 455–487.
- Sumner D.Y., 1997b. Late Archean calcite-microbe interactions: two morphologically distinct microbial communities that affected calcite nucleation differently. *Palaios* 12, 302–318.
- Sumner D.Y., Grotzinger J.P., 2004. Implications for Neoproterozoic ocean chemistry from primary carbonate mineralogy of the Campbellrand-Malmani platform, South Africa. *Sedimentology* 51, 1–27.

- Tanaka K., Kawabe I., 2006. REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution. *Geochemical Journal* 40, 425–435.
- Taylor S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273–1285.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Pub, Palo Alto, CA. 328 pp.
- 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.
- 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.
- Thiel V., Peckmann J., Seifert R., Wehrung P., Reitner J., Michaelis W., 1999. Highly isotopically depleted isoprenoids: molecular markers for ancient methane venting. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3959-3966.
- Tice M.M., Lowe D.R., 2004. Photosynthesis microbial mats in the 3.416 Myr-old ocean. *Nature* 431, 549–552.
- Tice M.M., Lowe D.R., 2006. Hydrogen-based carbon fixation in the earliest-known photosynthetic organisms. *Geology* 34 (1), 37–40.
- Tissot B.P., Welte D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 699.
- Toporsky J.K.W., Steele A., McKay D.S., Westfall F., 2003. Bacterial biofilms in astrobiology the importance of life detection. In: Krumbein W.E., Paterson D.M., Zavarzin G.A. (eds). *Fossil and recent biofilms a nature history of life Earth*. Boston, Kluwer, pp. 430-445.

- Trichet J., 1967. Essai d'explication du dépôt d'aragonite sur des substrats organiques. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série D* 265, 1464-1467.
- Trichet J., 1968. Etude de la composition de la fraction organique des oolites. Comparaison avec celle des membranes des bactéries et des cyanophycées. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, série D* 267, 1492-1494.
- Trichet J., Défarge C., 1995. Non-biologically supported organomineralization. *Bulletin de l'Institut Océanographique (Monaco). Numéro Spécial* 14, 203–236.
- Turner E.C., James N.P., Narbonne G.M., 1997. Growth dynamics of Neoproterozoic calcimicrobial reefs, Mackenzie mountains, northwest Canada. *Journal of Sedimentary Research* 67, 437–450.
- Turner E.C., James N.P., Narbonne G.M., 2000b. Taphonomic control on microstructure in early Neoproterozoic reefal stromatolites and thrombolites. *Palaios* 15, 87–111.
- Turner E.C., Narbonne G.M., James N.P., 1993. Neoproterozoic reef microstructures from the Little Dal Group, northwestern Canada. *Geology* 21, 259–262.
- Turner E.C., Narbonne G.M., James N.P., 2000a. Framework composition of early Neoproterozoic calcimicrobial reefs and associated microbialites, Mackenzie Mountains, N.W.T., Canada. In: Grotzinger J.P., James N.P. (eds). *Carbonate Sedimentation and Diagenesis in the Evolving Pre-cambrian World*. Tulsa, OK. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. SEPM special publication 67, pp. 179–205.
- Valduga A., 1962. Osservazioni stratigrafico-paleontologiche sui rapporti fra la serie Raibliana dello Sciliar e i "Tufi a Pachicardie" dell'Alpe di Suisi. *Atti Istit. Veneto Sci. lett. arti, Cl. Sci. mat. natur.* 120, 165–189.
- Van Houten L., 1930. Geologie des Pelmo-Gebietes in den Dolomiten von Cadore. *Jb. Geol. B.A.* 80, 147-230.
- 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. Sedim. Fr., Paris* 26, pp. 73–74.
- Viel G., 1979. Litostratigrafia ladinica: una revisione. Ricostruzione paleogeografica e paleo strutturale dell'area Dolomitica-Cadorina (Alpi Meridionali). I parte: *Riv. Ital. Paleont. Strat.* 85 (1), 85-125; II Parte: *Riv. Ital. Paleont. Strat.* 85 (2), 297-352.
- Visscher P.T., Reid R.P., Bebout B.M., 2000. Microscale observations of sulfate reduction: correlation of microbial activity with lithified micritic laminae in modern marine stromatolites. *Geology* 28, 919–922.

- 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., 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.
- 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.
- Volz W., 1894. Korallen der Schichten von St. Cassian. *Palaeontographica* 43, 1-123.
- Von Richthofen F.F., 1860. *Geognostische Beschreibung der Umgegend von Predazzo, Sanct Cassian und der Seisser Alpe in Sud-Tyrol*. Justus Perthes, Gotha, 327 pp.
- Walter M.R., 1972. Stromatolites and the biostratigraphy of the Australian Precambrian and Cambrian. *Special Papers in Palaeontology* 11, 190 pp, 33 pls.
- Walter M.R., Heys G.R., 1985. Links between the rise of the Metazoa and the decline of stromatolites. *Precambrian Research* 29, 149–174.
- Walter M.R., Veevers J.J., Calver C.R., Gorjan P., Hill A.C., 2000. Dating the 840–544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur in seawater, and some interpretative models. *Precambrian Research* 100, 371–433.
- Wang S.H., Griffiths P.R., 1985. Resolution enhancement of diffuse reflectance I.R. spectra of coals by Fourier-self deconvolution. 1. C–H stretching and bending modes. *Fuel* 64, 229–236.
- Webb G.E., 1996. Was Phanerozoic reef history controlled by the distribution of non enzymatically secreted reef carbonates (microbial carbonate and biologically induced cement). *Sedimentology* 43, 947–971.
- Webb G.E., 2005. Quantitative analysis and paleoecology of earliest Mississippian microbial reefs, lowermost Gudman formation, Queensland, Australia: not just post-disaster phenomena. *Journal of Sedimentary Research* 75, 875–894.
- Webb G.E., Jell J.S., Baker J.C., 1999. Cryptic intertidal microbialites in beachrock, Heron Island, Great Barrier Reef: implications for the origin of microcrystalline beachrock cement. *Sedimentary Geology* 126, 317–334.
- Webb G.E., Kamber B.S., 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1557–1565.

- Weiner S., Dove P.M., 2003. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. In: Dove P.M., DeYoreo J.J. Weiner S. (eds). *Biomineralization. Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 54, 1-29.
- Wendt J., 1982. The Cassian pacht reefs (Lower Carnian, Southern Alps). *Facies* 6, 185-202.
- Wendt J., Fürsich F.T., 1980. Facies analysis and paleogeography of the Cassian Formation, Triassic, Southern Alps. *Riv. Ital. di Paleont.* 85, 1003-1028.
- Wolf K.H., 1965. Gradational sedimentary products of calcareous algae. *Sedimentology* 5, 1-37.
- Wray J.L., 1967. Upper Devonian calcareous algae from the Canning Basin, Western Australia. In: Spear S.W. (ed). *Professional Contributions of the Colorado School of Mines* 3, 1–76. Colorado School of Mines, Golden, CO.
- Zankl H., 1969. Der Hohe Göll. Aufbau und Lebensbild eines Dachsteinkalk-Riffes in der Obertrias der nördlichen Kalkalpen. *Abh. Senckenberg. Naturforsch. Ges.* 519, 1–123.
- Zankl H., 1993. The origin of high-Mg-calcite microbialites in cryptic habitats of Caribbean coral reefs - Their dependence on light and turbulence. *Facies* 29, 55-60.
- Zardini R., 1973. *Atlante degli echinodermi cassiani (Trias medio-sup.) della regione dolomitica attorno a Cortina d'Ampezzo*. Edizioni Ghedina, Cortina.
- Zardini R., 1978. *Atlante dei Gasteropodi della Formazione di San Cassiano raccolti nella regione dolomitica attorno a Cortina d'Ampezzo*. Edizioni Ghedina, Cortina.
- Zardini R., 1981. *Atlante dei bivalvi della Formazione di San Cassiano raccolti nella regione dolomitica attorno a Cortina d'Ampezzo*. Edizioni Ghedina, Cortina.
- Zardini R., 1988. *Geologia e fossili delle Dolomiti di Cortina e dintorni*. Nuova edizione a cura di Massimo Spampani, San Vito di Cadore (BL). Edizioni Dolomiti, Trento.
- Zhong S.J., Mucci A., 1995. Partitioning of rare-earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 443–453.

APPENDICE

TAB. A.1 – Valori delle percentuali di TOC calcolati sui campioni studiati.

Sample	mg(1)	%TC (1)	mg(2)	%TC (2)	%TC (Avg)	St.Dev.	%TIC	%TOC
S/15	16,86	11,42	16,87	11,30	11,36	0,08	9,83	1,53
SC2/1	17,11	10,44	17,70	10,35	10,40	0,06	8,58	1,82
S/14	15,75	11,63	15,25	11,53	11,58	0,07	9,04	2,54
S/3	15,52	11,94	16,15	11,95	11,95	0,01	9,60	2,35
S1/1	15,56	11,70	15,63	11,73	11,72	0,02	9,59	2,13
S/L	15,58	11,35	15,94	11,31	11,33	0,03	9,45	1,88
S1/11	15,50	11,60	15,21	11,15	11,38	0,32	9,40	1,98
U1	13,60	11,24	13,55	11,00	11,12	0,17	9,67	1,45
U1b	15,20	8,33	15,50	9,39	8,86	0,75	8,22	0,64
U2	10,33	10,37	10,31	10,55	10,46	0,13	9,57	0,89
U2b	12,55	10,00	12,79	10,05	10,03	0,04	9,59	0,44
U3	13,66	11,33	13,87	11,43	11,38	0,07	9,99	1,39
U4	16,00	10,99	16,09	10,76	10,88	0,16	9,58	1,30
U5	14,54	10,78	15,00	11,00	10,89	0,16	9,67	1,22

TAB. A.2 – Tempi di ritenzione (min) ed ampiezza dei picchi (Mcounts) dei composti alifatici nei cromatogrammi relativi alle sezioni Punta Grohmann ed Alpe di Specie.

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
U1A	0,116	0,1	1,885	0,064	1,207	0,078	0,2	0,06	0,056	0,069	0,34	0,088	0,549	0,037	0,245	0,038	0,056	0,03	0,033
U2S	0,331	0,263	2,876	0,127	1,432	0,05	0,769	0,140	1,28	0,085	0,614	0,184	0,654	0,147	0,885	0,089	0,224	0,069	0,178
U2M	0,002	0,01	0,158	0,347	0,326	0	0,765	0,104	0,101	0	0,017	0,1	0,153	0	0,169	0	0	0	0
U3	0,094	0,151	1,607	0,148	2,447	0,392	1,31	0,883	3,113	2,068	0,912	1,43	5,76	0,575	2,029	0,284	0,643	0,238	0,139
U4	0,003	0	0,33	0	0,658	0	0,165	0	0,196	0	0,045	0,245	0	0,28	0	0	0	0,76	0,054
U5	0,321	0,265	2,866	0,137	1,232	0,15	0,769	0,130	1,28	0,785	0,614	0,384	0,654	0,147	0,085	0,089	0,274	0,069	0,078
S	0,044	0,131	1,507	0,248	2,243	0,25	1,31	0,183	3,113	2,468	0,512	0,47	5,76	0,75	2,259	0,840	0,430	0,380	0,19
S1	0,176	0,1	1,685	0,064	1,207	0,048	0,2	0,16	0,056	0,069	0,34	0,088	0,549	0,137	0,245	0,038	0,056	0,03	0,033
S1-1	0,006	0,321	0	0,514	0	0,105	0	1,28	0,085	0,614	0,184	0,654	0,147	0,885	0,089	0,224	0,069	0,178	0,56
S3	0,116	0,2	1,885	0,064	1,207	0,078	0,2	0,06	0,056	0,069	0,34	0,088	0,549	0,037	0,245	0,038	0,056	0,03	0,033
SL	0,045	0,022	0,11	1,885	0,064	1,207	0,078	0,2	0,06	0,056	0,069	0,34	0,088	0,549	0,037	0,259	0,840	0,430	0,380
SC2-1	0,052	0,11	0,138	0,377	0,396	0,05	0,65	0,14	0,11	0,6	0,07	0,14	0,153	0,03	0,69	0,4	0,34	0,02	0,09

TAB. A.3 – Valori REE+Y rilevati nei campioni studiati, riportati insieme ai più comuni standard per la normalizzazione (i valori sono espressi in ppm).

Campioni	Sc45	La139	Ce140	Pr141	Nd142	Sm152	Eu153	Gd158	Tb159	Dy164	Y89	Ho165	Er166	Tm169	Yb174	Lu175	Th232
U1A	2,72	1,11	1,67	0,20	0,95	0,19	0,05	0,26	0,04	0,24	3,65	0,06	0,18	0,03	0,17	0,03	0,11
U2S	6,97	4,28	8,72	0,75	4,14	0,82	0,22	0,98	0,13	0,79	7,43	0,16	0,46	0,06	0,41	0,07	0,70
U2M	6,39	5,99	13,86	1,21	7,29	1,46	0,40	1,78	0,24	1,40	14,76	0,28	0,85	0,11	0,74	0,12	0,27
U3	4,71	2,65	5,00	0,47	2,57	0,53	0,15	0,72	0,10	0,64	8,56	0,15	0,46	0,07	0,43	0,07	0,19
U4	5,89	4,68	10,27	0,90	5,27	1,07	0,30	1,36	0,19	1,12	11,30	0,23	0,69	0,09	0,59	0,09	0,23
U5	2,92	0,85	1,15	0,13	0,68	0,14	0,04	0,18	0,03	0,17	2,40	0,04	0,12	0,02	0,10	0,02	0,06
S	2,84	0,65	0,61	0,09	0,30	0,05	0,02	0,07	0,01	0,06	0,80	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,05
S1	3,69	2,08	3,20	0,40	1,93	0,39	0,11	0,48	0,07	0,43	4,29	0,09	0,28	0,04	0,26	0,04	0,20
S1-1	3,96	3,05	4,81	0,56	2,91	0,61	0,16	0,76	0,11	0,70	6,50	0,15	0,45	0,06	0,39	0,06	0,29
S3	3,39	1,45	2,53	0,29	1,38	0,27	0,07	0,31	0,04	0,27	2,30	0,05	0,16	0,02	0,14	0,02	0,17
SL	6,26	4,53	8,56	0,86	4,71	0,99	0,25	1,15	0,16	0,98	7,95	0,19	0,58	0,08	0,50	0,08	0,69
SC2-1	6,75	14,89	17,49	1,28	6,75	1,40	0,51	1,79	0,25	1,67	24,67	0,39	1,26	0,17	1,11	0,19	0,72
CR1	5,18	1,73	2,27	0,29	1,34	0,28	0,08	0,36	0,05	0,34	4,60	0,08	0,23	0,03	0,20	0,03	0,08
PAAS	ppm	38,20	79,60	8,83	33,90	5,55	1,08	4,66	0,77	4,68	27,00	0,99	2,85	0,41	2,82	0,43	-
Ccrust	ppm	30,00	60,00	6,70	27,00	5,30	1,30	4,00	0,65	3,80	-	0,80	2,10	0,30	2,00	0,35	-
MUQ	ppb/1000	32,51	71,09	8,46	32,91	6,88	1,57	6,36	0,99	5,89	31,85	1,22	3,37	0,51	3,25	0,49	-

TAB. A.4 – Valori REE+Y rilevati nei campioni studiati e normalizzati allo standard MUQ.

Campioni/MUQ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
U1A	0,034	0,024	0,024	0,029	0,028	0,035	0,040	0,039	0,040	0,115	0,049	0,053	0,055	0,052	0,063
U2S	0,132	0,123	0,088	0,126	0,119	0,143	0,154	0,135	0,134	0,233	0,130	0,136	0,125	0,126	0,133
U2M	0,184	0,195	0,143	0,222	0,212	0,254	0,280	0,245	0,237	0,464	0,228	0,253	0,222	0,228	0,241
U3	0,081	0,070	0,055	0,078	0,078	0,093	0,113	0,102	0,109	0,269	0,121	0,137	0,130	0,133	0,151
U4	0,144	0,144	0,107	0,160	0,156	0,193	0,214	0,190	0,190	0,355	0,187	0,204	0,182	0,182	0,192
U5	0,026	0,016	0,016	0,021	0,020	0,024	0,028	0,026	0,028	0,075	0,032	0,036	0,033	0,030	0,033
S	0,020	0,009	0,010	0,009	0,008	0,012	0,011	0,012	0,011	0,025	0,013	0,013	0,015	0,012	0,018
S1	0,064	0,045	0,047	0,059	0,057	0,068	0,075	0,074	0,073	0,135	0,076	0,082	0,080	0,079	0,082
S1-1	0,094	0,068	0,066	0,088	0,089	0,102	0,120	0,114	0,119	0,204	0,121	0,135	0,121	0,121	0,129
S3	0,045	0,036	0,034	0,042	0,039	0,044	0,049	0,045	0,045	0,072	0,044	0,047	0,043	0,042	0,050
SL	0,139	0,120	0,102	0,143	0,145	0,160	0,181	0,165	0,167	0,250	0,158	0,173	0,156	0,155	0,159
SC2-1	0,458	0,246	0,152	0,205	0,203	0,322	0,282	0,250	0,284	0,774	0,316	0,374	0,341	0,341	0,381
CR1	0,053	0,032	0,034	0,041	0,041	0,048	0,056	0,054	0,058	0,144	0,062	0,068	0,066	0,063	0,066
MEDIA PG	0,100	0,087	0,068	0,094	0,092	0,115	0,123	0,111	0,115	0,240	0,118	0,132	0,121	0,120	0,131
MEDIA AS	0,072	0,055	0,052	0,068	0,067	0,077	0,087	0,082	0,083	0,137	0,082	0,090	0,083	0,082	0,088

Tab. A.5 – Valori delle anomalie del La e del Ce nei campioni normalizzati allo standard MUQ.

Campioni	La _n	Ce _n	Pr _n	Nd _n	Sm _n	(La/La*) _{sn}	(Ce/Ce*) _{sn}
U1A	0,034	0,024	0,024	0,029	0,028	1,415	0,780
U2S	0,132	0,123	0,088	0,126	0,119	1,415	0,927
U2M	0,184	0,195	0,143	0,222	0,212	1,129	0,842
U3	0,081	0,070	0,055	0,078	0,078	1,434	0,897
U4	0,144	0,144	0,107	0,160	0,156	1,240	0,879
U5	0,026	0,016	0,016	0,021	0,020	1,636	0,782
S	0,020	0,009	0,010	0,009	0,008	1,904	0,802
S1	0,064	0,045	0,047	0,059	0,057	1,325	0,746
S1-1	0,094	0,068	0,066	0,088	0,089	1,371	0,770
S3	0,045	0,036	0,034	0,042	0,039	1,297	0,794
SL	0,139	0,120	0,102	0,143	0,145	1,280	0,849
SC2-1	0,458	0,246	0,152	0,205	0,203	2,912	1,189
CR1	0,053	0,032	0,034	0,041	0,041	1,541	0,785

Note alla Tabella A.5 – Algoritmi di calcolo per le anomalie del La e del Ce (Lawrence et al., 2006).

Metodo lineare (Lawrence et al., 2006):

$$La_n^* = Pr_n + 2 \times (Pr_n - Nd_n)$$

$$Ce_n^* = Pr_n + (Pr_n - Nd_n)$$

Metodo geometrico (Lawrence et al., 2006):

$$La_n^* = Pr_n \times (Pr_n / Nd_n)^2$$

$$Ce_n^* = Pr_n \times (Pr_n / Nd_n)$$

Metodo applicato (*questo studio*):

$$La_n^* = Pr_n + 2 \times (Pr_n - Nd_n)$$

$$Ce_n^* = (2 \times Nd_n - Sm_n)$$