

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA**

*Università degli Studi di Firenze*



**MARIANNA RICCI**

**“I depositi carbonatici terrestri come archivio climatico-ambientale per il tardo Quaternario: palinologia e geochimica isotopica”**

**settore scientifico disciplinare: GEO-01**

**Tutore:** Dott.ssa Adele Bertini

**Co-Tutore:** Dott. Angelo Minissale

**Coordinatore:** Prof. Federico Sani

**XXIII Ciclo**

**Firenze, 31 Dicembre 2010**



# INDICE

## INTRODUZIONE

1	I DEPOSITI CARBONATICI TERRESTRI.....	9
1.1	Depositi di sorgente .....	9
1.2	Depositi di grotta .....	13
1.3	Metodologie di datazione .....	14
1.4	Caratterizzazione sedimentologica.....	15
1.4.1	Travertini.....	15
1.4.2	<i>Calcareous tufa</i> .....	18
1.4.3	Speleotemi: <i>flowstones</i> .....	21
1.5	Caratterizzazione isotopica.....	22
1.5.1	Isotopi stabili dell'ossigeno .....	23
1.5.2	Isotopi stabili del carbonio.....	24
1.5.3	Lo studio degli isotopi negli speleotemi.....	25
1.6	Caratterizzazione palinologica.....	26
1.7	Considerazioni conclusive.....	27
2	INQUADRAMENTO STRATIGRAFICO E PALEOAMBIENTALE .....	29
2.1	Stratigrafia isotopica dell'ossigeno.....	31
2.2	Unità polliniche .....	33
2.3	Storia vegetazionale del Pleistocene medio-superiore ed Olocene.....	35
3	AREE DI STUDIO ED INQUADRAMENTO GEOLOGICO GENERALE.....	43
4	I TRAVERTINI DI SERRE DI RAPOLANO .....	45
4.1	Inquadramento geologico dell'area di Rapolano Terme (Siena) .....	47
4.2	Cava Oliviera.....	49
4.2.1	Campionamento e descrizione delle carote prelevate.....	50
4.2.2	Datazioni.....	61
4.2.3	Analisi palinologiche .....	61
4.2.4	Analisi isotopiche .....	63
4.2.5	Sintesi dei risultati .....	65
4.2.6	Discussione e conclusioni .....	81
4.3	Cava Le Querciolaie .....	90
4.3.1	Campionamento .....	90
4.3.2	Datazioni.....	92
4.3.3	Analisi palinologiche .....	92
4.3.4	Quantificazioni climatiche .....	95
4.3.5	Sintesi dei risultati .....	95
4.3.6	Discussione e conclusioni.....	100
4.4	Considerazioni conclusive sull'età dei travertini di Cava Oliviera e Cava Le Querciolaie .....	107

5	I TRAVERTINI ED I <i>CALCAREOUS TUFA</i> DI SAN GIMIGNANO.....	109
5.1	Inquadramento geologico della Valdelsa.....	109
5.2	Podere Bagnoli: descrizione e campionamento .....	113
5.3	Datazioni.....	117
5.4	Analisi palinologiche .....	118
5.5	Quantificazioni climatiche .....	121
5.6	Analisi isotopiche .....	122
5.7	Sintesi dei risultati .....	124
5.8	Discussione e conclusioni.....	129
5.8.1	Integrazione tra dato palinologico e dato cronologico .....	134
6	EVIDENZE PALEOAMBIENTALI DAL <i>FLOWSTONE</i> TARDO QUATERNARIO DELLA GROTTA “BUCA DELL’ONICE” (MASSA).....	141
6.1	Inquadramento geologico dell’area apuana .....	141
6.2	“Buca dell’Onice” .....	143
6.3	Analisi palinologiche ed evidenze floristico-vegetazionali .....	146
6.4	Discussione e conclusioni.....	148
7	CONCLUSIONI.....	153
7.1	Palinologia.....	154
7.1.1	Considerazioni tafonomiche.....	154
7.1.2	Considerazioni paleoambientali .....	158
7.2	Isotopi stabili dell’ossigeno e del carbonio .....	159
7.3	I carbonati terrestri ed il clima .....	162
7.4	Perché studiare i carbonati terrestri .....	163
BIBLIOGRAFIA		
ALLEGATO A. TECNICHE DI LABORATORIO .....		187
A1.	METODOLOGIA PER L’ESTRAZIONE DEI PALINOMORFI .....	187
A1.i.	Trattamento chimico-fisico dei campioni terrigeni .....	187
A1.ii.	Trattamento chimico-fisico dei campioni carbonatici .....	188
A1.iii.	Misure volumetriche dei campioni .....	189
A1.iv.	Concentrazione .....	190
A1.v.	Montaggio dei preparati microscopici .....	190
A2.	METODOLOGIA PER LA DETERMINAZIONE DEL $\delta^{13}\text{C}$ E DEL $\delta^{18}\text{O}$ DELLA $\text{CO}_2$ DEI TRAVERTINI .....	191
A2.i.	Metodologia in uso presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Firenze .....	191
A2.ii.	Metodologia in uso presso la School of Environmental Science, University of East Anglia (UK) .....	192
A3.	ESTRAZIONE DEGLI ACIDI UMICI PER DATAZIONI $^{14}\text{C}$ AMS.....	194
A3.i.	Procedura di estrazione degli acidi umici dal sedimento.....	194

A3.ii. Procedura di preparazione dei campioni prima della misura allo spettrometro (LABEC, INFN Firenze) .....	194
ALLEGATO B. ANALISI PALINOLOGICHE .....	197
ALLEGATO C. QUANTIFICAZIONI CLIMATICHE.....	209
C.1. Cava Le Querciolaie .....	210
C.2. Podere Bagnoli .....	211
ALLEGATO D. ANALISI ISOTOPICHE.....	213
D.1. Cava Oliviera.....	213
D.2. Podere Bagnoli .....	215



## INTRODUZIONE

I carbonati continentali, quali travertini, *calcareous tufa* e speleotemi, sono potenziali archivi per la registrazione delle variazioni ambientali naturali (cambiamenti climatici, tettonica) e antropogeniche, grazie alle loro caratteristiche sedimentologiche, petrografiche, paleontologiche e geochimico-isotopiche che riflettono le condizioni chimico-fisiche delle acque da cui si originano e dell'ambiente deposizionale (Cap. 1).

La natura *multi-proxy* di questi depositi carbonatici, spesso associati a sistemi ancora attivi, offre quindi la possibilità di meglio comprendere i processi genetici “profondi” e “superficiali” che stanno alla base della loro formazione. Per questi motivi negli ultimi anni sono stati oggetto di molteplici studi, proprio in relazione alla verifica della loro buona potenzialità come *proxy* per la ricostruzione dei cambiamenti climatici: si pensi ai lunghi record isotopici ( $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ ) ottenuti dai depositi di grotta o agli studi effettuati sui depositi di sorgente carsica. Anche le composizioni isotopiche dei travertini, sebbene questi depositi siano legati a complessi sistemi di circolazione profonda (termale), sono state negli ultimi anni misurate con sistematicità al fine di indagare l'origine della  $\text{CO}_2$  ed individuare l'eventuale relazione di questi parametri con il clima (Cap. 1).

La palinologia, ovvero lo studio dei granuli pollinici contenuti nel sedimento, è un potente *proxy* di ricostruzione floristico-vegetazionale, ambientale e climatico. Benché sia ampiamente utilizzata nello studio di depositi marini e, soprattutto, continentali quali sedimenti palustri, lacustri, torbe e suoli, è stata invece raramente applicata nello studio dei carbonati. Queste rocce sono infatti ritenute non ottimali, in termini di ambiente deposizionale ed evoluzione diagenetica, alla conservazione dei granuli pollinici e di conseguenza sono state classicamente scartate per l'indagine palinologica (Cap. 1).

Nell'ambito di questa ricerca quindi, considerate le potenzialità sopra ricordate dei carbonati terrestri, nonostante le sfavorevoli “premesse palinologiche”, si è deciso di applicare la palinologia a successioni di travertini, *calcareous tufa* e speleotemi. Il fine è stato quello di testare lo strumento palinologico, integrarlo con l'analisi isotopica allo scopo di verificare il reale significato delle fluttuazioni nelle curve isotopiche e ricavare, così, informazioni paleoambientali e paleoclimatiche.

A tale proposito la Toscana, per la sua estrema ricchezza in depositi carbonatici terrestri del tardo Quaternario, offre un'occasione unica per lo sviluppo della metodologia e delle tematiche paleoclimatiche sopra richiamate. Ciò in relazione anche al fatto che il periodo in esame, tardo Pleistocene ed Olocene, è caratterizzato da importanti e molteplici variazioni climatiche registrate a scala locale e globale (Cap. 2).

Le successioni carbonatiche studiate in dettaglio provengono dall'area di Rapolano Terme e dalla Valdelsa (Capp. 3, 4 e 5); lo studio palinologico è stato poi esteso anche ai depositi di grotta e sono state effettuate analisi su un *flowstone* proveniente da una grotta apuana (Cap. 6).

La ricerca, ponendo l'attenzione su differenti aspetti metodologici e confermando le grandi potenzialità dei carbonati continentali nelle geoscienze quaternarie, cerca di evidenziare l'importanza (e la complessità) dell'applicazione dello strumento palinologico e della sua integrazione con le analisi isotopiche in tale tipo di depositi.



# 1 I DEPOSITI CARBONATICI TERRESTRI

I depositi carbonatici terrestri si formano per precipitazione da acque bicarbonatiche ricche in  $\text{Ca}^{2+}$  che risalgono o discendono attraverso substrati calcarei (es. Henning *et al.*, 1983). In relazione alla loro origine sono distinti in depositi di sorgente (travertini e *calcareous tufa*) e di grotta (speleotemi).

Poiché tali depositi sono al centro degli studi effettuati nell'ambito di questa Tesi, vengono qui di seguito illustrati i principali meccanismi che ne determinano la genesi (Paragrafi 1.1 e 1.2), le modalità di datazione (Par. 1.3), le facies e gli ambienti associati (Par. 1.4), nonché le caratteristiche isotopiche (Par. 1.5) e lo stato dell'arte dell'indagine palinologica (Par. 1.6).

## 1.1 Depositi di sorgente

Le sorgenti possono essere classificate sulla base della temperatura e dell'origine delle loro acque. Sulla base della temperatura dell'acqua si possono distinguere sorgenti a temperatura ambiente/fresche (< di 20°C) e sorgenti termali (> di 20°C) mentre sulla base dell'origine dell'acqua, in meteogeniche e termogeniche (Pentecost, 1995a). Le sorgenti meteogeniche sono caratterizzate da acque a bassa temperatura (assenza di circolazione profonda) impoverite in  $^{13}\text{C}$  e con bassa quantità di carbonio inorganico disciolto (DIC, *Dissolved Inorganic Carbon*), mentre le sorgenti termogeniche sono rappresentate da acque di circolazione profonda a più alta temperatura, arricchite in  $^{13}\text{C}$  e con rapido degassamento ed alti tassi di deposizione alla sorgente.

Come già ricordato i depositi derivanti da acque sorgive includono travertini e *calcareous tufa*. I travertini, il cui nome deriva dal latino *lapis tiburtinus* o "pietra di Tivoli", dal nome della città in cui questo materiale è stato estratto fin dai tempi dei Romani (Ford & Pedley, 1996), si formano per precipitazione da acque termali. I *calcareous tufa* si originano invece da acque a temperatura ambiente di origine carsica in condizioni prevalentemente fluvio-palustri e contengono al loro interno abbondanti resti di micro e macrofite, invertebrati e batteri (Ford & Pedley, 1996). Il termine tufa deriva dalla parola latina *tophus* che Plinio usava per indicare materiali da costruzione teneri e di facile estrazione, come quelli calcarei o vulcanici (Ford & Pedley, 1996).

L'utilizzo dei termini travertini e *calcareous tufa*, che implica anche una chiara distinzione tra questi due tipi di depositi, è complicato dalla mancanza di una nomenclatura formalmente accettata a livello internazionale. Nel corso degli anni,

infatti, i diversi autori hanno classificato questi depositi di sorgente in modo diverso, discernendo tra i due termini secondo criteri differenti; ciò fa sì che la distinzione sia spesso una questione di interpretazione (Jones & Renaut, 2010 *cum biblio*).

Gandin & Capezuoli (2008) distinguono travertini e *calcareous tufa* sulla base delle caratteristiche petrologiche ed isotopiche. Nonostante la caratterizzazione dei due *end-members* (travertini vs *calcareous tufa*; Gandin & Capezuoli, 2008 *cum biblio*), esiste comunque un *continuum* di depositi strettamente e geneticamente legati tra loro (Pedley, 2009). Acque calde, che precipitano travertino possono infatti, allontanandosi dalla sorgente, originare depositi che progressivamente acquistano le caratteristiche proprie dei *calcareous tufa*, a causa dell'abbassamento della temperatura dell'acqua.

In generale questi depositi si formano da acque ricche in calcio e ioni carbonatici. La precipitazione avviene in seguito al degassamento della CO<sub>2</sub> (riduzione pCO<sub>2</sub>). Il processo di degassamento aumenta all'aumentare della turbolenza ed è prevalente in prossimità della sorgente (o in ambiente di cascata - Chen *et al.*, 2004). Anche la temperatura è un parametro importante in quanto controlla la quantità di carbonato di calcio che può essere trasportato in soluzione (Pedley, 2009).

Quantità di CO<sub>2</sub> disciolta per volume di acqua, temperatura, pH, chimismo e salinità dell'acqua, insieme alle caratteristiche morfologiche del terreno, sono tutti parametri che controllano e condizionano la precipitazione di questi carbonati. Il primo è il fattore che maggiormente influenza la deposizione del travertino. Infatti, maggiore è la quantità di anidride carbonica disciolta, maggiore diventa la quantità di carbonato che può essere precipitato inorganicamente dopo il degassamento.

Le caratteristiche morfologiche del terreno esercitano anch'esse un importante controllo in quanto favoriscono o penalizzano il degassamento della CO<sub>2</sub>, la velocità di evaporazione e di conseguenza la precipitazione di carbonato dalle acque.

Un problema a lungo dibattuto riguarda la relativa importanza dei processi fisico-chimici su quelli biomedati (Pedley, 2009; Fuller *et al.*, 2010). Ovviamente i processi di precipitazione organica risultano essere particolarmente importanti per i depositi che si formano da acque a bassa temperatura (*calcareous tufa*). Nel caso di precipitazione da acque a più alta temperatura (travertini), l'entità dei processi biomedati aumenta all'aumentare della distanza dalla sorgente, con l'instaurarsi di condizioni ambientali normali (es. Chafetz & Folk, 1984).

Molti lavori hanno evidenziato come, in presenza di acque a temperatura ambiente, la precipitazione avvenga soprattutto nelle immediate vicinanze di organismi fotosintetizzatori (micro e macrofite, batteri) (Pedley, 2009 *cum biblio*). Questi infatti,

durante la fotosintesi, rimuovono anidride carbonica dalla colonna di acqua aumentando la saturazione in carbonato di calcio ed allo stesso tempo offrono un substrato per la precipitazione del cemento micritico (es. Bayari & Kurttaş, 1997).

Nel caso di depositi a più alta temperatura l'attività biologica è invece prevalentemente limitata all'azione di batteri (Chafetz & Folk, 1984; Pentecost, 1995b; Guo *et al.*, 1996).

Questi depositi carbonatici hanno generalmente un'età quaternaria e talvolta sono associati a sistemi ancora attivi (es. Terme San Giovanni in Toscana o Pamukkale in Turchia); rara è la testimonianza di depositi più antichi (Pedley, 2009; Brasier, 2010).

Ancora dibattuta è la relazione tra questi depositi ed il clima. Comunemente la precipitazione dei carbonati viene associata a fasi relativamente caldo-umide che aumentano il flusso di acqua alla sorgente (es. Henning *et al.*, 1983; Dramis *et al.*, 1999; Frank *et al.*, 2000; Soligo *et al.*, 2002). La relazione tra deposizione carbonatica e clima è tuttavia complessa; molti sono infatti i fattori che devono essere presi in considerazione sia a scala locale che regionale, inclusa la tettonica (Jones & Renaut, 2010 *cum biblio*). Anche la latitudine riveste un ruolo di primo piano (Jones & Renaut, 2010).

Nelle regioni temperate, per esempio, un aumento della pioggia può talvolta determinare un aumento del flusso alla sorgente ma anche produrre acque più diluite e sottosature, all'emergenza, in CaCO<sub>3</sub>; in contrasto, un aumento dell'aridità, sebbene diminuisca il volume di acqua, può favorire la precipitazione dei carbonati a causa della maggiore evaporazione e dell'aumento della temperatura delle acque (Jones & Renaut, 2010). In climi aridi invece, il flusso superficiale è interrotto durante i periodi di più forte aridità e quindi la precipitazione dei carbonati avviene solo nei periodi relativamente più umidi (Jones & Renaut, 2010).

La relazione clima/deposizione risulta molto più diretta ed evidente per i *calcareous tufa* che non per i travertini; nei primi infatti il carbonio disciolto ha origine principalmente nei suoli e dalla circolazione in formazioni carsiche (es. Baker *et al.*, 1993; Andrews *et al.*, 2000; Horvatinčić *et al.*, 2000; Lojen *et al.*, 2004; Andrews, 2006). La forte sensibilità di tali depositi alle variazioni climatiche ed ambientali (es. portata e chimismo dell'acqua, attività antropica) sembra infatti responsabile del declino nella formazione dei *calcareous tufa* registrato a livello europeo nel tardo Olocene (a circa 2.5 ka BP; Goudie *et al.*, 1993; Baker & Simms, 1998).

Per i travertini la situazione è invece molto più complessa. Uysal *et al.* (2009), per esempio, mostrano come in Turchia, eventi sismici, innescanti eruzioni idrotermali, avrebbero determinato la deposizione di corpi travertinosi. Ciò sarebbe legato alla presenza, proprio durante periodi arido-freddi, di *reservoirs* profonde, soprassature in

CO<sub>2</sub>, originatesi in seguito all'input di CO<sub>2</sub> profonda dal mantello ed alla contemporanea riduzione della portata del gas in superficie.

Altri lavori, piuttosto recenti, condotti in Italia nella zona di Tivoli e Rapolano Terme (Faccenna *et al.*, 2008; Brogi *et al.*, 2010a), hanno anch'essi mostrato la relazione congiunta che esiste tra clima e tettonica come fattori determinanti, evidenziando come spesso il clima sia un fattore favorevole necessario, ma non sufficiente, per l'inizio della deposizione carbonatica.

In Tab 1.1 sono elencati tutti i siti italiani studiati.

Località	Regione	Riferimenti bibliografici
Val Venosta	Trentino Alto Adige	Spötl <i>et al.</i> , 2002
Val di Susa e Val Chisone	Piemonte	Fioraso, 1999
Bagni San Filippo e Bagni Vignoni	Toscana	Pentecost, 1995c
Rapolano Terme	Toscana	Cipriani <i>et al.</i> , 1972; 1977; Barazzuoli <i>et al.</i> , 1988; Guo <i>et al.</i> , 1996; Carrara <i>et al.</i> , 1998; Guo & Riding, 1998; 1999; Brogi & Capezzuoli, 2006; 2009; Brogi <i>et al.</i> , 2007a; 2007b; 2010a
Valdelsa	Toscana	Capezzuoli <i>et al.</i> , 2007; 2008; 2010
Sarteano	Toscana	Brogi <i>et al.</i> , 2010b
Fiumi Esino, Potenza e Chienti	Marche	Calderoni <i>et al.</i> , 1996; Farabollini <i>et al.</i> , 2004; Soligo <i>et al.</i> , 2008
Ascoli Piceno e Valle del Tronto	Marche	Boni & Colacicchi, 1966; Farabollini <i>et al.</i> , 2004
Viterbo	Lazio	Pentecost, 1995b; 1995c
Canino	Lazio	Carrara, 1994
Bacino di Rieti	Lazio	Carrara <i>et al.</i> , 1995; Soligo <i>et al.</i> , 2002
Tivoli	Lazio	Pentecost & Tortora, 1989; Mancini, 2006; Faccenna <i>et al.</i> , 2008
Valle del Liri	Lazio	Carrara, 1991
Valle del Pescara	Abruzzo	Carrara, 1998; Farabollini <i>et al.</i> , 2004
Pontecagnano	Campania	D'Argenio <i>et al.</i> , 1983; Ferreri, 1985; Anzalone <i>et al.</i> , 2007
Paestum e Valle del Tanagro	Campania	Buccino <i>et al.</i> , 1978; Ferreri & Stanzione, 1987
Rocchetta a Volturno	Molise	Brancaccio <i>et al.</i> , 1986; 1988
Monte Etna	Sicilia	Romano <i>et al.</i> , 1987

Tab.1.1 - Depositi di travertino e *calcareous tufa* studiati in Italia.

## 1.2 Depositi di grotta

Gli speleotemi si formano in grotte, poste in un acquifero carbonatico carsificato (Fairchild *et al.*, 2006), in seguito a processi di dissoluzione della roccia carbonatica ad opera dell'acqua meteorica combinata con CO<sub>2</sub>, e successiva precipitazione e deposizione. Il materiale disciolto in superficie arriva alla cavità sotterranea dove gli ioni si ricombinano per formare nuovi minerali (prevalentemente calcite ed aragonite) (Frisia & Borsato, 2010) (Fig. 1.1); la deposizione inizia una volta che, in seguito al degassamento di CO<sub>2</sub>, l'acqua di infiltrazione diviene supersatura in calcio e ioni carbonatici, raggiungendo la soglia di nucleazione (Frisia & Borsato, 2010). Turbolenza e rapporto tra la concentrazione degli ioni calcio in soluzione e pressione parziale della CO<sub>2</sub> sono altri parametri che controllano la crescita della calcite (Frisia & Borsato, 2010 *cum biblio*).

La calcite neo-formata ha quindi un'origine prevalentemente inorganica. Sembra tuttavia che anche alcuni batteri, in ambiente sotterraneo, possano promuovere tale deposizione (Frisia & Borsato, 2010 *cum biblio*).

Solitamente la formazione di questi depositi è favorita in regioni umide e calde dove si ha una più marcata dissoluzione delle rocce carbonatiche. Lo sviluppo stesso degli speleotemi è favorito durante le fasi calde e si può interrompere durante gli intervalli più freddi (es. Holzkämper *et al.*, 2005).

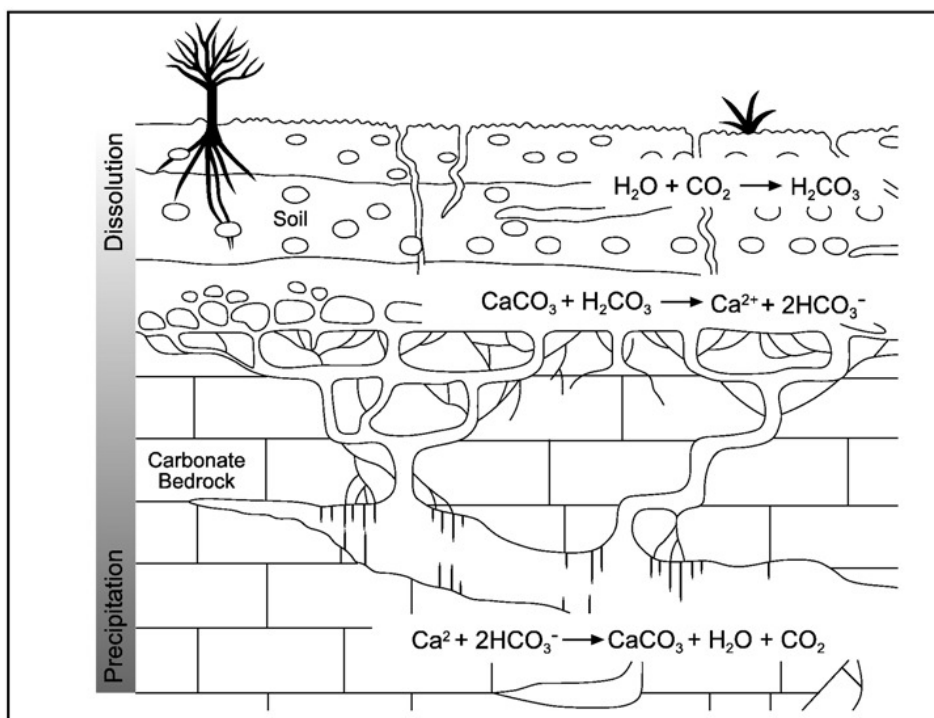


Fig. 1.1 - Rappresentazione schematica del processo carsico di dissoluzione e ri-precipitazione (da Fairchild *et al.*, 2006).

Gli speleotemi si presentano con varie forme, i più importanti tipi sono: stalattiti, stalagmiti e *flowstones*. Le prime si formano sul tetto di una cavità in seguito al gocciolamento dell'acqua. Le stalagmiti si originano invece sul pavimento per il gocciolamento dell'acqua dalle stalattiti. I *flowstones*, infine, precipitano da acqua corrente che scorre nella grotta e sono costituiti da livelli di cristalli sviluppati normalmente al substrato (Frisia & Borsato, 2010).

In Tab.1.2 sono elencati i depositi di grotta studiati in Italia.

Località	Regione	Riferimenti bibliografici
Val Venosta	Trentino Alto Adige	Spötl <i>et al.</i> , 2002
Grotta di Ernesto	Trentino Alto Adige	McDermott <i>et al.</i> , 1999; Frisia <i>et al.</i> , 2003
Grotta Savi	Friuli Venezia Giulia	Borsato <i>et al.</i> , 2003; Frisia <i>et al.</i> , 2005
Alpi Apuane: Antro del Corchia e Grotta del Vento	Toscana	Piccini <i>et al.</i> , 2003a; 2003b; 2005; Drysdale <i>et al.</i> , 2004; 2005; Piccini, 2005; Zanchetta <i>et al.</i> , 2007
Gola di Frasassi	Marche	Tuccimei <i>et al.</i> , 2003
Colli Albani	Lazio	Tuccimei <i>et al.</i> , 2006
Monte Avella	Campania	Esposito <i>et al.</i> , 2010
Grotta di Carburangeli	Sicilia	Madonia <i>et al.</i> , 2003; Frisia <i>et al.</i> , 2006

Tab. 1.2 - Speleotemi studiati in Italia.

### 1.3 Metodologie di datazione

Un'importantissima caratteristica dei depositi carbonatici terrestri è che possono essere datati con metodologie diverse.

La tecnica radiometrica maggiormente utilizzata, ottimale soprattutto per la datazione di speleotemi e di livelli di travertino compatti e non detritici, è il metodo  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ , basato appunto sulle caratteristiche della serie radioattiva dell'uranio. Il metodo, molto brevemente, si basa sul presupposto che la quantità di  $^{230}\text{Th}$  presente nel campione provenga totalmente dal decadimento dell'uranio precipitato con il carbonato e che non vi sia stata perdita di U dopo la deposizione. Questo è generalmente possibile in quanto nelle acque naturali normalmente sono presenti in soluzione piccole quantità di U che possono precipitare con il carbonato di calcio (l'U è un buon sostituto isomorfogeno dello ione calcio), mentre più raramente è presente  $^{230}\text{Th}$  in quanto meno solubile. Essendo il periodo di semidecadimento del  $^{234}\text{U} = 2.49 \cdot 10^5$  anni, mentre quello del  $^{230}\text{Th} = 7.52 \cdot 10^4$  anni, mediante queste diverse velocità si possono ottenere datazioni in sedimenti che si sono depositi negli ultimi 300-500 Ka (Verrubbi & Arcasenza, 1998). Tale

metodo, applicato con successo anche a depositi non di grotta (es. Brancaccio *et al.*, 1988; Soligo *et al.*, 2002; Sierralta *et al.*, 2009), può talvolta non restituire età attendibili a causa di contaminazioni detritiche o basse quantità iniziali di U (Mallick & Frank, 2002). Un'altra tecnica di datazione, applicata per esempio ai *calcareous tufa* e speleotemi, è il  $^{14}\text{C}$  sui carbonati che si basa sull'assunto che gran parte del carbonio abbia un'origine biogenica (Srdoč *et al.*, 1980; 1983; Pazdur *et al.*, 2002a; Horvatinčić *et al.*, 2003). Tra le altre tecniche, meno diffuse, ricordiamo la cronologia  $^{226}\text{Ra}$ , utilizzata per esempio da Soligo & Tuccimei (2008) per datare i *calcareous tufa* olocenici a basso contenuto in U e la determinazione dell'età mediante ESR (*Electron Spin Resonance*) applicabile sia su speleotemi che travertini (es. Engin *et al.*, 1999).

## 1.4 Caratterizzazione sedimentologica

### 1.4.1 Travertini

Nei depositi termali sono stati riconosciuti differenti litotipi associati a vari ambienti deposizionali (Guo & Riding, 1998; Özkul *et al.*, 2002; D'Argenio & Ferreri, 2004; Capezzuoli & Gandin, 2007; Kele *et al.*, 2008a; Pedley, 2009). Viene qui di seguito riportata una sintesi sulla base della descrizione fatta da Guo & Riding (1998). I principali litotipi sono:

- Croste cristalline di travertino (*Crystalline crust travertine*) (Fig. 1.2) - depositi spessi e lateralmente molto estesi; di colore bianco, molto densi, fibrosi, costituiti da cristalli di calcite di diversa forma (es. raggiati ed a piuma).

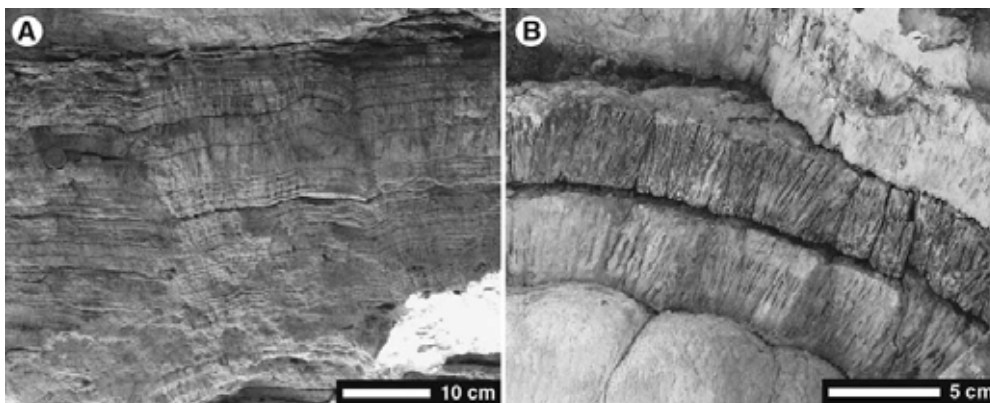


Fig. 1.2 - Esempi di croste cristalline a diversa scala (A e B) (da Jones & Renaut, 2010).

- Travertino a cespugli (*Shrub travertine*) (Fig. 1.3) - depositi porosi, con concrezioni a morfologia dendritica irregolare (“*shrub-like growths*”); sono concrezioni

con orientazione verticale, di origine abiotica, che si formano perpendicolarmente rispetto alla direzione del flusso su superfici di scorrimento concave.

- Travertino a pisoliti (*Pisoid travertine*) (Fig. 1.3) - concrezioni con forma sferica, anche molto irregolare; ne esistono di più tipi in base all'energia, alla turbolenza del flusso di acqua ed in base all'attività biotica. Si riconoscono infatti quelli laminati concentrici (*concentrically laminated*), quelli tipo cespugli radiali (*radial shrub*) e quelli stromatolitici (*stromatolitic mammillated*).

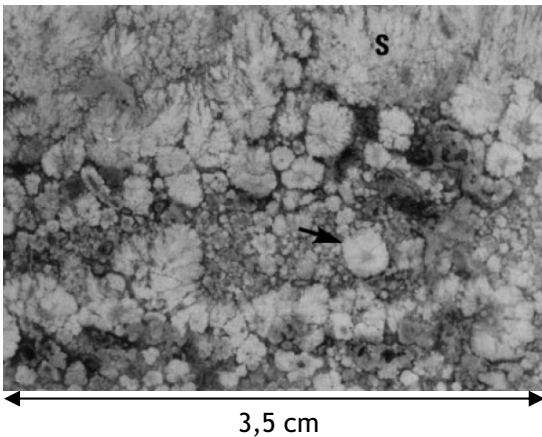


Fig. 1.3 - *Shrub* (S) e Pisoliti (indicati dalla freccia) (da Guo & Riding, 1998).

- Travertino a microlamine (*Paper-thin raft travertine*) (Fig. 1.4) - sottili strati di calcite cristallina galleggiante sulla superficie dell'acqua a formare una sorta di pellicola fratturata in più parti. Con l'evaporazione (disseccamento) si può poi avere l'accumulo orizzontale delle varie pellicole sul fondo di vasche stagnanti.
- Travertino a bolle incrostate (*Coated bubble travertine*) (Fig. 1.5) - sono bolle di gas rivestite di carbonato di calcio precipitato rapidamente; le bolle si formano per attività microbica nei sedimenti sottostanti e si conservano solo laddove rimangono intrappolate.

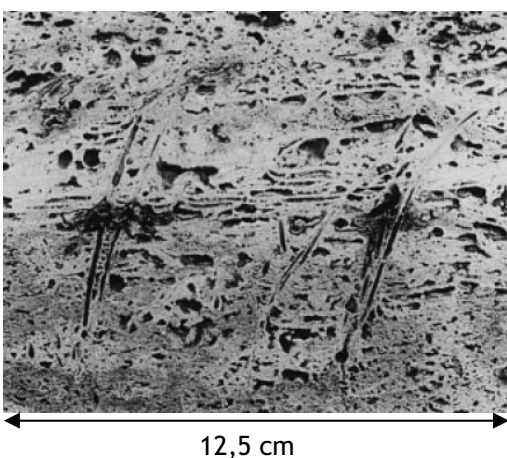


Fig. 1.4 - Travertino a microlamine e a canne (da Guo & Riding, 1998).

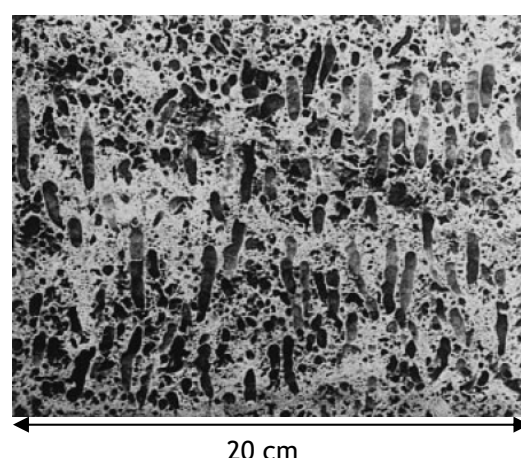


Fig. 1.5 - Bolle incrostate (da Guo & Riding, 1998).



- Travertino a canne (*Reeds travertine*) (Fig. 1.4) - canne e giunchi in posizione di vita; queste piante con le loro radici stabilizzano il sedimento e vengono poi incrostate ed amalgamate nel travertino.
- Travertino litoclastico (*Lithoclast travertine*) - si può formare dall'accumulo, in depressioni, di materiale eroso da depositi di travertino pre-esistenti; si può poi mescolare a nuovi precipitati e contenere anche resti di piante, gasteropodi, ostracodi.
- Paleosuoli - si formano quando, a causa dell'interruzione del flusso di acqua, i travertini si trovano esposti a condizioni subaeree e quindi a pioggia o disseccamento ed attività biologica.

Tali litotipi si ritrovano associati a/ed in differenti sistemi deposizionali (Tab. 1.3) (Guo & Riding, 1998; 1999; Pedley, 2009):

- Sistema deposizionale di scarpata (*Slope Depositional System*) - sistema in cui la deposizione avviene su pendio e il cui litotipo principale è la crosta cristallina. Comprende quindi facies di pendio terrazzato, di pendio poco acclive e di cascata.

LITOFACIES	SIGLA	CARATTERISTICHE SEDIMENTOLOGICHE ED ORIGINE	AMBIENTE DEPOSIZIONALE
<i>Crystalline crust travertine</i>	<i>Cc</i>	Sovrapposizione di livelli continui formati da cristalli di calcite o aragonite a ventagli o a piuma. Molti autori non sono d'accordo sull'origine totalmente abiotica di queste microfacies e le interpretano come accrescimenti su tappeti microbici, dove la diagenesi oblitera totalmente le tracce di presenza organica.	Superfici di scorrimento di acque con velocità di flusso medio-elevato, generalmente costante o turbolento.
<i>Shrub travertine</i>	<i>Sh</i>	Strutture a cespugli di solito disposti in livelli tabulari. Sono presenti tre tipi di shrub: <i>bacterial shrub</i> , <i>crystal shrub</i> e <i>ray crystal crust</i> , tutti originati su di un supporto cianobatteriale ed esiste fra loro uno spettro continuo di morfologie causate, almeno in parte, da precipitazione bio-indotta.	Sono depositati in ambienti con scarsa energia (pozze, laghetti)
<i>Paper-thin raft travertine</i>	<i>Pt</i>	Lamine cristalline sottili. Spesso si ritrovano accumulate in frammenti (acqua in movimento). Si sviluppano immediatamente all'interfaccia aria-acqua, lasciando la parte superiore piatta.	Interfaccia acqua/aria di aree di ristagno dell'acqua
<i>Coated bubbles travertine</i>	<i>Cb</i>	Livelli con "cavità di varia misura, aperte o chiuse" ed interpretabili come bolle di gas ricoperte di calcite. Il gas probabilmente deriva principalmente da attività microbica dei sedimenti sottostanti.	Zone di bassa o scarsa energia
<i>Pisoid travertine</i>	<i>Pi</i>	Strati formati da pisoliti di differenti misure densamente impacchettati e intercalati a livelli micritici. Sono descritti tre tipi basandosi sulle microstrutture: - laminati concentricamente ( <i>Concentrically Laminated</i> ) di origine inorganica, anche se con parziali componenti organiche; - <i>Radial Shrub</i> con delicata struttura dendritica ed associate con batteri, cianobatteri e diatomi - mammellonati stromatolitici ( <i>stromatolitic mammillated</i> ) con concrescimenti irregolari, spesso coperti da filamenti cianobatteriali.	<i>Concentrically Laminated</i> formati in ambienti turbolenti di alta energia; <i>Radial Shrub</i> formati in <i>pools</i> saltuariamente agitate; ( <i>stromatolitic mammillated</i> ) in ambienti di bassa energia
<i>Lithoclast travertine</i>	<i>Lt</i>	Rielaborazione penecontemporanea delle altre microfacies. Possono contenere anche frammenti di vegetali e localmente gusci di gasteropodi, ostracodi ( <i>skeletal grains</i> ) e materiale terrigeno extrabacinale (vento, apporti fluviali...).	Riempimento di depressioni morfologiche o accumuli contro ostacoli
<i>Reed travertine</i>	<i>Rt</i>	Rappresentano i termini di passaggio verso i Calcareous Tufa. Gli steli vegetali sono coperti da guaine calcaree formate da lamine di calcite finemente cristallina. La cavità derivante dalla decomposizione della parte organica è riempita da sedimento interno micritico o da calcite spatica.	Aree di raffreddamento o diluizione delle acque calde con colonizzazione delle piante superiori
<i>Paleosols</i>	<i>Ps</i>	Livelli o strati di silt argillosi ocra scuri o rossi.	Superfici alterate per prolungata esposizione subaerea

Tab. 1.3 - Principali litofacies riconosciute nei travertini (da Capezuoli & Gandin, 2007).

- Sistema deposizionale in depressioni (*Depression Depositional System*) - accumuli in aree a topografia depressa; sono caratterizzati da litotipi come i travertini ad arbusti, bolle cristallizzate, pisoliti, travertino litoclastico e travertino a canne.
- Sistema deposizionale in rilievo (*Mound Depositional System*) - formano dei complessi a forma di cuneo anche molto grandi (facies di rilievo vegetato - *Reed Mound Facies*) in cui il litotipo dominante è costituito da travertino a canne e giunchi.
- Ambiente di dorsale (*Fissure Ridge Model* - Guo & Riding, 1999; Brogi & Capezzuoli, 2006; Pedley, 2009) - linea di faglia o fessura allungata dalla quale fuoriesce l'acqua che precipita travertino. L'emergenza di acqua può dare origine a piccoli vulcanetti allineati lungo la fessura.

### 1.4.2 *Calcareous tufa*

Molteplici studi si sono occupati della descrizione sedimentologica dei depositi non termali (es. D'Argenio *et al.*, 1983; Ferreri, 1985; Pedley, 1990; 2009; Ford & Pedley, 1996; Glover & Robertson, 2003; D'Argenio & Ferreri, 2004; Capezzuoli & Gandin, 2007). Partendo dai lavori di Ferreri (1985), Pedley (1990) e Capezzuoli & Gandin (2007), questi depositi possono essere suddivisi in depositi autoctoni e alloctoni.

I depositi autoctoni derivano da rapidi processi di incrostazione che conservano le strutture vegetali nella loro posizione originaria (Ferreri, 1985). Al loro interno possono includere:

- Tufa fitoermali (*Phytoherm Framestone* secondo Pedley, 1990; Fig. 1.6): incrostazioni che interessano micro e macrofite; possono dare origini a masse di dimensioni notevoli.
- Tufa stromatolitici (*Phytoherm Boundstone* secondo Pedley, 1990) (Fig. 1.7): laminiti le cui lamine sono strettamente legate all'attività di comunità di cianofite e di batteri.



Fig. 1.6 - Tufa fitoermali (da Pedley, 2009).



Fig. 1.7 - Tufa stromatolitici (da Capezzuoli *et al.*, 2010)

- Tufa microermali (*Microherm Framestone*): incrostazioni in situ su piante igrofile di piccola taglia.

I Depositi alloctoni (Tufa detritici o *Clastic Tufa* di Pedley, 1990) sono costituiti invece da granuli incrostati che conferiscono alla roccia una tessitura clastica (Ferreri, 1985); sono a loro volta suddivisi in:

- Tufa macro-detritici, comprendenti frammenti di incrostazione su supporti vegetali (Tufa fitoclastici, Fig. 1.8), incluse foglie integre (Tufa bibliolitici - Fig. 1.9), ed incrostazioni di frammenti non vegetali (Tufa oncoidali - Fig. 1.10, Tufa intraclastici e Tufa litoclastici);

- Tufa micro-detritici, comprendenti Tufa micritici, Tufa peloidali e Tufa sapropelitici.

- Paleosuoli, legati a variazioni del livello dell'acqua ed alla conseguente emersione dei depositi che possono essere soggetti a processi pedogenetici (Pedley, 1990).

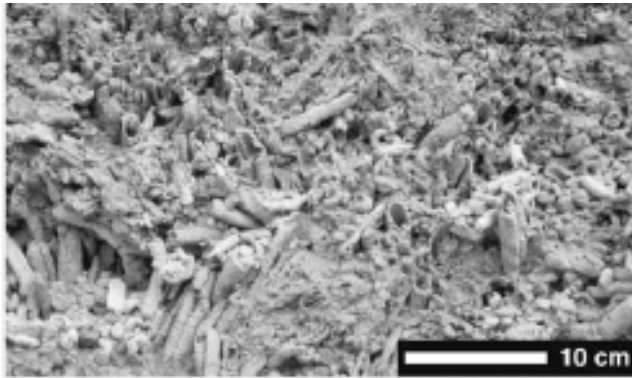


Fig. 1.8 - Tufa fitoclastici (da Jones & Renaut, 2010).



Fig. 1.9 - Foglia incrostata nei *calcareous tufa*.

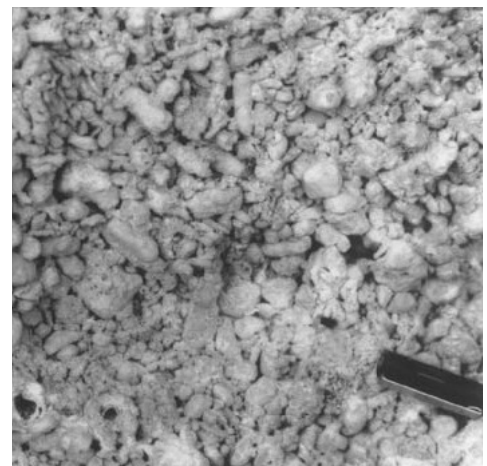


Fig. 1.10 - Tufa oncoidali (da Glover & Robertson, 2003).

Tutte le litofacies sopra descritte sono sintetizzate nella Tabella 1.4, insieme ad alcune informazioni sui relativi ambienti deposizionali.

LITOFACIES	SIGLA	CARATTERISTICHE SEDIMENTOLOGICHE ED ORIGINE	AMBIENTE DEPOSIZIONALE
<i>Phytoherm Boundstone</i>	<i>fb</i>	alternanza di lamine micritiche scure, porose con filamenti algali eretti, ed altre omogenee, cristalline chiare. Deposizione stagionale che riflette le condizioni idrodinamiche locali: lamine scure in primavera, lamine chiare tra l'estate e l'autunno.	pendii poco acclivi di fondo fluviale con energia delle acque variabile, o in ambiente di <i>barrage/cascata</i> .
<i>Phytoherm framestone</i>	<i>ff</i>	incrostazioni su vegetali igrofili di piccola e media taglia in posizione di crescita. Strutture a cuscini sovrapposti, su Briofite; strutture "a ventaglio" (cespi di giunco); <i>mound</i> di vegetali incrostati.	zone di cascata ad alta energia (strutture a cuscini); aree palustri con bassa energia e profondità ( <i>mound</i> e strutture "a ventaglio").
<i>Microherm boundstone</i>	<i>mb</i>	incrostazioni su colonie batteriali "a cespuglio" simili ai <i>Phytoherm Boundstone</i> .	pendii poco acclivi. energia variabile, in ambiente di fondo fluviale, di cascata/ <i>barrage</i> .
<i>Oncoidal and Cyanolith Tufa</i>	<i>oc</i>	livelli o lenti di granuli "rivestiti" da lamine calcaree cianobatteriali, oblati o sub-sferici.	energia medio-alta non turbolenta, in pozze poco profonde.
<i>Phytoclast and Bibliolithic Tufa</i>	<i>ft</i>	incrostazioni su frammenti di steli di piante di taglia da rudite ad arenacea grossolana, o su foglie, in accumuli lenticolari.	zone di scorrimento, granuli disposti con l'asse principale secondo la direzione della corrente.
<i>Intraclast Tufa</i>	<i>it</i>	frammenti di concrezioni e granelli di incrostazione su microvegetali (fili d'erba e radici), in lenti o livelli di elementi di varia dimensione	zone di perdita di energia del flusso, in stagni, laghetti o aree riparate.
<i>Sapropelithic Tufa</i>	<i>st</i>	accumulo di materiale fine prevalentemente sapropelittico in livelli centimetrici o piccole lenti.	condizioni anossiche in zone palustri.
<i>Micrite Tufa</i>	<i>mt</i>	fango micritico omogeneo derivato da: <ul style="list-style-type: none"> <li>• precipitazione diretta e deposizione per decantazione;</li> <li>• precipitazione diretta su microrganismi (nannobacteria) e loro accumulo;</li> <li>• micritizzazione di preesistenti depositi e trasporto dalle porzioni marginali del bacino.</li> </ul>	ambiente a bassa energia, (piccoli stagni, laghi o paludi).
<i>Peloidal Tufa</i>	<i>pt</i>	incrostazione di masse microbiche-cianobatteriali con tessitura peloidale ( <i>clotted microfabric</i> ); si distingue dalla <i>Micrite Tufa</i> esclusivamente in sezione sottile.	ambiente con bassa energia (piccoli stagni, laghi o paludi).
<i>Lithoclast Tufa</i>	<i>lt</i>	elementi/granuli detritici extrabacinali di dimensione da blocchi a sabbia cementati da calcite, in lenti o livelli.	zone di ristagno o sottocorrente, in aree di cono d'ombra.

Tab. 1.4 - Principali litofacies riconosciute nei *calcareous tufa* (da Capezzuoli & Gandin, 2007).

Pedley (1990; 2009) descrive cinque diversi ambienti in cui si formano questi depositi:

- Ambiente di sorgente sospesa (*Perched springline model* - es. Martín-Algarra *et al.*, 2003): terrazzi lobati che si sviluppano vicino ad una sorgente, posta su pendio. Il loro sviluppo è strettamente legato al livello della falda. Si riconoscono facies fitoermali ed intraclastiche (Pedley, 2009).
- Ambiente fluviale (es. Pedley *et al.*, 1996; Ordóñez *et al.*, 2005): sono i tipi di deposito più tipici e diffusi; si formano nel canale con litofacies di tufa oncoidali ed intraclastici (*braided fluvial model*), fino a formare vere e proprie barriere trasversali al flusso con facies fitoermali (*Barrage model* - es. Taylor *et al.*, 1994).
- Ambiente lacustre (es. Détriché *et al.*, 2009): si può avere precipitazione dei carbonati da corpi di acqua stagnante che vengono colonizzati da batteri, alghe e piante; le facies stromatolitiche, micro e fitoermali sono dominanti (Pedley, 2009).

- Ambiente di palude (es. Ortiz *et al.*, 2009): zone depresse a basso drenaggio. Dominano sempre le facies microermali con sviluppo di paleosuoli durante le fasi di emersione di questi corpi (Pedley, 2009).
- Ambiente di cascata: depositi che si sviluppano su superfici verticali, per esempio associati alle sorgenti sospese o alle barriere fluviali (Pedley, 2009). Sono tipiche le facies fitoermali (Tab. 1.4).

### 1.4.3 Speleotemi: *flowstones*

Le differenti tessiture si originano in seguito a differenti meccanismi di enucleazione e crescita che, a loro volta, dipendono dalle proprietà dell'ambiente in cui il minerale si forma (Frisia, 2003 *cum biblio*). È importante sottolineare che i differenti *fabric*s qui di seguito descritti sono definiti solo sulla base delle caratteristiche visibili al microscopio (Frisia & Borsato, 2010 *cum biblio*).

- Tessitura colonnare (*Columnar fabric*) (Fig. 1.11): è composta di cristalli allungati perpendicolarmente alla superficie di crescita. Può presentare lamine annuali di accrescimento e si origina generalmente in grotte prive di forte contrasto stagionale (Frisia, 2003).



Fig. 1.11 - Tessitura colonnare (da Frisia e Borsato, 2010).

- Tessitura aciculare (*Needle-like fabric*) (Fig. 1.12): cristalli perpendicolari al substrato caratterizzati da un rapporto tra larghezza e lunghezza maggiore di 1/6 e con terminazione appuntita. Quando la terminazione dei cristalli è piana, allora la tessitura si definisce fibrosa (*Fibrous fabric*). Generalmente associata a condizioni di flusso variabile (Frisia, 2003).
- Struttura a ventagli (*Fans*): cristalli allungati che si sviluppano da un punto centrale verso l'esterno (Frisia & Borsato, 2010).
- Struttura dendritica (*Dendritic fabric*) (Fig. 1.13): cristalli con morfologia a graticcio o ad albero ramificato. La tessitura dendritica è contraddistinta da un'alta densità di difetti

cristallini di vario tipo che indicano sia una crescita abbastanza veloce che una formazione in condizioni ambientali di disequilibrio (es. forte stagionalità) (Frisia, 2003).

- Micrite e struttura a mosaico (*Micrite and mosaic fabrics*): cristalli calcitici euedrali e sub-euedrali che non mostrano una direzione di allungamento preferenziale (Frisia & Borsato, 2010).

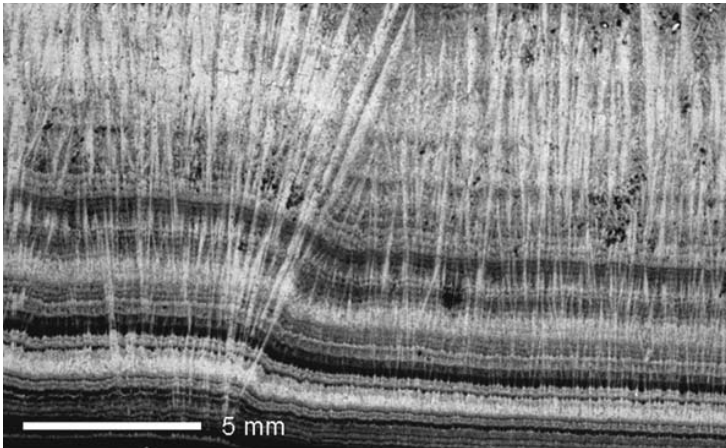


Fig. 1.12 - Tessitura aciculare (da Frisia & Borsato, 2010).

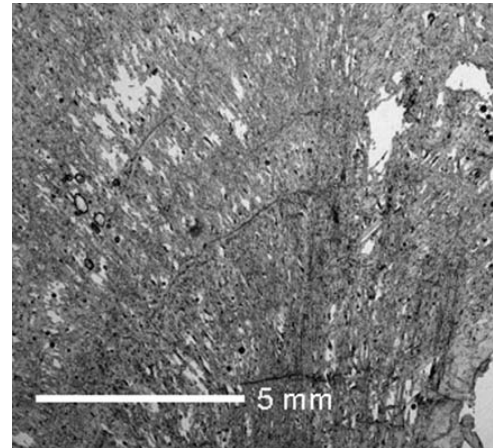


Fig. 1.13 - Tessitura dendritica (da Frisia & Borsato, 2010).

Frisia (2003) osserva una progressiva deviazione dalle condizioni di formazione in equilibrio con l'ambiente passando dalla tessitura colonnare a quella dendritica. Le tessiture dendritica, aciculare e fibrosa, formatesi in disequilibrio, sono infatti influenzate dai fattori cinetici mentre, la tessitura colonnare, è evidenza di condizioni ambientali all'equilibrio.

## 1.5 Caratterizzazione isotopica

La caratterizzazione geochimica dei carbonati continentali, intesa come studio degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio, può essere uno strumento molto importante per le ricostruzioni paleoambientali e paleoclimatiche.

Nello specifico viene studiato il rapporto degli isotopi stabili,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , normalizzato rispetto ad uno standard di riferimento internazionale,  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ . Lo standard utilizzato per i carbonati terrestri è il PDB, calcolato su una Belemnite della *Peedee Formation* in Sud Carolina, mentre, per il rapporto isotopico dell'acqua, viene utilizzato lo standard SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), calcolato sulla base della composizione isotopica media dell'acqua oceanica (Hoefs, 2009).

### 1.5.1 Isotopi stabili dell'ossigeno

Sotto condizioni di equilibrio all'emergenza, la temperatura e la composizione isotopica dell'acqua sono legate alla composizione isotopica del carbonato che precipita (es. Andrews, 2006).

Sulla base dell'assunzione precedente, l'equazione di Hays e Grossman (1991) (1), lega la composizione isotopica dell'ossigeno dei carbonati alla temperatura, alla composizione isotopica dell'acqua da cui questi precipitano o ad una combinazione di entrambi i fattori.

$$T = 15.7 - 4.36(\delta_c - \delta_w) + 0.12(\delta_c - \delta_w)^2 \quad (1)$$

dove T è la temperatura dell'acqua (°C) da cui precipita la calcite,  $\delta_c = \delta^{18}\text{O}$  della calcite (PDB),  $\delta_w = \delta^{18}\text{O}$  dell'acqua (SMOW).

La temperatura dell'acqua può variare in seguito a variazioni climatiche sia su breve - oscillazioni stagionali - che su lunga scala temporale (es. Andrews, 2006). La composizione isotopica dell'acqua è invece controllata dalla temperatura atmosferica, dalla sorgente della massa d'aria, dall'effetto "quantità pioggia" e poi da altri fattori inclusi la latitudine e l'altitudine (Andrews *et al.*, 1994).

L'equazione di Hays & Grossman (1991) risulta verificata soprattutto per i *calcareous tufa*, per i quali, nella maggior parte dei casi, gli effetti cinetici di disequilibrio durante la precipitazione possono essere considerati trascurabili (es. Andrews, 2006). Per questi depositi la temperatura dell'acqua è funzione del clima locale trattandosi di sistemi legati alla circolazione dell'acqua sotterranea carsica (alimentata da acqua meteorica). Le variazioni della composizione isotopica dell'ossigeno possono essere quindi legate a fattori climatico/ambientali (Pazdur *et al.*, 1988, Andrews *et al.*, 1993; 1994; 1997; 2000; Matsuoka *et al.*, 2001; Zak *et al.*, 2002; Ihlenfeld *et al.*, 2003; Garnett *et al.*, 2004; 2006; Makhnach *et al.*, 2004; Andrews & Brasier, 2005; Andrews, 2006; O'Brien *et al.*, 2006; Anzalone *et al.*, 2007; Brasier *et al.*, 2010).

I travertini, a causa dell'elevata temperatura dell'acqua e di altri fattori collegati alla loro precipitazione (es. forte degassamento alla sorgente) sono spesso caratterizzati, soprattutto in prossimità della sorgente, da frazionamento isotopico in condizioni di non equilibrio (Fritz, 1965; Gonfiantini *et al.*, 1968; Friedman, 1970; Usdowski *et al.*, 1979). Ciò rende più difficile l'interpretazione dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  in termini di variazioni ambientali, soprattutto se considerati in senso assoluto, poiché spesso legati agli effetti cinetici di disequilibrio durante la precipitazione e strettamente anche dipendenti dalle differenti facies di formazione (es. Fouke *et al.*, 2000; Kele *et al.*, 2006; 2008a; 2008b). Manfra *et al.*, in un lavoro del 1974, hanno anche mostrato come gli effetti diagenetici

possano obliterare eventuali effetti di disequilibrio del rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , originando valori del  $\delta^{18}\text{O}$  piuttosto uniformi.

Nonostante queste dinamiche piuttosto complesse alcuni lavori hanno messo in luce le buone potenzialità di questi depositi termali per l'indagine paleoambientale/paleoclimatica (Minissale *et al.*, 2002a; Minissale, 2004; Kele *et al.*, 2006; Bertini *et al.*, 2008; Sun & Liu, 2010).

### 1.5.2 Isotopi stabili del carbonio

Il rapporto degli isotopi stabili del carbonio dello ione carbonato dà indicazioni sulla sorgente di carbonio che contribuisce alla  $\text{CO}_2$  dell'acqua da cui il carbonato precipita. Panichi e Tongiorgi (1975) hanno infatti mostrato come, applicando una semplice formula (2), si possa passare dal valore  $\delta^{13}\text{C}$  della calcite al  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$ .

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = 1.2\delta^{13}\text{C}_c - 10.5 \quad (2)$$

In particolare, diverse sorgenti di origine della  $\text{CO}_2$  generano differenti valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (Minissale *et al.*, 2002b *cum biblio*) (Fig. 1.14): (i)  $\text{CO}_2$  proveniente dal degassamento del mantello,  $\delta^{13}\text{C}$  da  $-4.0$  a  $-7.0\text{‰}$ ; (ii)  $\text{CO}_2$  solubilizzata nella pioggia in equilibrio con quella atmosferica,  $\delta^{13}\text{C} = -7.0\text{‰}$ ; (iii)  $\text{CO}_2$  biogenica prodotta nel suolo,  $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$  (variabile in base al tipo di vegetazione presente); iv)  $\text{CO}_2$  idrotermale proveniente dalla dissoluzione dei calcari,  $\delta^{13}\text{C}$  tra  $-2.0/+3.0\text{‰}$ .

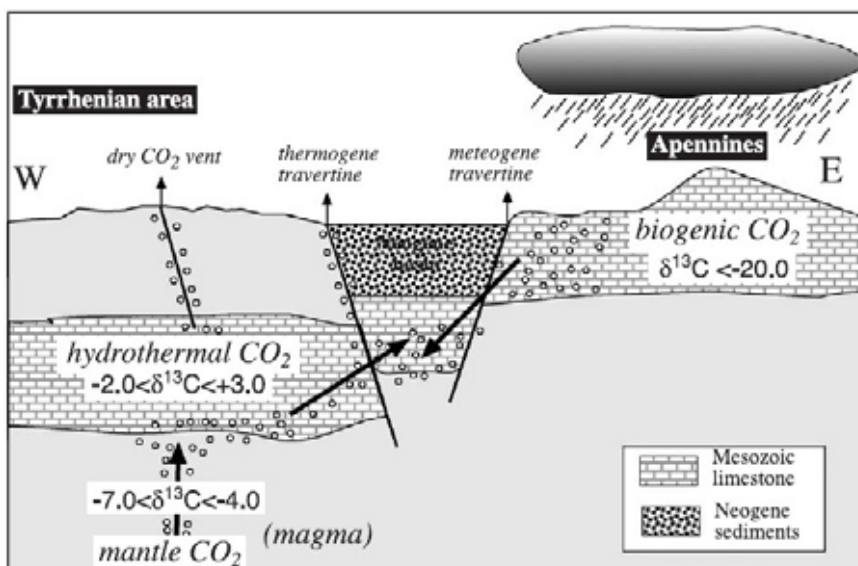


Fig. 1.14 - Sezione schematica Ovest-Est dell'Italia centro-meridionale che mostra diverse sorgenti di  $\text{CO}_2$  (da Minissale, 2004).

Vari fenomeni possono poi determinare valori trasversali rispetto alle classi sopracitate. Alcuni esempi: nel caso di depositi a temperatura ambiente differenti valori del  $\delta^{13}\text{C}$  possono riflettere cambiamenti nel tempo di residenza dell'acqua di falda, legati alle



dinamiche di ricarica dell'acqua (Garnett *et al.*, 2004; Andrews, 2006); fenomeni di *mixing* tra CO<sub>2</sub> profonda e CO<sub>2</sub> superficiale (Minissale, 2004); attività microbica di fotosintesi che rimuove preferenzialmente <sup>12</sup>C determinando un'acqua arricchita in <sup>13</sup>C (es. Guo *et al.*, 1996); Minissale *et al.* (2002b), infine, nell'interpretare valori molto negativi del δ<sup>13</sup>C di CO<sub>2</sub> profonda nell'area di Rapolano Terme, ipotizzano un processo di precipitazione multipla della calcite durante la risalita attraverso i calcari mesozoici. Nel caso dei depositi termali, anche gli isotopi del carbonio, come quelli dell'ossigeno, possono essere soggetti a fenomeni di disequilibrio (Fritz, 1965; Gonfiantini *et al.*, 1968; Friedman, 1970; Usdowski *et al.*, 1979).

### 1.5.3 Lo studio degli isotopi negli speleotemi

Il rapporto degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno registrato negli speleotemi riflette principalmente i fenomeni della dinamica del suolo (carbonio) e dell'atmosfera (ossigeno) (Frisia & Borsato, 2010).

In sintesi il δ<sup>13</sup>C del carbonato degli speleotemi dipende dal δ<sup>13</sup>C del DIC dell'acqua madre ed è quindi strettamente legato ad una CO<sub>2</sub> di origine superficiale (suolo) ed al tipo di vegetazione presente (piante C3-piante C4) (es. Fairchild *et al.*, 2006).

Il δ<sup>18</sup>O è invece funzione del δ<sup>18</sup>O dell'acqua di percolazione, assumendo un significato più ampio legato alle dinamiche atmosferiche regionali e quindi al clima (es. Lachniet, 2008). Sebbene l'equilibrio isotopico, nello studio degli isotopi stabili degli speleotemi, sia un requisito fondamentale per ottenere attendibili ricostruzioni paleoclimatiche (es. Meyer *et al.*, 2008), vari lavori, incluse recenti ed approfondite sintesi sull'argomento (McDermott, 2004; Holzkämper *et al.*, 2005; Fairchild *et al.*, 2006; Lachniet, 2008; Frisia & Borsato, 2010), sottolineano comunque come siano comuni gli effetti di disequilibrio cinetico che alterano il frazionamento isotopico calcite/acqua all'interfaccia fluido-minerale in ambiente di grotta.

Negli ultimi anni sono stati tuttavia assai frequenti i lavori che hanno riguardato lo studio degli isotopi stabili negli speleotemi dell'area europea (es. Bar-Matthews *et al.*, 1999; Linge & Lauritzen, 2001; Plagnes *et al.*, 2002; Constantin *et al.*, 2007; Wainer *et al.*, 2009), utilizzando anche lo studio delle inclusioni fluide per la caratterizzazione della composizione isotopica dell'acqua madre (Dennis *et al.*, 2001; Roberts *et al.*, 2010 *cum biblio*).

## 1.6 Caratterizzazione palinologica

Il polline e le spore sono costituiti da sporopollenina, molecole organiche estremamente resistenti, probabilmente tra i composti organici naturali chimicamente più inerti.

La propensione del polline a preservarsi nei sedimenti dipende quindi principalmente dalla quantità di sporopollenina presente nell'esina (parete esterna del granulo), funzione a sua volta dello spessore di quest'ultima. Anche l'ambiente sedimentario in cui si depositano i palinomorfi è fondamentale per la conservazione di quest'ultimi: ambienti acidi preservano meglio di quelli alcalini, ambienti riducenti meglio di quelli ossidanti e ambienti tranquilli da un punto di vista sedimentario sono migliori di quelli a più alta energia (Traverse, 2007).

Depositi lacustri/palustri caratterizzati da sedimenti argillosi, siltosi e torbe sono le successioni classiche dalle quali si sono ottenute le più lunghe e dettagliate sequenze polliniche (es. Grande Pile; Woillard, 1978); importanti registrazioni polliniche sono state ottenute anche in numerosi depositi marini (es. Rossignol-Strick *et al.*, 1992; Sánchez Goñi *et al.*, 2000). Molto più rari sono invece gli studi effettuati in depositi carbonatici, poiché in generale ritenuti non ottimali per la conservazione del polline, a causa della sua più facile distruzione in ambiente alcalino (Gray & Boucot, 1975). In realtà, Traverse (2007), parlando dei sedimenti carbonatici accenna al fatto che “molti di questi sono poveri in palinomorfi ma che alcuni contengono invece polline perfettamente preservato”. Anche Gray & Boucot (1975) osservano che in realtà “ambienti moderatamente alcalini (pH tra 8 e 9), a differenza di pH elevati tra 12 e 14, non sembrano avere effetti sulla conservazione del polline. Il fattore più critico sembra infatti essere la presenza o meno di condizioni ossidanti durante la deposizione”. Osservazione simile viene fatta da Tschudy & Scott nel loro libro “Aspects of Palynology” (1969) dove sottolineano “come la mancanza di palinomorfi nelle rocce carbonatiche sia funzione del tempo in cui il polline è stato esposto ad un ambiente ossigenato o piuttosto per un vero e proprio mancato accumulo”. Condizioni ossidanti risultano essere critiche prima, durante e dopo il processo di litificazione, per esempio in presenza di un'alterazione superficiale o di acque ossigenate che penetrano nella roccia (Tiwari *et al.*, 1994). Anche Tian *et al.* (2009) hanno recentemente sperimentato l'effetto dell'esposizione del polline di pino all'ambiente alcalino e ossidante, mostrando come siano marcatamente forti gli effetti distruttivi dell'ambiente ossidante, anche per brevi intervalli di esposizione.

In letteratura non esiste evidenza di un'indagine palinologica in depositi propriamente termali (travertini s.s.), mentre sono già stati compiuti alcuni studi in *calcareous tufa* (Riezebos & Slotboom, 1984; Weinstein-Evron, 1987; Kronfeld *et al.*, 1988; Burjachs &

Julià, 1994; Taylor *et al.*, 1998; Vermoere *et al.*, 1999; Murton *et al.*, 2001; Makhnach *et al.*, 2004; Schulte *et al.*, 2008) e speleotemi (Carrion *et al.*, 1995; 1998; 1999; Carrion & Munuera, 1997; Carrion & Scott, 1999; Davis, 1999; Navarro *et al.*, 2000; 2001; 2002; McGarry & Caseldine, 2004; Caseldine *et al.*, 2008; Meyer *et al.*, 2009). La sintesi di McGarry e Caseldine (2004) offre anche un'interessante panoramica sugli aspetti tafonomici legati alle fasi di trasporto ed accumulo del polline in ambiente di grotta. Vermoere *et al.* (1999) e Makhnach *et al.* (2004) descrivono invece l'integrazione tra l'analisi palinologica (condotta in sezioni tardo quaternarie di *calcareous tufa*) e quella isotopica, mostrando la difficoltà di correlazione che esiste tra i due record.

I campioni carbonatici, come descritto in molti dei lavori sopra citati, registrano solitamente concentrazioni di polline molto basse, soprattutto nel caso dei depositi di grotta; ciò limita la potenzialità di questi record nelle ricostruzioni vegetazionali e nella possibilità di correlazione con altri record marino-continentali (es. Caseldine *et al.*, 2008).

## 1.7 Considerazioni conclusive

Caratteristiche come la natura *multi-proxy* (es. isotopi, polline, faune - Erten *et al.*, 2005; Mancini, 2006), la sensibilità a variazioni climatico/ambientali e la possibilità di essere datati rendono i carbonati continentali potenziali archivi per la registrazione delle variazioni ambientali naturali (es. Harmon *et al.*, 1978; Dorale *et al.*, 1998; Peña *et al.*, 2000; Pazdur *et al.*, 2002b; Ali *et al.*, 2003; 2008; Drysdale *et al.*, 2004; 2005; Brook *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2008; Valero Garcés *et al.*, 2008; Cremaschi *et al.*, 2010; Sun & Liu, 2010).

Gli speleotemi, grazie a datazioni U/Th estremamente dettagliate, possono anche essere utilizzati per ancorare cronologicamente i principali eventi climatici riconosciuti con le fluttuazioni isotopiche, assumendo un ruolo importante anche nell'ambito delle correlazioni marino-continentali (es. Meyer *et al.*, 2008). I depositi di sorgente invece, sono stati recentemente utilizzati anche come potenziali indicatori di energia geotermica (Kratt *et al.*, 2010) ed in studi legati alla tettonica, della quale, i travertini, sono un ottimo indicatore (es. Çakir, 1999; Hancock *et al.*, 1999; Altunel & Karabacak, 2005; Uysal *et al.*, 2009).



## 2 INQUADRAMENTO STRATIGRAFICO E PALEOAMBIENTALE

In questo capitolo vengono esaminati i principali cambiamenti paleovegetazionali e paleoclimatici così come definiti all'interno dei diversi schemi stratigrafici stabiliti per l'intervallo di tempo compreso tra la fine del Pleistocene medio e l'Olocene (Quaternario, Figg. 2.1 e 2.2), intervallo durante il quale si sono formati i depositi carbonatici (travertini, *calcareous tufa* e speleotemi) oggetto di questo studio.

Nello schema stratigrafico di Figura 2.2 sono riportati anche gli stadi isotopici marini ed i principali eventi vegetazionali registrati in Europa durante gli ultimi 130 ka (mod. da Ravazzi, 2002). La stratigrafia isotopica (Par. 2.1), basata sul riconoscimento degli stadi isotopici dell'ossigeno, ha infatti permesso la definizione di una serie di eventi sincroni riconosciuti a scala regionale e globale. L'analisi palinologica, sulla base del contenuto pollinico dei sedimenti, ha consentito invece la definizione di eventi vegetazionali "locali" (*local stages*) (Par. 2.2).

La corretta integrazione e correlazione tra i diversi eventi è fondamentale quando si vogliono tracciare, organizzandoli correttamente nel tempo, i principali cambiamenti paleoambientali e paleoclimatici (Par. 2.3).

### Current IUGS ratified (2009)

Era	Period	Epoch & Subepoch	Age	Age (Ma)	GSSP	
Cenozoico	Quaternario	Holocene		0.012	Vrica, Calabria, Italy	
		Pleistocene	'L'	'Tarantian'		0.126
			'M'	'Ionian'		0.781
			'Early'	'Calabrian'		1.806
			Gelasian	1.806		
	Neogene	Pliocene		Piacenzian	2.588	Monte San Nicola, Sicily, Italy
				Zanclean	3.600	
		Miocene		Messinian	5.332	
				Tortonian	7.246	
				Serravalian	11.608	
				Langhian	13.65	
				Burdigalian	15.97	
				Aquitainian	20.43	
					23.03	

Fig. 2.1 - Scala stratigrafica del Neogene e Quaternario (modificata, da Gibbard *et al.*, 2010).

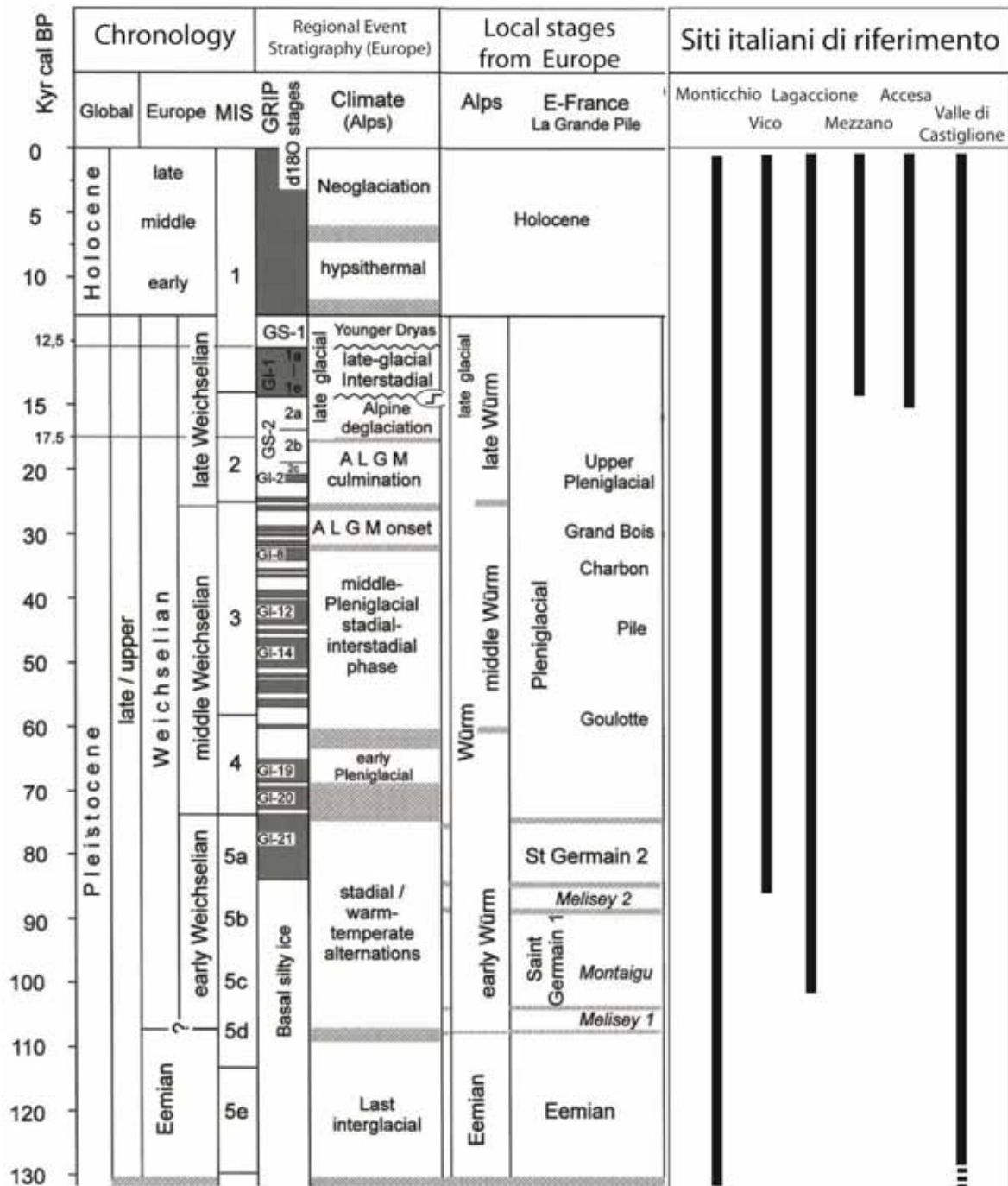


Fig. 2.2 - Suddivisione del tardo Pleistocene ed Olocene su base cronostratigrafica e biostratigrafica adottata per i depositi dell'Europa centro-occidentale; ALGM=Alpine Last Glacial Maximum (modificata, da Ravazzi, 2002). Sulla destra è riportata l'estensione temporale dei principali record palinologici italiani descritti nel testo.

## 2.1 Stratigrafia isotopica dell'ossigeno

La stratigrafia isotopica dell'ossigeno studia le variazioni temporali tra gli isotopi stabili, espresse come rapporto  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Si definiscono stadi isotopici (MIS - *Marine Isotopic Stages*), intervalli ben definiti nei quali è avvenuta una fluttuazione isotopica. Questi sono stati misurati e definiti su sequenze marine, analizzando sia la componente biogenica che il sedimento; sono sincroni a scala globale. Gli stadi sono numerati dal presente (MIS 1) indietro nel tempo. I numeri dispari corrispondono quindi agli eventi interglaciali, intervalli caldi e isotopicamente più leggeri, mentre i periodi glaciali, freddi e isotopicamente più pesanti, sono contraddistinti da numeri pari. Eventuali *substages* sono indicati da una lettera minuscola o dal sistema decimale. A tale proposito per esempio il MIS 5 è diviso in *substages* caldi (5a, 5c, 5e o 5.1, 5.3, 5.5) e freddi (5b, 5d o 5.2, 5.4) (da Gibbard, 2007 *cum biblio*) (Fig. 2.3).

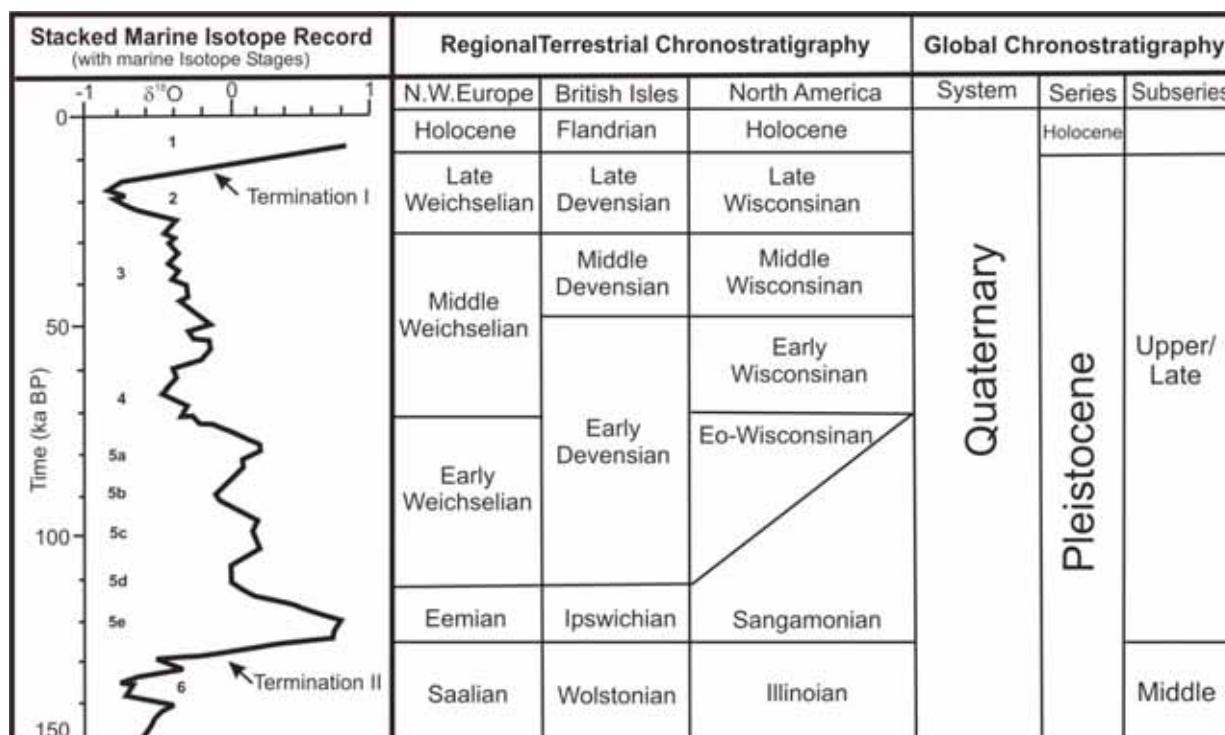
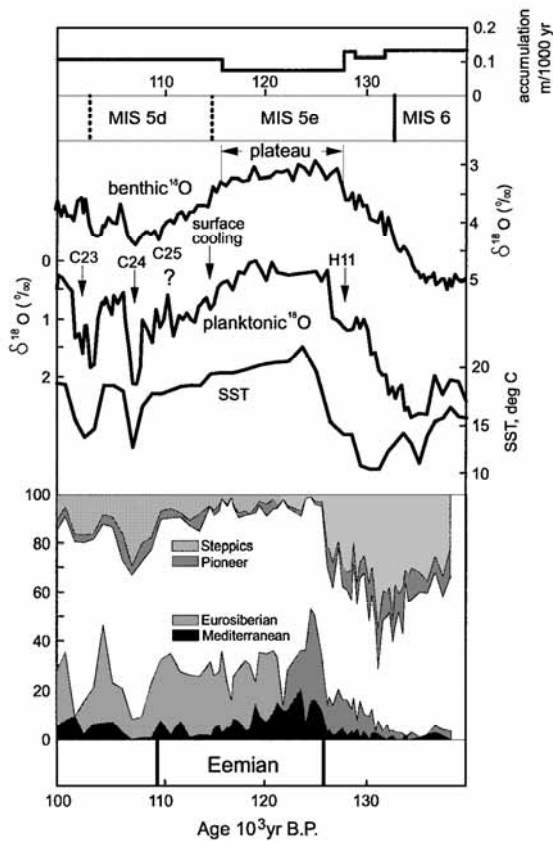


Fig. 2.3 - Cronostratigrafia marina e continentale per gli ultimi 150 ka BP (da Litt & Gibbard, 2008).

In particolare è interessante sottolineare che il MIS 5e (Figg. 2.4 e 2.5), che comprende il “plateau isotopico” in cui il  $\delta^{18}\text{O}$  raggiunge i valori più positivi, è in parte coincidente con l'ultimo interglaciale, che va da circa 126 a 110 ka e che segna il limite tra il Pleistocene medio ed il Pleistocene superiore (Figg. 2.2 e 2.3); tale interglaciale, chiamato Eemiano nella stratigrafia del Nord Europa (dalla Valle di Eem, vicino ad Amersfoort in Olanda),



include anche una parte del MIS 5d (Fig. 2.4) (Shackleton *et al.*, 2003; Rousseau *et al.*, 2006).

Fig. 2.4 - Confronto tra record marino e continentale per parte del MIS 6 e MIS 5 (da Shackleton *et al.*, 2002).

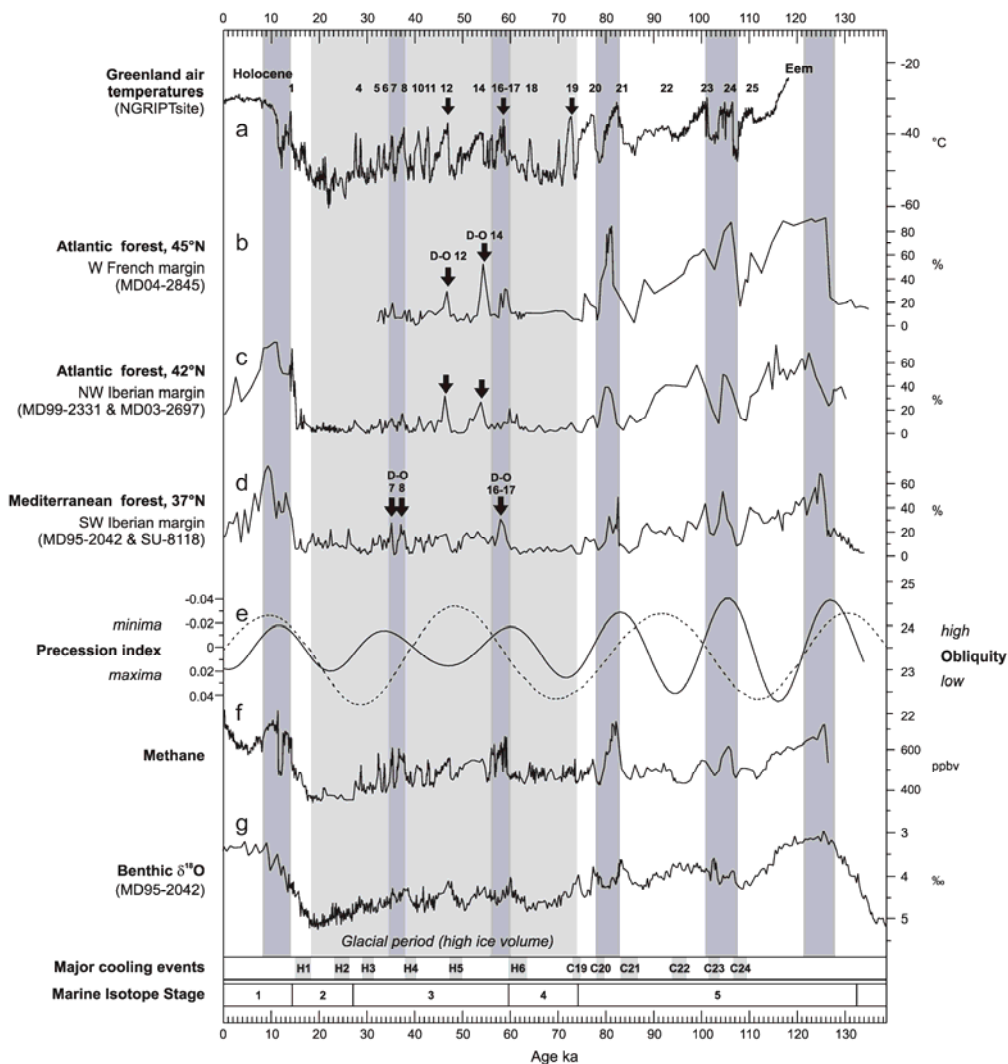


Fig. 2.5 - Ultimo ciclo climatico registrato in diversi tipi di archivi. D-O: Dansgaard-Oeschger. H: Heinrich Event. (Da Sánchez Goñi *et al.*, 2008).



## 2.2 Unità polliniche

Sulla base del contenuto palinologico, per l'intervallo in esame, vengono definite delle fasi polliniche caratterizzate da una particolare vegetazione (zone di associazione), associate e correlate ai principali eventi climatici (es. *Local Stages* definiti alla Grande Pile, Fig. 2.2; Woillard, 1978). Le zone di associazione polliniche, poiché uno stesso evento climatico può produrre vegetazioni differenti nelle diverse aree geografiche, possono essere utilizzate come elementi tempo-diagnostici solo se integrate con altri strumenti stratigrafici (es. tefrostratigrafia, magnetostratigrafia) (Bertini, 2003; 2010). Tali unità hanno infatti nomi diversi in base all'area geografica in cui sono state definite e sono spesso tra loro diacrone (Fig. 2.6); di seguito viene sintetizzata la successione dei principali cambiamenti ambientali e paleoclimatici nel corso degli ultimi 160 ka, così come definiti all'interno dei diversi schemi stratigrafici continentali europei.

Il penultimo periodo glaciale, classicamente indicato con i nomi **Saaliano** o **Riss** (es. Kukla, 2005), copre l'intervallo corrispondente al MIS 6 (Fig. 2.3). In Italia centrale, ad esempio, lo studio della successione pollinica di Valle di Castiglione ha consentito di riconoscere, all'interno di questo periodo freddo, tre interstadiali, denominati, a scala locale: **Roma I, II e III** (Follieri *et al.*, 1988).

Il periodo glaciale si conclude con la **Termination 2**, che segna la transizione con l'ultimo interglaciale, l'**Eemiano** (Figg. 2.3, 2.4 e 2.7), a lungo considerato un periodo climaticamente stabile ed oggi invece riconosciuto includere fluttuazioni climatiche più o meno marcate (Rousseau *et al.*, 2006; Brewer *et al.*, 2008).

Con la fine dell'Eemiano ha inizio l'ultimo ciclo climatico (Fig. 2.5), che include, dalla base, un periodo glaciale, il **Weichseliano** (Figg. 2.2 e 2.3), e l'interglaciale attuale, l'Olocene (Figg. 2.2 e 2.3). L'ultimo periodo glaciale (**Weichseliano**), include intervalli relativamente umidi e caldi che hanno permesso, in Europa meridionale, lo sviluppo di foreste temperate (Fletcher *et al.*, 2009). In particolare alla Grande Pile (Woillard, 1978), in Francia, sono state distinte le diverse fasi stadiali ed interstadiali che caratterizzano l'inizio del Weichseliano, denominate rispettivamente **Melisey I e II** e **St Germain I e II** (Figg. 2.2 e 2.6). Per l'area italiana le fasi forestate correlabili con l'interstadiale St Germain II sono state denominate **Etruria I, II e III** (Magri, 1999). Durante il successivo **Pleniglaciale** (Fig. 2.2), intervallo in cui è registrato il massimo glaciale del Weichseliano, alla Grande Pile vengono riconosciuti altri due interstadiali: **Ognon I e II** (Woillard, 1978) (Fig. 2.6).

Questi episodi sono di difficile individuazione in Europa meridionale (Magri, 1999); in Italia, ad esempio, sono state descritte 7 oscillazioni chiamate “Lazio Complex” (Fig. 2.6) (Magri, 1999).

Pollen zone	Age (duration)	Southern Europe	Central Europe	Northern Europe	Marine record
1	11,200–present (11,200)	Holocene	Holocene	Holocene	1
2	12,800–11,200 (1600)	Younger Dryas	Younger Dryas	Younger Dryas	1
3	14,300–12,800 (1500)	Late-glacial interstadial	Bølling/Allerød	Bølling/Allerød	1
4	25,900–14,300 (11,600)	Full glacial			2
5a	29,400–25,900 (3500)	Lazio VI and VII			3
5b	31,800–29,400 (2400)	Lazio V	Grande Bois	Denekamp	3
6	34,900–31,800 (3100)				3
7	36,500–34,900 (1600)	Lazio IV			3
8	37,600–36,500 (1100)				3
9	40,000–37,600 (2400)	Lazio III	Charbon	Hengelo	3
10	42,300–40,000 (2300)				3
11	50,000–42,300 (7700)	Lazio II	Pile	Moershoofd Glinde	3
12	53,800–50,000 (3800)			Ebersdorf stadial	3
13a	56,200–53,800 (2400)	Lazio I	Goulotte	Oerel	3
13b	57,900–56,200 (1700)				3
13c	60,400–57,900 (2500)				4
14	64,300–60,400 (3900)				4
15	69,000–64,300 (4700)				4
16	73,000–69,000 (4000)				4
17a	74,700–73,000 (1700)		Ognon		4
17b	75,400–74,700 (700)			Schalkholz stadial	4
17c	77,600–75,400 (2200)	St Germain II	St Germain II	Odderade	5a
17d	78,700–77,600 (1100)	St Germain II	St Germain II	Odderade	5a
17e	84,200–78,700 (5500)	St Germain II	St Germain II	Odderade	5a
18	86,600–84,200 (2400)	Melisey II stadial	Melisey II stadial	Rederstall stadial	5b
19a	93,800–86,600 (7200)	St Germain I	St Germain Ia		5b
19b	101,500–93,800 (7700)	St Germain I	St Germain Ib	Brørup/Amersfoort	5c

Fig. 2.6 - Correlazioni tra le diverse zone polliniche europee descritte per gli ultimi 100 ka (da Allen & Huntley, 2000).

Terrestrial correlates		Local pollen assemblage zones	Monticchio varve chronology			Marine correlates
Principal stages	Sub-stages and events		Lower boundary (ka BP)	Upper boundary (ka BP)	Duration (ka)	
<b>Melisey1</b>		<b>20</b>	<b>109.50</b>	<b>107.60</b>	<b>1.90</b>	<b>C24</b> C25
	Wolffrud Event		110.53	110.21	0.32	
	LI Phase 3	21a	115.80	109.50	6.30	
		21b	120.60	115.80	4.80	
		21c	123.00	120.60	2.40	
		21d	124.55	123.00	1.55	
	LI Phase 2	21e	124.55	115.80	8.75	
		21f	125.70	124.55	1.15	
	LI Phase 1	21g	127.20	125.70	1.50	
		21h	127.20	124.55	2.65	
21i		<b>127.20</b>	<b>109.50</b>	<b>17.70</b>		
<b>Last Interglacial</b>	22a	128.70	127.20	1.50		
	22b	130.55	128.70	1.85		
<i>Glacial-interglacial transition (Termination 2)</i>	22c	130.55	127.20	3.35		
	22d	132.20	130.55	1.65		
<b>Penultimate glacial</b>	22e	≥132.90	132.20	≥0.70		
	22f	-	<b>127.20</b>	-		

Fig. 2.7 - Durata dei principali eventi riconosciuti nella successione di Monticchio tra l'ultimo interglaciale e l'inizio dell'ultimo ciclo climatico (da Allen & Huntley, 2009).

L'ultima parte del Weichseliano include, dal basso, il *Full Glacial* o *Late Glacial Maximum* (LGM) (Figg. 2.2 e 2.6), il Tardiglaciale (*Late Glacial*) (Figg. 2.2 e 2.6) e lo *Younger Dryas* (Figg. 2.2 e 2.6). Nel dettaglio il *Late Glacial* è l'interstadiale compreso nell'intervallo tra il primo marcato innalzamento di temperatura dopo l'LGM e l'inizio dello *Younger Dryas* (Ravazzi, 2002); in Europa centrale e settentrionale corrisponde al *Bølling/Allerød*. Con il termine *Younger Dryas* è invece indicato un intervallo freddo definito per la prima volta in Europa settentrionale (Mangerud *et al.*, 1974), in seguito al ritrovamento della specie artico-alpina *Dryas octopetala* (Hoek, 2008 *cum biblio*); a questo periodo segue la *Termination 1* (Fig. 2.3) che segna l'inizio dell'Olocene, il periodo interglaciale attuale (Figg. 2.2 e 2.6).

## 2.3 Storia vegetazionale del Pleistocene medio-superiore ed Olocene

La storia vegetazionale dell'intervallo compreso tra il MIS 6 ed il MIS 1 (incluso), con particolare attenzione alla penisola italiana, viene descritta di seguito.

Tra le diverse successioni italiane, oggetto di studi palinologici, ricordiamo quelle dei Laghi di Monticchio (Watts *et al.*, 1996; Huntley *et al.*, 1999; Allen *et al.*, 2000; Allen & Huntley, 2009), Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988), Lago di Vico (Magri & Sadori, 1999), Lagaccione (Magri, 1999), Lago di Mezzano (Ramrath *et al.*, 2000) e Lago dell'Accesa (Drescher-Schneider *et al.*, 2007). La loro localizzazione geografica è indicata in Figura 2.8 insieme a quella di altri importanti siti europei, mentre la loro distribuzione stratigrafica è mostrata in Figura 2.2.

La porzione superiore del penultimo periodo glaciale è descritta a Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988), il record cronologicamente più esteso dell'Italia centrale, dove sono riconoscibili le tre fasi forestate Roma I, II e III. La prima fase (Roma I) è quella

marcatamente più pronunciata con incremento di *Quercus*, *Carpinus* e *Fagus*. Una fase di sviluppo della vegetazione steppica ad *Artemisia* separa l'episodio Roma I dall'episodio Roma II, quest'ultimo caratterizzato da una vegetazione simile all'episodio forestato precedente. La fase successiva Roma III, è meno marcata e mostra un trend verso una vegetazione a prevalenza steppica.

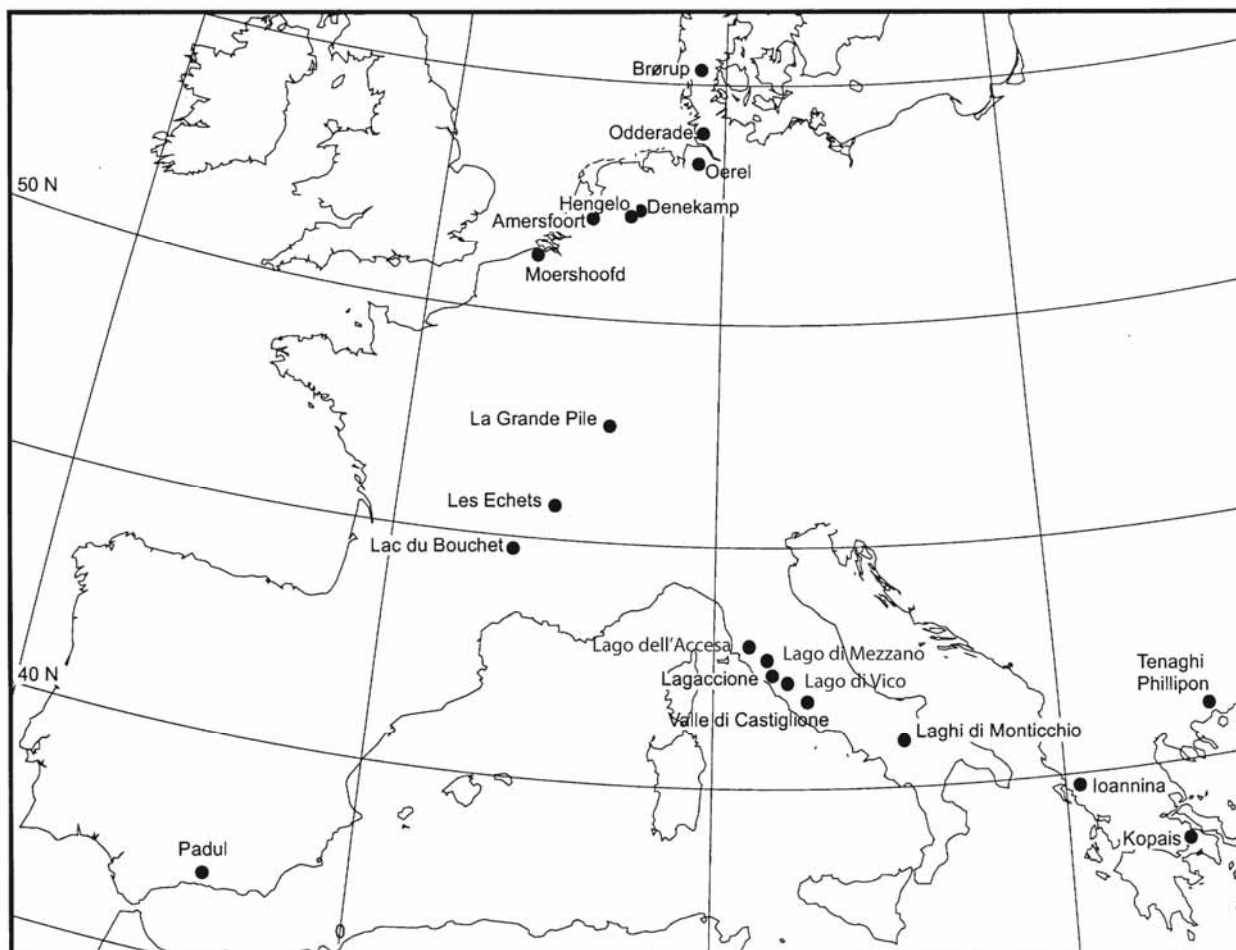


Fig. 2.8 - Ubicazione dei principali siti palinologici europei del Pleistocene medio-superiore ed Olocene (modificato, da Allen & Huntley, 2000).

Il passaggio tra il penultimo massimo glaciale e l'ultimo interglaciale, cronologicamente ben documentato a Monticchio, avviene circa 127 ka (Fig. 2.7, Allen & Huntley, 2009). La fine del penultimo stadio glaciale (Saaliano) è caratterizzata, a Monticchio, dalla presenza marcata di Poaceae, *Artemisia*, Chenopodiaceae, *Ephedra* e *Hippophaë*. Al tetto di questo intervallo freddo si osserva l'aumento di arboree come le querce decidue ed altre latifoglie mentre prima erano presenti prevalentemente *Pinus*, *Juniperus* e *Betula* (Allen & Huntley, 2009). L'Eemiano, sempre a Monticchio (Allen & Huntley, 2009), include tre fasi principali (Fig. 2.7). La prima fase è caratterizzata dalla presenza marcata di *Quercus* deciduo, *Corylus*, *Carpinus*, *Ostrya*, *Ulmus*, *Fraxinus*, *Phillyrea* e *Quercus ilex* (con progressivo incremento anche di *Olea* e *Pistacia*); le piante erbacee sono ancora ben

documentate. Nella seconda fase si osserva una forte riduzione delle piante erbacee con il conseguente incremento dei taxa arborei già presenti nell'intervallo precedente. Da segnalare la presenza di *Cannabaceae*, *Hedera*, *Vitis*, *Abies* e *Buxus*, prima assenti. La terza fase è infine caratterizzata anche da un aumento di elementi montani esigenti come *Abies*, *Betula*, *Picea* e *Fagus* e, tra le specie arboree temperate, di *Acer* e *Tilia*. A Valle di Castiglione, durante l'Eemiano, *Zelkova* è l'elemento dominante, insieme a *Quercus ilex*, *Carpinus*, *Ulmus* e *Quercus* deciduo (Follieri *et al.*, 1988).

L'Eemiano è ben documentato anche a Ioannina, in Grecia (Fig. 2.8) (Tzedakis *et al.*, 2003) dove con l'inizio dell'interglaciale scompaiono *Juniperus* e le specie steppiche preesistenti ed è marcato l'aumento delle piante arboree (oltre il 50% della vegetazione totale). Inizialmente dominano *Pinus*, *Quercus* deciduo e *Betula* (presenti anche negli intervalli precedenti): segue poi l'aumento di *Carpinus*, *Ostrya*, *Abies*, *Tilia*, *Zelkova* e *Quercus ilex*. Nella parte alta dell'intervallo si osserva la diminuzione di alcuni taxa arborei ed un aumento delle piante erbacee (Tzedakis *et al.*, 2003).

Brewer *et al.* (2008), nel descrivere la variabilità climatica interna all'Eemiano sulla base dei record di 17 siti provenienti da tutta Europa, hanno mostrato come il passaggio Saaliano-Eemiano sia caratterizzato da un rapido aumento della temperatura e da un moderato aumento delle precipitazioni, con un clima molto simile a quello attuale. Successivamente, in coincidenza con l'arrivo di *Carpinus* (record di Ioannina), si osserva un generale declino delle temperature. Anche il passaggio Eemiano-Weichseliano è caratterizzato dalla diminuzione della temperatura e dall'aumento dell'aridità, fenomeni che si accelerano significativamente dopo i 120 ka. Sembra comunque che la transizione verso il Weichseliano sia sensibilmente più breve dell'uscita dal glaciale Saaliano (Brewer *et al.*, 2008 *cum biblio*).

Il Weichseliano ha inizio circa 110 ka fa con un intervallo stadiale caratterizzato dall'incremento di *Chenopodiaceae* ed *Artemisia* (Melisey I; Figg. 2.2, 2.6 e 2.7). Segue poi il primo periodo interstadiale St Germain I. A Lagaccione questa fase è registrata tra 110 e 85 ka BP (Magri, 1999) (Fig. 2.6) ed è caratterizzata dall'abbondante presenza di *Fagus*, *Abies* e da una più bassa concentrazione di querce sempreverdi (Fig. 2.9). A Valle di Castiglione si registrano due fasi principali: la prima caratterizzata da *Quercus* (deciduo), *Fagus* (elemento peculiare dell'Italia centrale), *Ulmus*, *Carpinus*, *Quercus ilex*, *Zelkova* (elemento caratterizzante di questo sito) e *Abies*, con una percentuale delle piante arboree (PA) che raggiunge il 75%. Nella seconda aumenta invece la percentuale delle PA (93%, incremento di *Pinus*) e si osservano elevate concentrazioni di *Artemisia*, *Poaceae*, *Chenopodiaceae* e piante acquatiche (Follieri *et al.*, 1988). Ai Laghi di

Monticchio (101-86 ka BP) (Huntley *et al.*, 1999; Allen *et al.*, 2000) sono state invece registrate alte concentrazioni di *Quercus*, *Betula*, *Carpinus*, *Fagus*, *Ulmus*, *Abies* e *Alnus*; solo in un secondo momento *Abies* e *Fagus* diventano elementi dominanti.

Pollen zone	Age (duration)	Southern Europe	Central Europe	Northern Europe
1	11,200–present (11,200)	Temperate deciduous/warm mixed forest	Temperate deciduous forest	Temperate deciduous/boreal forest
2	12,800–11,200 (1600)	Wooded steppe	Open boreal woodland	Shrub tundra
3	14,300–12,800 (1500)	Temperate deciduous forest/warm steppe	Boreal woodland	Sub-Arctic woodland
4	25,900–14,300 (11,600)	Cold steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
5a	29,400–25,900 (3500)	Cold/warm steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
5b	31,800–29,400 (2400)	Wooded steppe	Open boreal woodland	Shrub tundra
6	34,900–31,800 (3100)	Cold/warm steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
7	36,500–34,900 (1600)	Wooded steppe	Open boreal woodland	<i>Periglacial</i>
8	37,600–36,500 (1100)	Cold/warm steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
9	40,000–37,600 (2400)	Wooded steppe/cool mixed woodland	Open boreal woodland	Shrub tundra
10	42,300–40,000 (2300)	Cold/warm steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
11	50,000–42,300 (7700)	Wooded steppe/cool mixed woodland	Open boreal woodland	Dwarf-shrub tundra
12	53,800–50,000 (3800)	Cold/warm steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
13a	56,200–53,800 (2400)	Cold/warm steppe/cool mixed woodland	Open boreal woodland	Dwarf-shrub tundra
13b	57,900–56,200 (1700)	Cold/warm steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
13c	60,400–57,900 (2500)	Cold/warm (wooded) steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
14	64,300–60,400 (3900)	Cold steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
15	69,000–64,300 (4700)	Cold/warm (wooded) steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
16	73,000–69,000 (4000)	Warm/cold steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
17a	74,700–73,000 (1700)	Wooded steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
17b	75,400–74,700 (700)	Warm/cold steppe	Steppe-tundra	<i>Periglacial</i>
17c	77,600–75,400 (2200)	Temperate deciduous forest	Boreal forest	Boreal forest
17d	78,700–77,600 (1100)	Steppe	Boreal forest	Boreal forest
17e	84,200–78,700 (5500)	Temperate deciduous forest	Temperate deciduous forest	Boreal forest
18	86,600–84,200 (2400)	Cold/warm (wooded) steppe	Cold steppe	<i>Periglacial</i>
19a	93,800–86,600 (7200)	Temperate deciduous/cool mixed forest	Boreal forest	Boreal forest
19b	101,500–93,800 (7700)	Temperate deciduous forest	Temperate deciduous forest	Boreal forest

Fig. 2.9 - Sintesi dei cambiamenti vegetazionali degli ultimi 100 ka registrati in Europa (modificato, da Allen & Huntley, 2000).

Il successivo stadiale Melisey II è registrato a Monticchio ed a Valle di Castiglione (Allen *et al.*, 2000) tra 86 e 84.2 ka BP (Fig. 2.6). È caratterizzato da una vegetazione steppica, con abbondanza di *Chenopodiaceae*, *Artemisia* e *Poaceae* (Fig. 2.9); è un periodo di instabilità climatica in cui velocemente si passa ad una nuova fase a foresta.

Il St Germain II a Lagaccione è costituito da tre nuove fasi forestate, Etruria I, II e III, comprese tra 85 e 75 ka BP (Figg. 2.6 e 2.9). Etruria I ed Etruria II rappresentano periodi

caratterizzati da querce decidue e successivamente *Fagus*, *Carpinus*, *Abies*, mentre Etruria III corrisponde ad una fase in cui si osserva la quasi sola dominanza di querce decidue. Il record del Lago di Vico è correlabile con quello di Lagaccione: le uniche differenze sono che durante Etruria I e II *Abies* è a Vico dominante fin dall'inizio e durante Etruria III alle querce si affianca *Pinus* (Magri & Sadori, 1999). Il St Germain II è rappresentato a Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988) dalla presenza di conifere insieme a *Carpinus*, *Quercus*, *Ulmus*, *Zelkova* e *Fagus*; l'assenza di un record ottimale fa sì che non si possano ben discriminare le fasi Etruria I, II e III. Ai Laghi di Monticchio questo periodo interstadiale è registrato tra 84.2 e 75 ka BP con una iniziale presenza di *Quercus*, *Fagus*, *Ulmus*, *Alnus* ed *Abies* (quest'ultimo taxon aumenta progressivamente); nella parte finale, dopo un breve periodo con clima più freddo, la foresta risulta dominata da *Quercus* deciduo insieme ad *Acer*, *Fraxinus*, *Tilia* ed *Hedera* (Huntley *et al.*, 1999; Allen *et al.*, 2000).

Il lungo periodo freddo successivo (Pleniglaciale) è caratterizzato da una serie di oscillazioni vegetazionali (Lazio complex) (Fig. 2.6). A Lagaccione il massimo glaciale è registrato tra 75 e 17.5 ka BP ed è espresso dalle elevate percentuali di *Pinus*, *Artemisia* e Poaceae; circa a metà di questo periodo si osserva un incremento della vegetazione arborea con *Picea* e *Zelkova* che diventano taxa importanti (Magri, 1999) (Fig. 2.9). A Monticchio, dove si ha uno dei migliori record, si registrano due distinti interstadiali tra 75 e 60.4 ka BP, con sviluppo di *Quercus*, *Betula*, *Fagus*, *Abies*, *Alnus* e *Juniperus*, intervallati da periodi dominati da vegetazione steppica con abbondanza di Chenopodiaceae ed *Artemisia*. Tra 60 e 14 ka BP si hanno poi una serie di eventi ben correlabili con gli eventi del Lazio Complex (eventi registrati anche a Valle di Castiglione) (Follieri *et al.*, 1988; Huntley *et al.*, 1999; Allen *et al.*, 2000). In particolare:

- tra 60 e 40 ka BP sviluppo di *Quercus*, *Fagus*, *Abies*, *Tilia*, *Ulmus* e *Fraxinus* insieme a sporadici elementi steppici. Questo periodo è ben correlabile con gli eventi Lazio I e II con l'unica differenza che a Valle di Castiglione e Lagaccione (Magri, 1999), durante il Lazio II, si ha *Picea* e non *Abies* come a Monticchio.
- tra 40 e 34 ka BP sviluppo di *Betula*, *Fagus*, *Quercus*, *Ulmus*, *Pinus* e *Abies*, correlabile con gli eventi Lazio III e IV di Valle di Castiglione, dove si ha sempre *Picea*, *Quercus*, *Fagus*, *Corylus*, *Tilia*, *Ulmus* e *Carpinus*.
- tra 34 e 14 ka BP presenza di *Pinus*, *Juniperus*, *Quercus*, *Fagus*, *Abies*, *Carpinus*, *Tilia*, *Ulmus* ed *Artemisia*; periodo correlabile con il Lazio V di Valle di Castiglione. La fine di questo intervallo è marcata da un notevole sviluppo di conifere (Lazio VI e VII di Valle di Castiglione).

Il record del Lago dell'Accesa (Toscana meridionale) ha inizio a circa 15 ka BP (Fig. 2.2) con la registrazione del *Full Glacial*, caratterizzato dalla dominanza di *Juniperus*, *Pinus*, Poaceae ed *Artemisia* (Drescher-Schneider *et al.*, 2007).

Tutto l'intervallo del Tardiglaciale (caratterizzato ovunque dall'espansione di specie arboree temperate) è ben documentato al Lago dell'Accesa: in particolare qui si riconosce il periodo interstadiale (tra circa 14.5 e 13 ka BP) caratterizzato dallo sviluppo di una foresta di querce decidue e dalla presenza di *Pinus* e *Betula*. Segue poi, dopo un breve periodo di transizione, lo *Younger Dryas* (circa 12.7-11.7 ka BP), qui rappresentato dall'espansione di Poaceae, *Artemisia* e Chenopodiaceae (Drescher-Schneider *et al.*, 2007). A Lagaccione (Magri, 1999) il Tardiglaciale è stato datato tra 13.3 e 11.8 ka BP ed è caratterizzato dall'aumento di *Quercus* deciduo e *Betula*, con una presenza più o meno continua di *Corylus*, *Fagus*, *Ulmus*, *Abies* e *Tilia*. A 11.2 ka BP si ha una riduzione di tutti gli alberi, eccetto *Pinus*, e l'espansione delle piante non arboree, eventi che marcano lo *Younger Dryas*.

A Valle di Castiglione il Tardiglaciale è registrato tra 14 e 11 ka BP, quando si ha la presenza di querce decidue ed espansione del tiglio (Follieri *et al.*, 1988). A Monticchio (Huntley *et al.*, 1999; Allen *et al.*, 2000) tale intervallo, 14.3-10 ka BP, è caratterizzato da un clima relativamente caldo e umido e dallo sviluppo, come a Valle di Castiglione, di foreste di querce e tiglio; con lo *Younger Dryas* si instaurano condizioni più fredde ed aride, marcate dalla presenza di *Betula*, *Artemisia*, Poaceae, Chenopodiaceae ed *Ephedra*.

Inizia in questo intervallo anche la documentazione del Lago di Mezzano (14.5-11.4 ka BP; Ramrath *et al.*, 2000) (Fig. 2.2). Qui, in particolare, si registra un aumento delle piante arboree e del carbonio organico totale (TOC). A circa 12.6 ka BP si ha invece la caduta delle angiosperme, seguita anche da un minimo del valore del TOC, evidenza dello *Younger Dryas*.

L'Olocene (circa 11.2 ka BP) è marcato, a scala regionale, da un incremento di piante arboree di foresta temperata inclusi gli elementi mediterranei (Fig. 2.9). Al Lago dell'Accesa tutto l'intervallo è caratterizzato dall'alternanza tra fasi dominate da *Quercus* deciduo e *Quercus ilex*. Da sottolineare la presenza significativa, tra circa 9 e 7 ka BP, di *Abies*. Da circa 8 ka BP in questo sito è registrata anche l'attività umana, con l'incremento di cereali, olivo e vite (Drescher-Schneider *et al.*, 2007).

A Vico (ben correlabile con Lagaccione) l'Olocene è caratterizzato dall'abbondanza di querce decidue (Magri & Sadori, 1999). In particolare si possono distinguere diverse fasi:



- tra 10.3 e 8.2 ka BP: querce decidue, *Corylus*, *Tilia* ed *Ulmus*, sia a Vico che a Lagaccione.
- tra 8.2 e 6.8 ka BP: querce decidue, *Fagus* e *Quercus ilex*; inizia, in entrambi i siti, la diffusione di elementi mediterranei.
- a 7 ka BP (circa): riduzione drastica nella concentrazione di polline (Magri, 1999; Magri & Sadori, 1999).
- tra 6.8 e 3.9 ka BP: nuovamente condizioni di foresta stabile con dominanza di *Quercus* deciduo, *Fagus*, *Quercus ilex* ed *Alnus*. A Lagaccione anche *Corylus*, *Carpinus* ed *Olea*.
- a 3.7 ka BP (circa): è registrato in entrambi i siti il più importante declino nella concentrazione pollinica del post-glaciale dovuto a cambiamenti nelle condizioni ambientali (un declino analogo si registra a Valle di Castiglione a circa 3.5 ka BP). Da questo momento in poi si osserva un aumento di *Castanea*, *Olea*, *Vitis*, cereali e, al Lago di Vico, anche di *Juglans*.

A Valle di Castiglione, durante l'Olocene, si osserva una diffusione progressiva di piante arboree che raggiungono percentuali molto elevate, in ordine di diffusione: *Corylus*, *Quercus* (deciduo), *Betula*, *Tilia*, *Ulmus*, *Carpinus*, *Acer*, *Hedera*, *Fagus*, Ericaceae, Oleaceae, *Alnus*, *Buxus*, *Fraxinus*, *Juglans* e *Castanea* (Follieri *et al.*, 1988). A Monticchio, nello stesso intervallo, si riconosce un ambiente di foresta con presenza di aree a vegetazione erbacea: *Hedera* e *Quercus* deciduo sono associati ad un aumento di Apiaceae e *Rumex* (condizioni più calde ed umide) (Watts *et al.*, 1996). Al Lago di Mezzano (Ramrath *et al.*, 2000) tra 11.4 e 3.7 ka BP si osserva un generale aumento delle piante arboree (da 25% ad 80%). La fase a foresta più importante si ha tra 9 e 5 ka BP quando la vegetazione è rappresentata praticamente solo da piante arboree (*Optimum Climatico*). Tra 5 e 4.2 ka BP si instaurano invece condizioni più aride e fredde legate al deterioramento climatico dell'Olocene medio; dai 3.7 ka BP inizia a diventare rilevante anche l'impatto umano.



### 3 AREE DI STUDIO ED INQUADRAMENTO GEOLOGICO GENERALE

Le principali aree di studio oggetto di questa Tesi di Dottorato sono localizzate nei due bacini neogenico-quadernari toscani di Siena (B.S.) e della Valdelsa (B.V.E.) (Fig. 3.1).

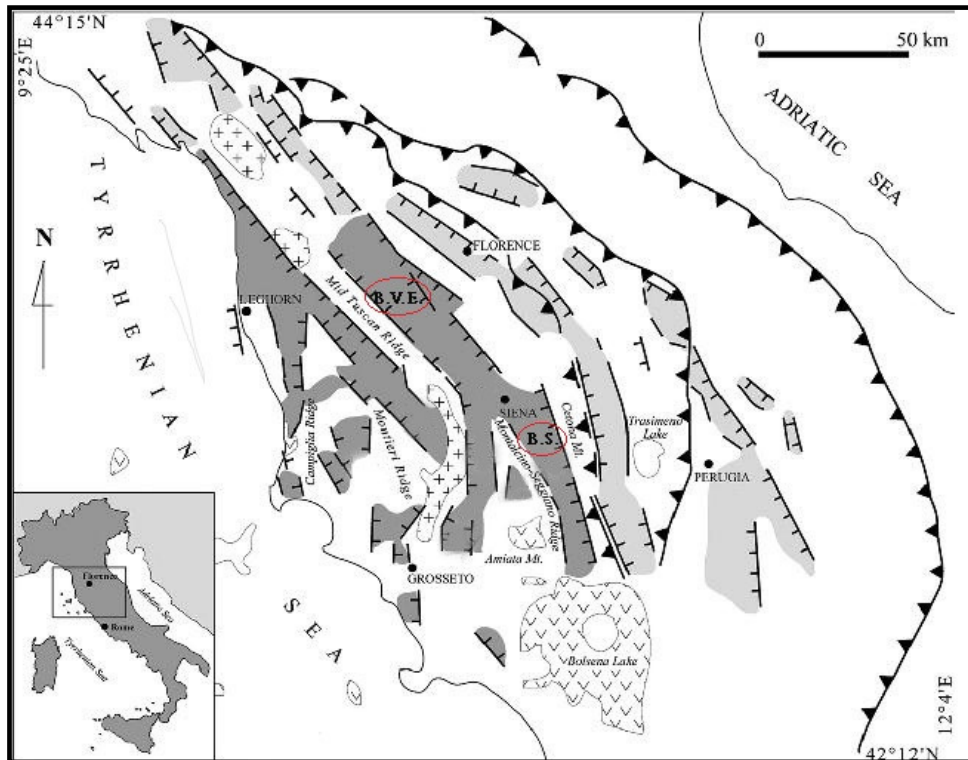


Fig. 3.1 - Distribuzione dei principali bacini neogenici e quaternari dell'Appennino Settentrionale. B.V.E. = Bacino della Valdelsa; B.S. = Bacino di Siena. (Modificato, da Ligios *et al.*, 2008 secondo lo schema originale di Martini & Sagri, 1993).

La genesi di questi bacini è legata alle ultime fasi evolutive del settore interno (*hinterland*) della Catena appenninica (Carmignani *et al.*, 1994). Tuttavia, il contesto tettonico regionale in corrispondenza del quale tali bacini si sono sviluppati, è ancora oggetto di dibattito scientifico. Alcuni autori (Bonini & Sani, 2002; Sani *et al.*, 2009 *cum biblio*) ipotizzano infatti che questi bacini si siano formati in un generale regime di tettonica compressiva legata allo sviluppo di sovrascorrimenti regionali ai quali sarebbero associate strutture minori, estensionali. Secondo tale ipotesi, in seguito alla fase collisionale appenninica e durante una fase ad alto tasso di convergenza (Miocene superiore-Pleistocene), la catena sarebbe stata interessata da attivazione e riattivazione di *thrust* sia nell'area interna che in quella esterna, mentre nelle fasi a basso tasso di convergenza, nell'area interna si sarebbero manifestati fenomeni di natura estensionale (Boccaletti & Sani, 1998).

Altri autori (es. Carmignani *et al.*, 1994; Brogi *et al.*, 2005; Brogi, 2008 *cum biblio*; Brogi & Liotta, 2008) ritengono invece che l'evoluzione neogenica quaternaria della parte interna della Catena appenninica settentrionale sia stata dominata dallo sviluppo di strutture estensionali legate ad un regime tettonico distensivo, al quale sarebbe legato il magmatismo dell'area tirrenica e tosco-laziale (Serri *et al.*, 1993) nonché un assottigliamento litosferico e crostale (Locardi & Nicolich, 1992) e l'alto flusso di calore (Della Vedova *et al.*, 2001).

I bacini neogenico/quaternari della Toscana hanno età diverse tra loro e sono stati riempiti da differenti sequenze deposizionali. In base alle loro caratteristiche ed alla loro posizione, vengono distinti in due grandi gruppi (Martini & Sagri, 1993) localizzati ad ovest e ad est della Dorsale dei Monti del Chianti-Monte Cetona, elemento morfo-tettonico che attraversa la Toscana con direzione NNO-SSE (Fig. 3.1):

- quelli sud-occidentali (*central basins* di Martini & Sagri, 1993) si sono sviluppati dal Miocene superiore e sono caratterizzati da successioni marine e continentali (Sagri *et al.*, 2004).
- quelli nord-orientali (*peripheral* di Martini & Sagri, 1993), si sono individuati dal Pliocene (Piacenziano) nei settori più occidentali (Valdarno, Bacino di Firenze) e dal Pleistocene (Calabriano) in quelli più orientali (Mugello, Casentino) e sono caratterizzati dalla deposizione di successioni continentali.

I bacini di Siena e della Valdelsa, inquadrati in dettaglio nei capitoli seguenti (Capp. 4 e 5), sono “bacini centrali” caratterizzati da una deposizione marino-continentale (es. Losacco, 1952; Fazzuoli *et al.*, 1982; Aldinucci *et al.*, 2007 *cum biblio*).

## 4 I TRAVERTINI DI SERRE DI RAPOLANO

Nell'area tra Rapolano Terme e Serre di Rapolano affiorano vasti depositi di travertino intensamente sfruttati da un punto di vista estrattivo-commerciale; coprono un'area di 14 km<sup>2</sup> ed hanno, in cava, uno spessore variabile medio di 40 m.

Il sistema termale, tuttora attivo in aree limitate, è sfruttato da diversi stabilimenti termali. In particolare, presso la sorgente di Terme Le Querciolaie emergono acque termali a 35°C mentre, presso Terme San Giovanni, le temperature arrivano fino a 39,9°C (Minissale *et al.*, 2002b). A Terme San Giovanni, dove è presente anche una dorsale di travertino, tipo “*fissure ridge*” (Fig. 4.1), tuttora attiva (Guo & Riding, 1999; Brogi & Capezzuoli, 2006; 2009; Brogi *et al.*, 2007b), si ha anche un'importante zona di emissione di CO<sub>2</sub> (Mofeta “Il Bossoleto”), utilizzata come laboratorio naturale per la modellizzazione delle emissioni gassose (es. Tank *et al.*, 2008) e per studi sull'adattamento della vegetazione in ambiente ad alta concentrazione di anidride carbonica (Selvi, 1998; Bettarini *et al.*, 1999).



Fig. 4.1 - Dorsale di Terme San Giovanni (Rapolano Terme), esempio di deposizione attuale di travertino.

Le datazioni effettuate su alcuni corpi travertinosi documentano età comprese tra circa 157 e 24 ka a Cava Oliviera presso Serre di Rapolano (Brogi *et al.*, 2010a) e tra 24 e 3 ka fa a Cava Campo Muri presso Terme San Giovanni (Rapolano Terme) (Carrara *et al.*, 1998).

I depositi travertinosi sono stati studiati e descritti da un punto di vista geologico tecnico (Barazzuoli *et al.*, 1988), su base petrografica-mineralogica (Cipriani *et al.*, 1972; 1977),

sedimentologica (Guo *et al.*, 1996; Guo & Riding, 1998; 1999) e geochimica (Minissale *et al.*, 2002a; Minissale, 2004). Carrara *et al.* (1998) hanno studiato in dettaglio il deposito di Cava Campo Muri a Rapolano Terme, ricostruendone, grazie a datazioni ed analisi palinologiche, quest'ultime effettuate in un livello lacustre intercalato, la storia paleoambientale.

Negli ultimi anni sono stati portati avanti dall'Università di Siena studi a carattere stratigrafico-tettonico (Brogi & Capezzuoli, 2006; 2009; Brogi *et al.*, 2007a; 2007b; 2010a), alcuni ancora in corso.

Nell'ambito di questo lavoro vengono presentati due casi di studio, frutto di indagini interdisciplinari realizzate in due successioni di travertino di età pleistocenica, ubicate in due cave a sud di Serre di Rapolano, Cava Oliviera e Cava Le Querciolaie (Fig. 4.2).



Fig. 4.2 - Ubicazione di Cava Oliviera (in celeste) e Cava Le Querciolaie (in rosso) presso l'abitato di Serre di Rapolano (Siena).

## 4.1 Inquadramento geologico dell'area di Rapolano Terme (Siena)

Rapolano Terme si trova ai margini orientali del Bacino di Siena, sulla dorsale Rapolano-Trequanda-Piazza di Siena (parte della dorsale Monti del Chianti-Monte Cetona) (Fig. 4.3). La dorsale è essenzialmente costituita da rocce appartenenti alla Successione Toscana non metamorfica (dalla formazione anidritica di Burano al Macigno, Trias superiore-Miocene inferiore) deformatesi durante la tettonogenesi dell'Appennino Settentrionale. Ad

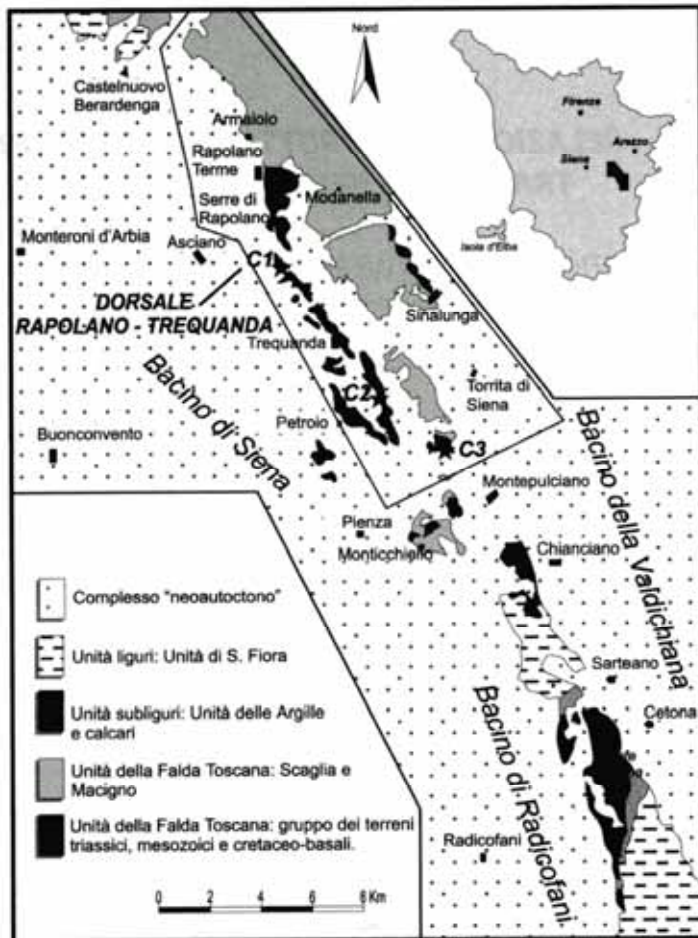


Fig. 4.3 - Schema geologico semplificato della dorsale Monti del Chianti-Monte Cetona nel tratto Rapolano-Trequanda (modificato, da Brogi, 2002).

Lungo la Faglia di Rapolano si collocano le sorgenti termali e gli estesi depositi di travertino di età pleistocenica ed olocenica (Carrara *et al.*, 1998; Brogi *et al.*, 2007a; 2010a). L'attività di questa faglia è riferita al Pliocene (Brogi *et al.*, 2005); la mancanza di dislocazioni nei depositi fluvio-lacustri, laterali e coevi con i travertini, fa inoltre supporre che la faglia fosse inattiva nel Quaternario (Brogi, 2002; 2004). La Faglia di Rapolano inoltre, è stata dislocata da faglie orientate circa ortogonalmente a quest'ultima, caratterizzate da una cinematica trastensiva e trascorrente (Fig. 4.5).

Sedimenti neogenico-quadernari

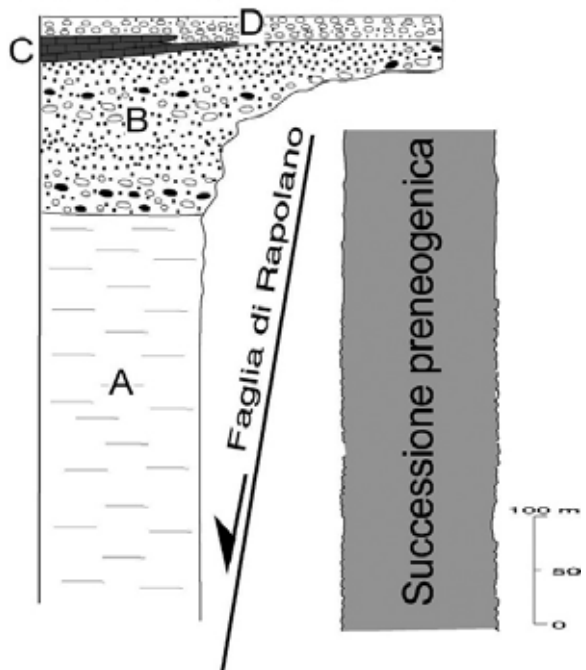


Fig. 4.4 - Relazioni tettono-stratigrafiche tra i depositi neogenico-quadernari e le successioni pre-neogeniche affioranti nell'area di Rapolano Terme (da Brogi & Capezzuoli, 2006). SIMBOLI: A) Argille marine del Pliocene (Zancleano-Piacenziano); B) Conglomerati e sabbie del Pliocene (Piacenziano); C) Travertini pleistocenico-olocenici; D) Depositi alluvionali pleistocenico-olocenici.

In questo quadro, la sovrapposizione delle due famiglie di strutture (Faglia di Rapolano e faglie successive) ha causato lo sviluppo di una intensa, ma localizzata, fratturazione

degli ammassi rocciosi che ha permesso quindi la risalita dei fluidi idrotermali lungo settori caratterizzati da una permeabilità secondaria molto elevata (Fig. 4.5).

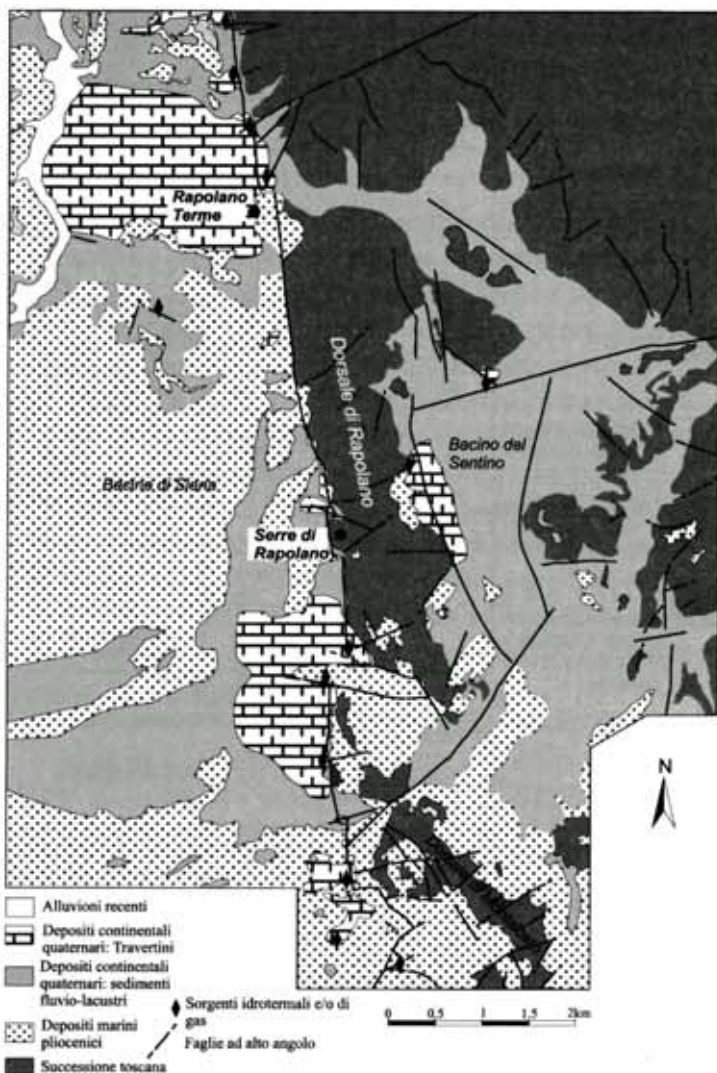


Fig. 4.5 - - Schema geologico dell'area di Rapolano Terme e di Serre di Rapolano (da Brogi, 2002).



## 4.2 Cava Oliviera

In questa cava, la più meridionale del complesso di cave di Serre di Rapolano (Fig. 4.2), l'attività estrattiva è attualmente interrotta. La successione, ancora bene esposta ed affiorante su uno spessore di circa 20-25 m è stata già oggetto di molteplici studi di natura tettono-stratigrafica (Brogi *et al.* 2007a; 2010a). Questi ultimi hanno consentito il riconoscimento e la definizione di due principali episodi deposizionali (Successioni A e B) separati da una discontinuità (Fig. 4.6). La successione B è caratterizzata da più eventi deposizionali (Fig. 4.6).



Fig. 4.6 - Panoramica su Cava Oliviera: successioni travertinose (A e B) ed eventi deposizionali (de1-de6) (da Brogi *et al.*, 2010a).

La successione A ha uno spessore di circa 15 m ed è attribuibile ad un Sistema Deposizionale di Depressione (*sensu* Guo & Riding, 1998; Par. 1.4.1) che passa verso ovest ad un Sistema Deposizionale di Pendio (*sensu* Guo & Riding, 1998; Par. 1.4.1). In cava è possibile osservare l'appoggio del travertino sul substrato pliocenico; al tetto è visibile una superficie di discordanza, estesa su tutta la cava, marcata da argille grigio scure con spessore di circa 40 cm (Brogi *et al.*, 2007a; 2010a). La successione A, a differenza della sovrastante successione B, presenta evidenze di deformazioni tettoniche (Brogi *et al.*, 2007a; 2010a). La successione B di spessore di circa 10 m, è caratterizzata da 6 eventi deposizionali sovrapposti (Brogi *et al.*, 2010a). Schematicamente, ad eccezione dell'evento inferiore (de1) che è riferibile ad un Sistema Deposizionale di Pendio, si riconoscono facies più propriamente tipiche di un Sistema Deposizionale di Depressione (de2-de6) (Brogi *et al.*, 2010a).

Sulla base di datazioni U/Th la deposizione travertinoso è stata collocata tra 160 e 24 ka (Fig. 4.7; Brogi *et al.*, 2010a).

Trovandosi Cava Oliviera sull'intersezione della Faglia di Rapolano con una delle altre faglie minori e più giovani (Par. 4.1), i differenti episodi di deposizione del travertino

sembrano essere in parte legati a differenti impulsi tettonici (presenza di travertino tettonizzato nella successione A) (Brogi *et al.*, 2010a).

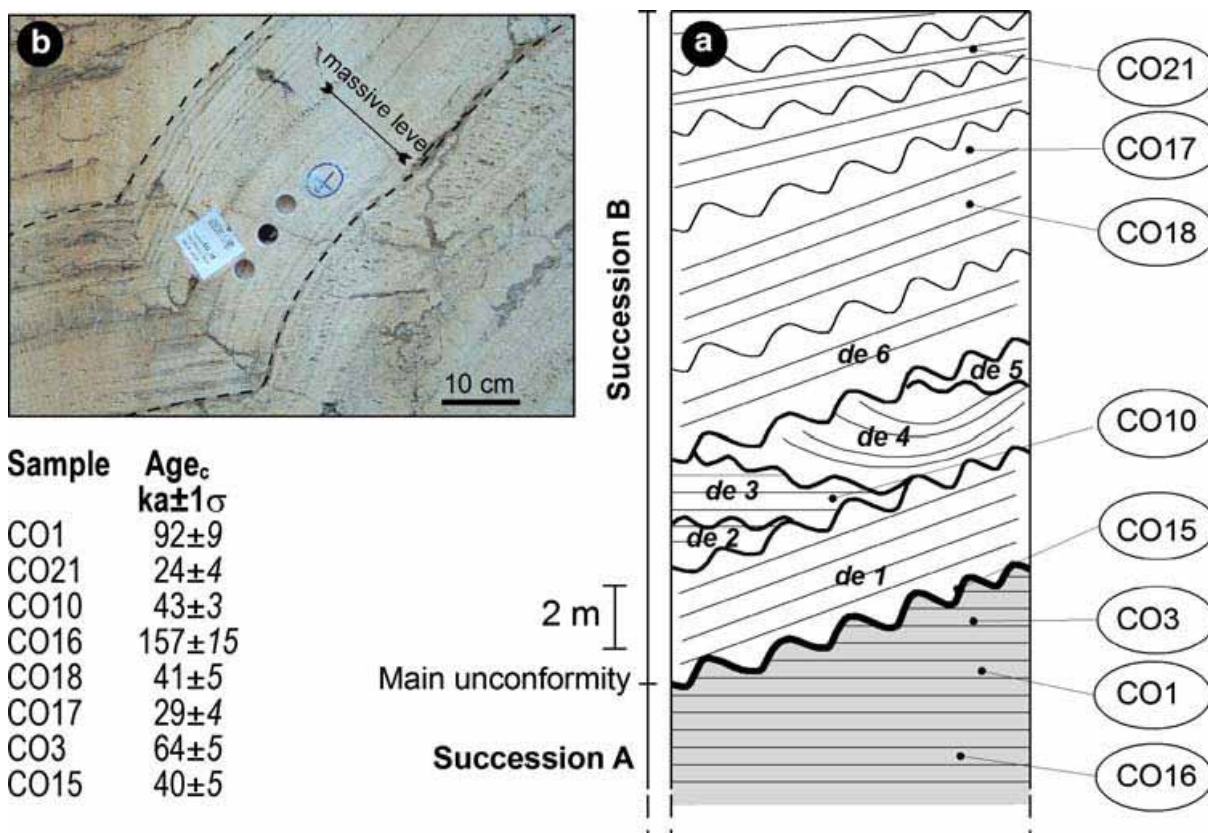


Fig. 4.7 - Datazioni U/Th di alcuni livelli di Cava Oliviera. a: posizione stratigrafica dei campioni. b: esempio di livello campionato (da Brogi *et al.*, 2010a).

#### 4.2.1 Campionamento e descrizione delle carote prelevate

Nell'ambito di questo lavoro sono state prelevate 6 carote che coprono tutto l'episodio deposizionale A e gran parte dell'episodio B (Figg. 4.8, 4.9 e 4.10). Sono stati anche prelevati ed analizzati due campioni argillosi appartenenti al livello terrigeno che separa le due successioni deposizionali A e B (linea tratteggiata, Fig. 4.6) nonché un livello argilloso del substrato pliocenico. Sul materiale prelevato, mediante flessibile (Fig. 4.9) e carotiere (Fig. 4.10), sono state eseguite analisi palinologiche, isotopiche e nuove datazioni U/Th. Tutte le analisi palinologiche sono state eseguite nel Laboratorio di Palinologia del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze. Le analisi isotopiche sono state effettuate con strumentazione CNR e con l'aiuto e la supervisione del Prof. Orlando Vaselli, sempre nel medesimo Dipartimento a Firenze. Le datazioni U/Th sono invece state eseguite presso il Leibniz Institute for Applied Geosciences di Hannover in Germania (Dott.ssa M. Sierralta); la datazione di molti livelli è ancora in corso. Le carote sono state poi anche campionate presso il Dipartimento di Scienze della

Terra dell'Università di Siena per lo studio petrologico delle facies deposizionali (Prof.ssa A. Gandin, Dott. E. Capezzuoli). Tale progetto ha visto il coinvolgimento di diversi enti: Università di Firenze, CNR-Istituto di Geoscienze e Georisorse di Firenze, Università di Siena, Comune di Serre di Rapolano, Cooperativa Querciolaie-Rinascnte.



Fig. 4.8 - Ubicazione delle carote prelevate a Cava Oliviera (da destra verso sinistra 1-6).

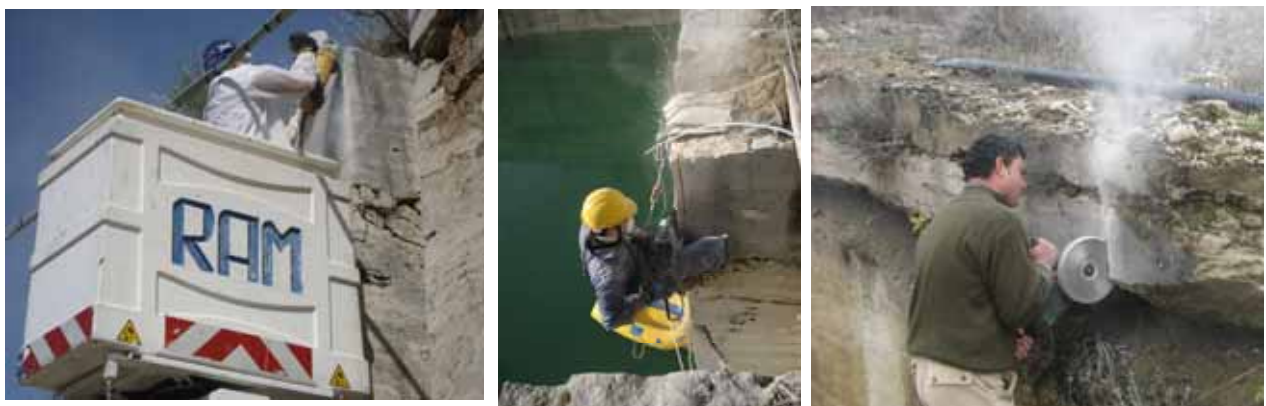


Fig. 4.9 - Cava Oliviera: diversi momenti del campionamento con flessibile.



Fig. 4.10 - Cava Oliviera: campionamento della porzione basale con carotiere.

Le carote prelevate vengono qui di seguito brevemente descritte da un punto di vista sedimentologico. Per ogni carota, in ordine progressivo dalla più vecchia (1) alla più giovane (6), viene riportato il numero dei blocchi di travertino che la compongono (es. A16-A96, B1-C12) nonché lo spessore in metri.

**Carota 1 (A16-A96; 9,7 m)** (Fig. 4.11): rappresenta la porzione basale della successione che poggia, in discordanza, sulle argille plioceniche (Successione A, Brogi *et al.*, 2007a; 2010a; Fig. 4.6).

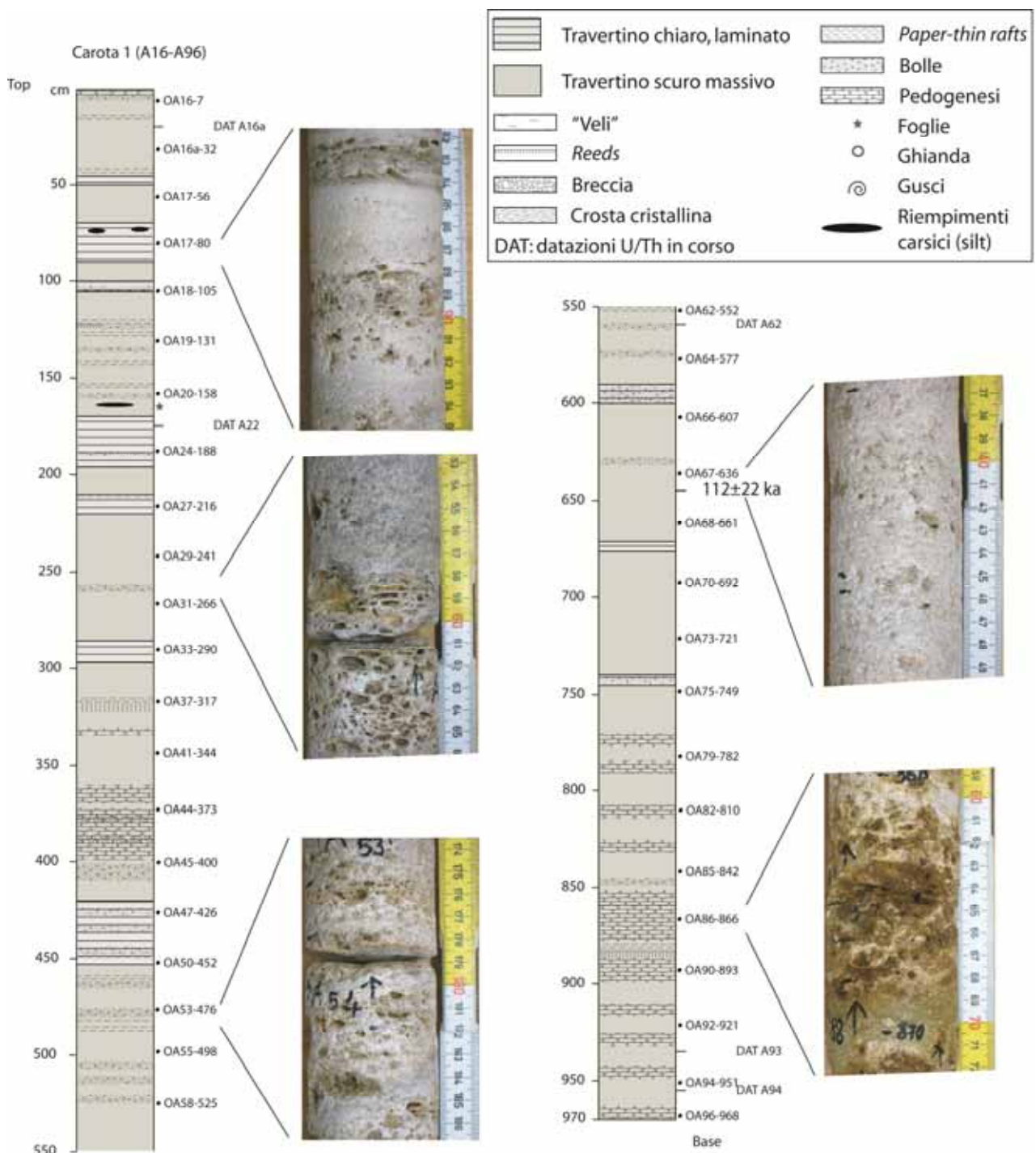


Fig. 4.11 - Cava Oliviera: Successione A, Carota 1.

Tale carota è stata prelevata con carotiere: sono stati perforati 13,5 m di travertino e 1 m di argille basali. Il recupero della sezione corrisponde a circa 9,7 m di travertino (con perdita maggiore di materiale alla base). Durante il carotaggio è stato anche possibile recuperare, alla base della carota, un campione di argilla pliocenica su cui appoggia, in discordanza, la successione travertinoso (Brogi *et al.*, 2007a).

La successione ha inizio con due metri di travertino estremamente poroso, pedogenizzato e caratterizzato da venature rossastre. Il travertino diventa poi più compatto e, per tutta la parte soprastante, si può osservare una dominanza di livelli scuri micritici alternati a sottili e sporadici livelli più chiari. Le strutture dominanti sono associate alla marcata presenza di bolle incrostate e talvolta di *reeds* e *paper-thin rafts*. Sono stati ritrovati macroresti vegetali (steli ed una foglia).

Il travertino campionato in questa sezione è riferibile ad un Sistema Deposizionale di Depressione, con facies tipiche di ambiente di vasca (es. *reeds* e bolle).

Sono stati prelevati campioni per analisi palinologiche ed isotopiche (37) e per datazioni U/Th (6).

**Carota 2 (A1-A15; 4,89 m)** (Fig. 4.12): rappresenta la porzione soprastante della Successione A che termina al contatto con il livello terrigeno che la separa dall'episodio deposizionale B (Brogi *et al.*, 2007a; 2010a; Fig. 4.6).

Si riconoscono livelli brecciati, a bolle, a *paper-thin rafts*, a cannuce (*reeds*) e con impronte di foglie. L'analisi delle sezioni sottili ha messo in luce la presenza di ostracodi nonché evidenze di carsismo diffuso (Gandin, com. personale). Nella parte superiore della carota sono presenti livelli di travertino alterato (pedogenesi e/o carsismo) con cospicuo apporto terrigeno.

La tipologia di travertino è sempre riferibile ad un Sistema Deposizionale di Depressione; in questa carota, rispetto alla precedente, sono più frequenti e spessi i livelli chiari sub-orizzontali.

In questa sezione sono stati prelevati campioni per analisi palinologiche ed isotopiche (17), per analisi petrologiche (6) e per datazioni U/Th (3).

**Livello argilloso intercalato ai travertini (tra le successioni A e B)** (Fig. 4.13): è costituito da 40 cm di argille grigio-scure. Alla base le argille sono ricche di piccoli gusci di invertebrati terrestri. Sono stati prelevati campioni per analisi palinologiche (2).

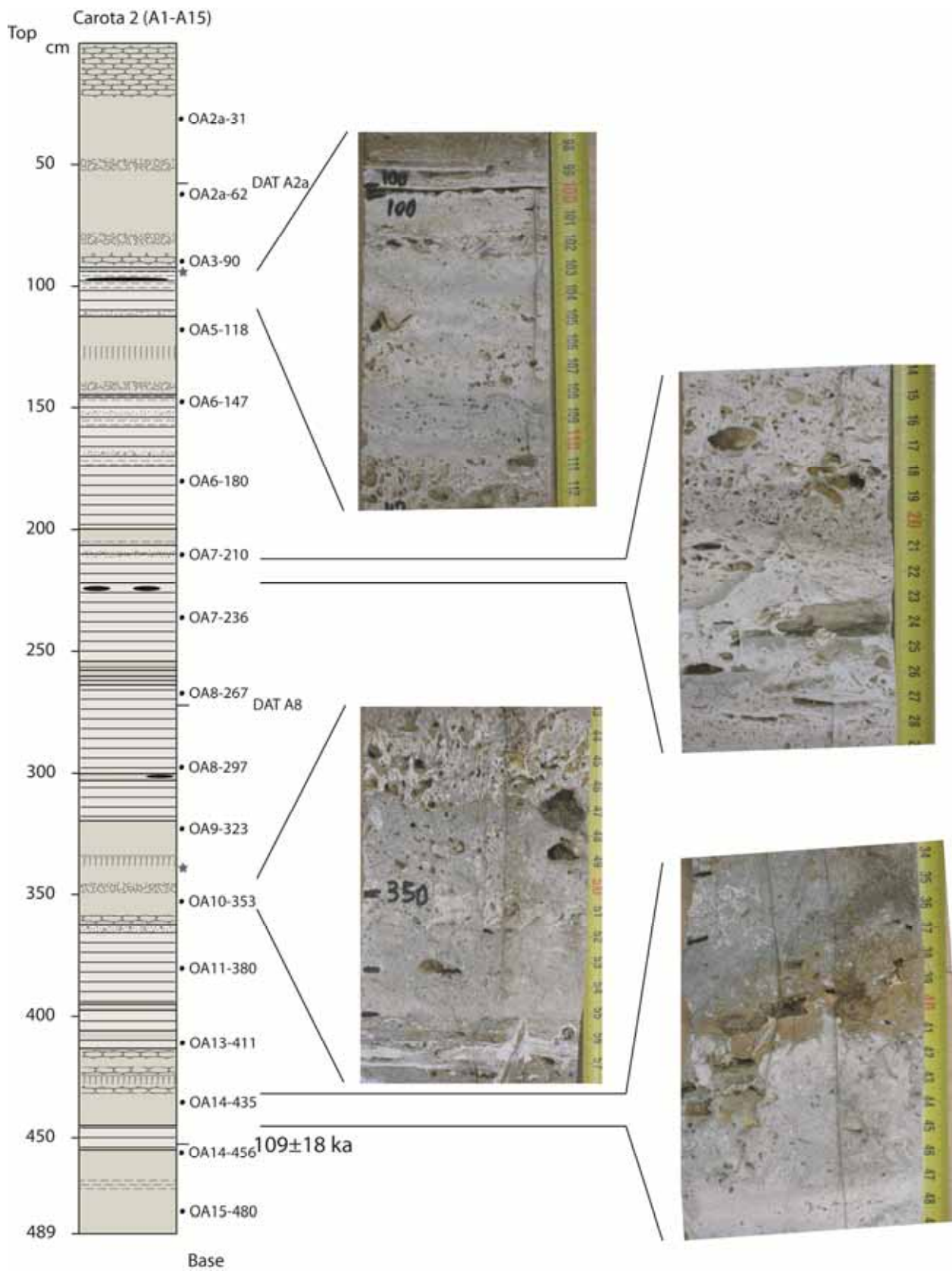


Fig. 4.12 - Cava Oliviera: Successione A, Carota 2 (Fig. 4.11 per la legenda litologica).

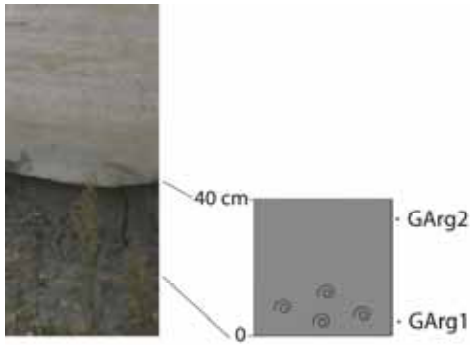


Fig. 4.13 - Cava Oliviera: argille intercalate alla deposizione travertinosa al passaggio tra le successioni A e B (Fig. 4.11 per la legenda litologica).

Carota 3 (C1-B12; 3,6 m) (Fig. 4.14): rappresenta la porzione basale della successione B (Figg. 4.6, 4.8 e 4.15). Dalla base ad 80 cm dalla superficie è rappresentato l'episodio de1 di Brogi *et al.* (2010a).

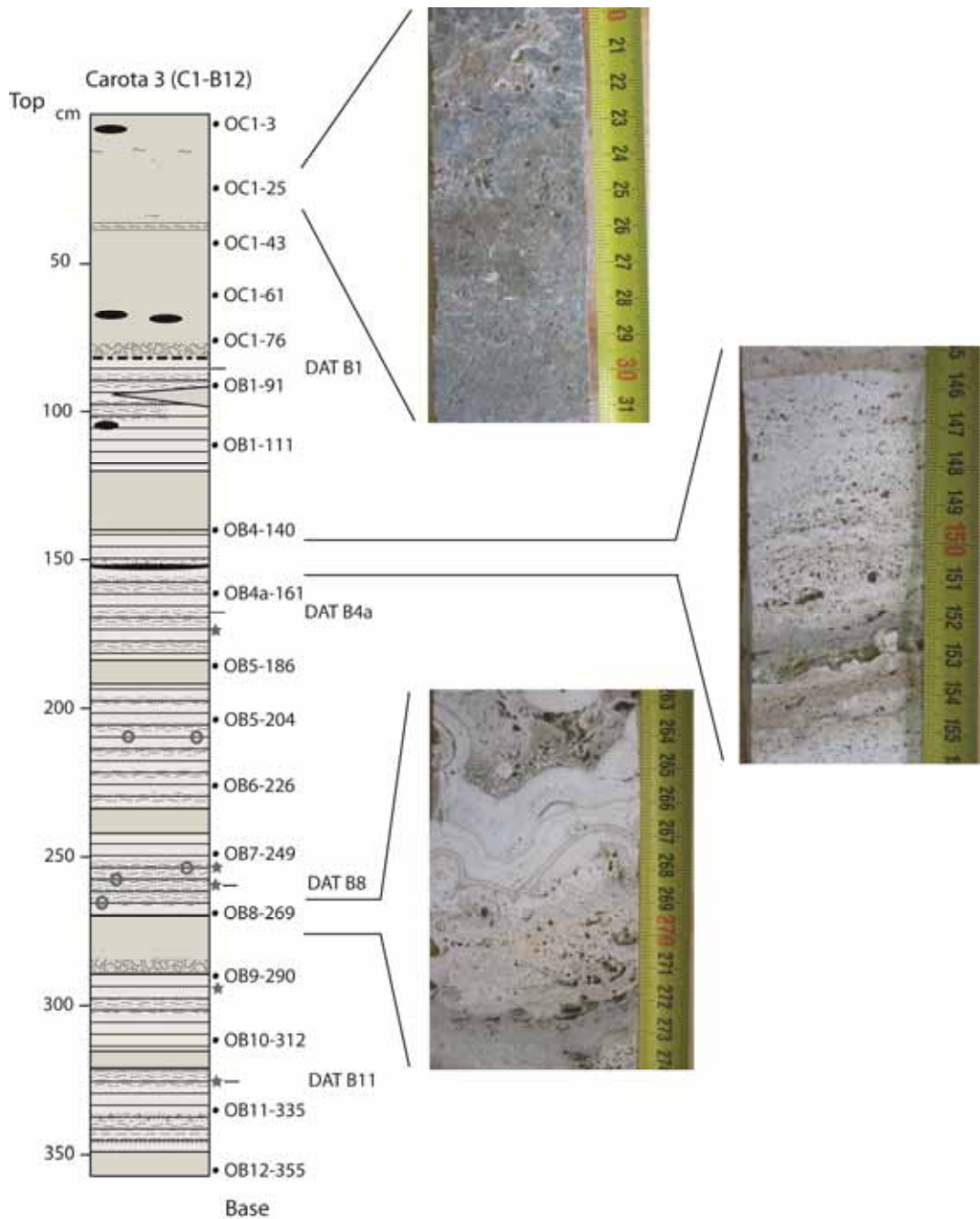


Fig. 4.14 (pagina precedente) - Cava Oliviera: Successione B, Carota 3 (Fig. 4.11 per la legenda litologica).

L'evento de1 si differenzia marcatamente dagli altri corpi travertinosi affioranti poiché associato ad un Sistema Deposizionale di Pendio. La carota è infatti caratterizzata da diffusi e spessi livelli chiari a croste cristalline inclinati secondo la direzione del pendio. Oltre alle croste, si osserva anche la presenza diffusa di tappeti microbici, bolle, *paper-thin rafts*, pisoidi, *shrub* e *reeds*. Le analisi petrografiche hanno evidenziato anche la presenza di ostracodi e granuli di quarzo nonché fenomeni micro-carsici (Gandin, com. personale). Sono presenti anche molti macroresti vegetali come impronte di ghiande e foglie (Fig. 4.16).

Una discontinuità, marcata da un livello terrigeno, separa gli ultimi 80 cm della carota che rappresentano parte dell'episodio de3 (Brogi *et al.*, 2007a; 2010a); questi livelli sommitali sono caratterizzati da travertino scuro (all'interno del quale si riconoscono anche alcuni intervalli brecciati) riferibile ad un Sistema Deposizionale di Depressione.

In questa sezione sono stati prelevati campioni per analisi palinologiche ed isotopiche (18), per analisi petrologiche (13) e per datazioni U/Th (3).

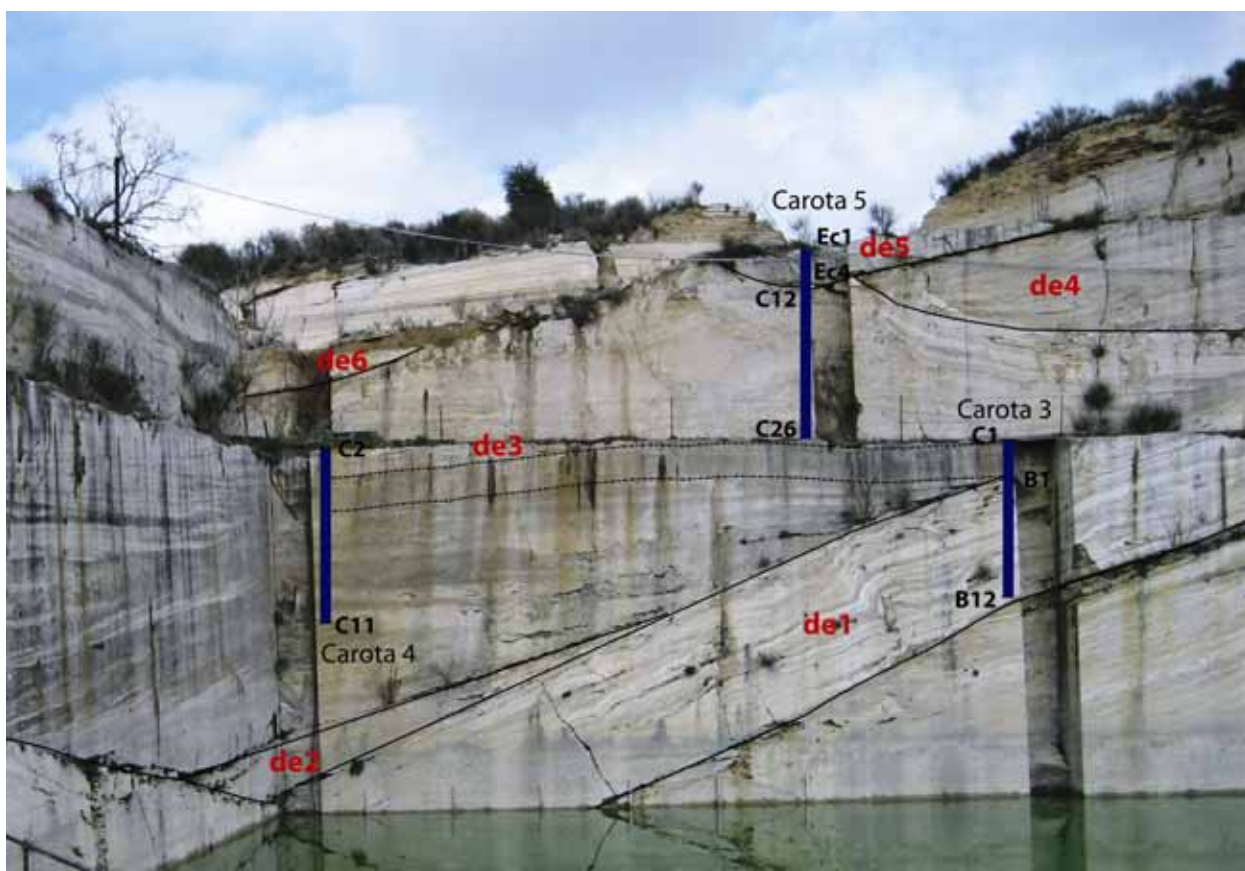


Fig. 4.15 - Cava Oliviera: Successione B, dettaglio delle carote 3, 4 e 5 ed eventi deposizionali riconosciuti da Brogi *et al.* (2010a).



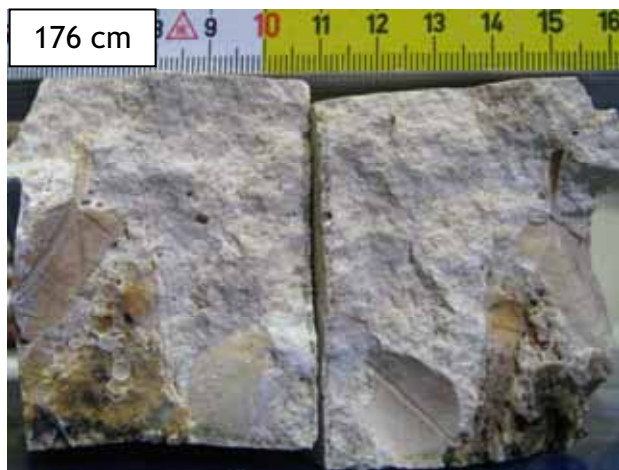


Fig. 4.16 - Carota 3: tre livelli di travertino con impronte di foglie (rispettivamente alla profondità di 176, 254 e 293 cm).

**Carota 4 (C2-C12; 4 m)** (Fig. 4.17): include, secondo la ricostruzione di Brogi *et al.* (2010a), la porzione basale dell'evento de3, in parte rappresentato nella porzione superiore della carota 3 (Figg. 4.6, 4.8 e 4.15).

La caratteristica più evidente della carota 4 è la presenza di sottili “veli” grigio chiari, riconosciuti anche in sezione sottile, espressione di una rielaborazione del fango carbonatico. Queste strutture sono distribuite lungo tutta la sezione e sono, in alcuni livelli, anche abbastanza concentrate. Sono poi presenti gusci di invertebrati continentali e livelli a cannuce. Le analisi petrografiche mostrano la presenza di *rafts* cristallini in una matrice di fango contenente frammenti vegetali, granuli di quarzo ed ostracodi (Gandin, com. personale).

Tutta la carota può essere riferita ad un Sistema Deposizionale di Depressione, con travertino scuro micritico compatto.

Sono stati qui prelevati campioni per analisi palinologiche ed isotopiche (20), per analisi petrologiche (11) e per datazioni U/Th (2).

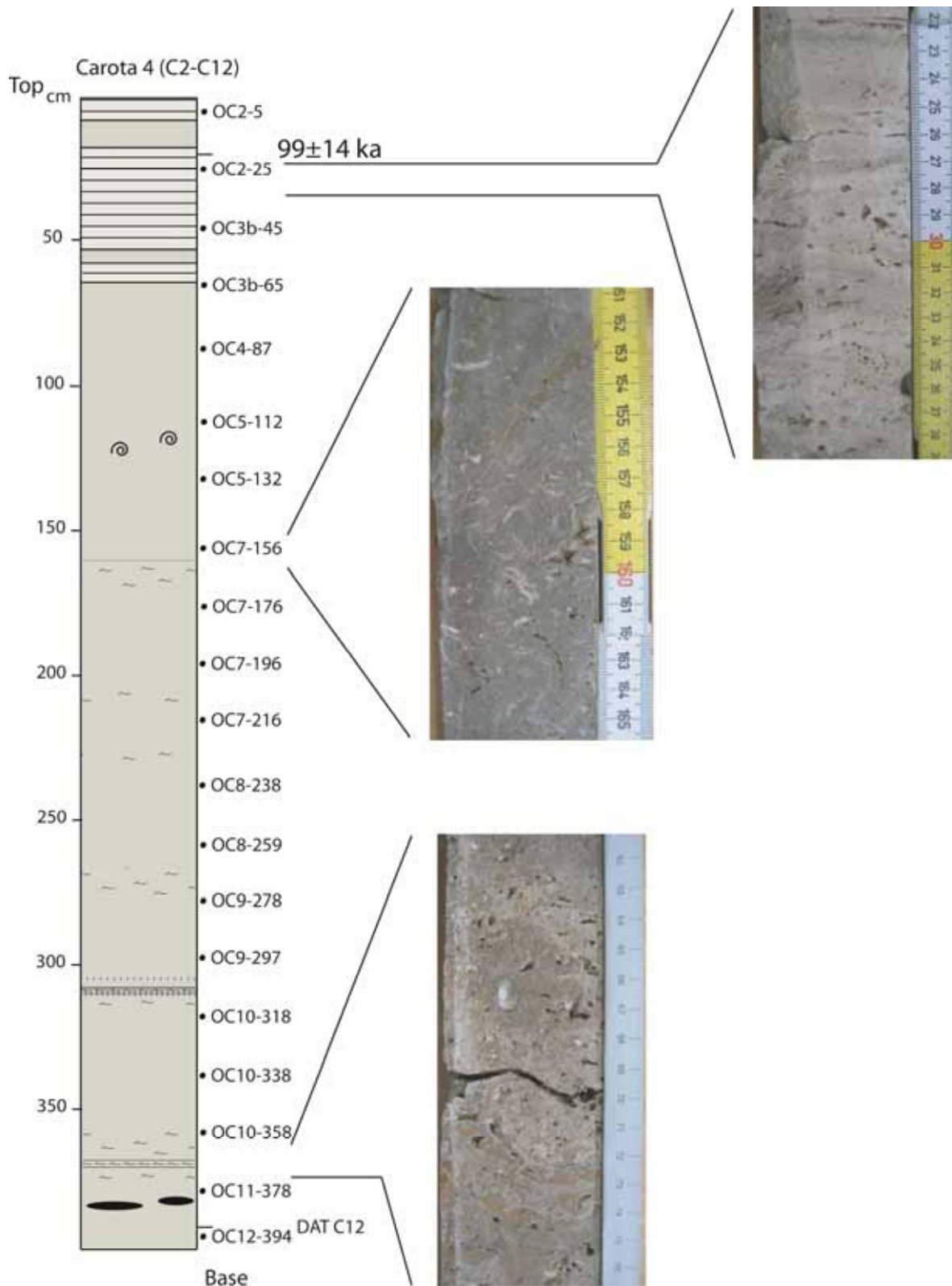


Fig. 4.17 - Cava Oliviera: Successione B, Carota 4 (Fig. 4.11 per la legenda litologica).

**Carota 5 (Ec1-C26; 5,1 m)** (Fig. 4.18): sono qui rappresentati i due eventi deposizionali, separati da un livello terrigeno collocato a circa 90 cm dal top della carota, corrispondenti a de3 e de5 di Brogi *et al.* (2010a) (Figg. 4.6, 4.8 e 4.15).

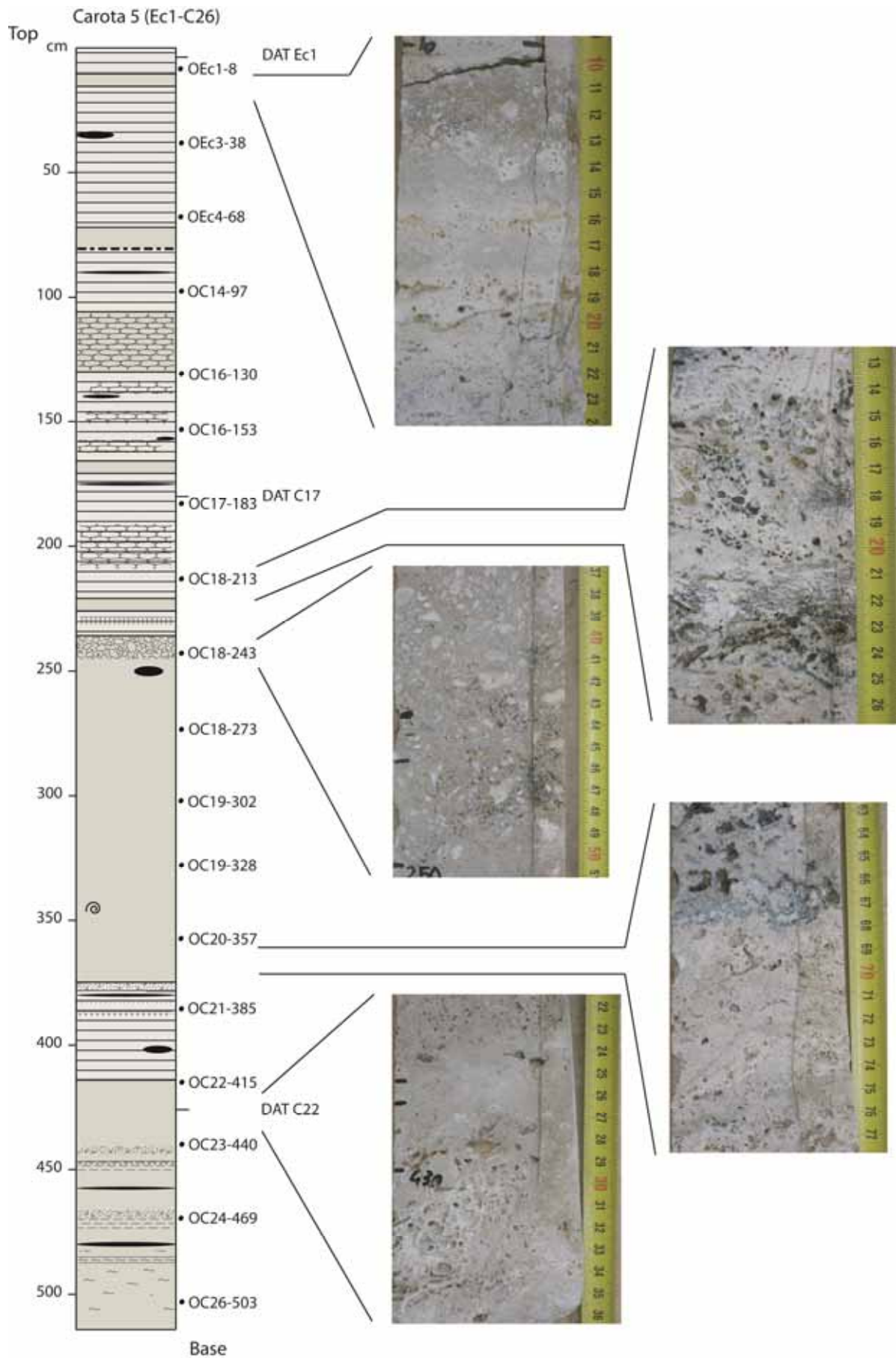


Fig. 4.18 - Cava Oliviera: Successione B, Carota 5 (Fig. 4.11 per la legenda litologica).

Il travertino è caratterizzato dall'alternanza, in entrambi gli eventi deposizionali, di livelli chiari sub-orizzontali e livelli micritici più scuri (vasca). Tra i litotipi riconosciuti si hanno bolle, *paper-thin rafts*, *reeds*, pisoidi, *shrub*; sono anche presenti gusci, livelli siltosi e brecciati. Alla base della carota (primi 30 cm) si riconoscono anche “veli” del tipo già descritto per la carota 4. La caratteristica della carota 5 è la presenza, all'interno di de3, di travertino scuro di vasca con strutture che possono essere ricondotte alla fuoriuscita di gas (tipo “*gas escaping*”); sono inoltre presenti ossa di piccoli vertebrati, intraclasti e gasterpodi. In letteratura non esiste descrizione di una facies simile e tale intervallo è infatti attualmente oggetto di studi petrografici (Università di Siena).

La successione può essere riferita ad un Sistema Deposizionale di Depressione.

In questa sezione sono stati prelevati campioni per analisi palinologiche ed isotopiche (18), per analisi petrologiche (9) e per datazioni U/Th (3).

**Carota 6 (E1-E2e; 50 cm)** (Fig. 4.19): rappresenta l'intervallo più giovane di travertino campionato a Cava Oliviera, appartenente all'evento de6 di Brogi *et al.* (2010a).

Domina il travertino scuro di vasca, con sacche terrigene, pedogenesi e carsismo diffusi. La deposizione del travertino è interrotta da un paleosuolo posto a 20 cm dalla sommità. Al di sotto del paleosuolo si riconosce un livello decimetrico più chiaro. La successione può essere riferita ad un Sistema Deposizionale di Depressione soggetto ad occasionali episodi di disseccamento (calcrete). Sono stati prelevati campioni per analisi palinologiche ed isotopiche (3), per analisi petrologiche (3) e per datazioni U/Th (1).

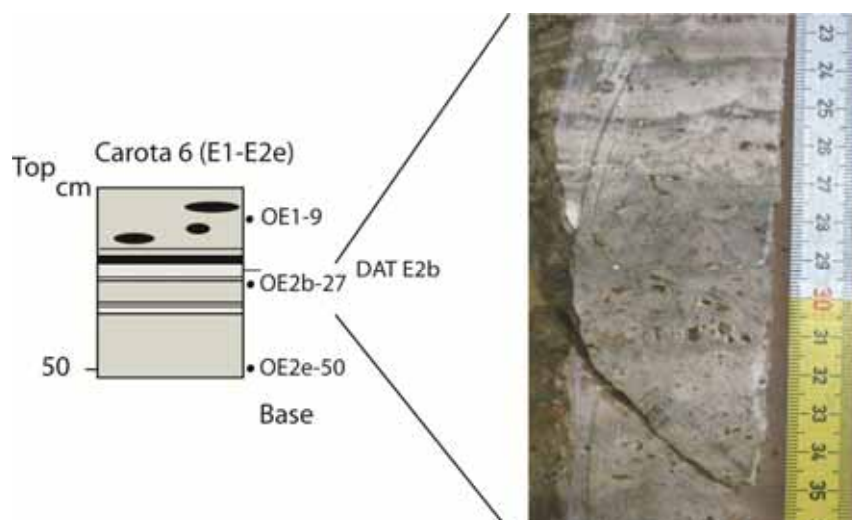


Fig. 4.19 - Cava Oliviera: Successione B, Carota 6 (Fig. 4.11 per la legenda litologica).

## 4.2.2 Datazioni

Sono stati prelevati 18 campioni, distribuiti su tutte le carote, per datazioni U/Th (Sierralta, Leibniz Institute for Applied Geosciences di Hannover). Le tre datazioni disponibili ad oggi sono elencate nella Tabella 4.1 (la posizione dei campioni è visibile nelle Figure 4.11, 4.12 e 4.17).

Campione	Carota	Età isocrona [ka]
DAT A67	1	112±22
DAT A14	2	109±18
DAT C2	4	99±14

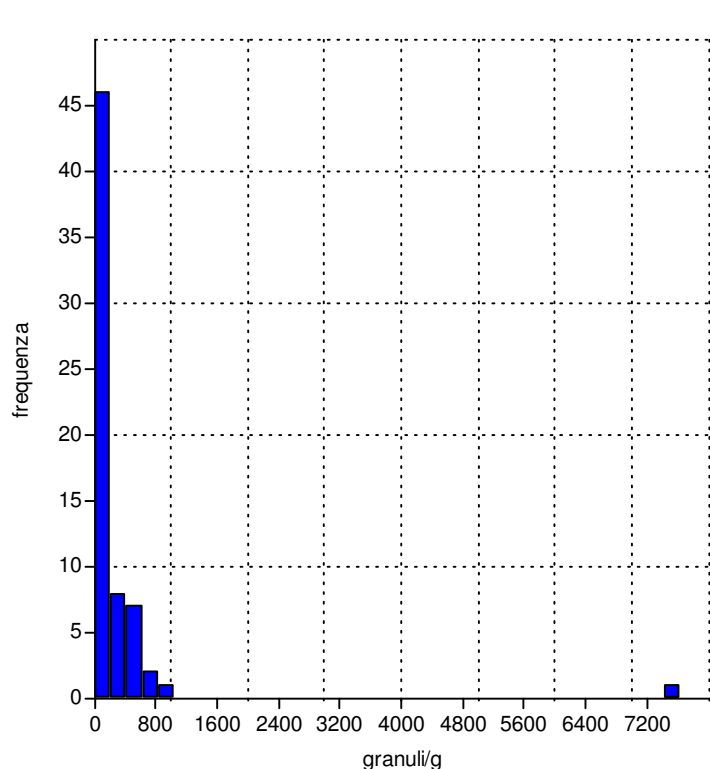
Tab. 4.1 - Datazioni U/Th eseguite a Cava Oliviera.

## 4.2.3 Analisi palinologiche

Le analisi palinologiche sono state effettuate su 116 campioni distribuiti nelle 6 carote prelevate e nei livelli argillosi (sia alla base che intercalati ai travertini). 65 campioni sono risultati fertili in polline ed hanno permesso il riconoscimento di 111 taxa. Di questi: 39 appartengono a specie arboree, 11 a piante arbustive e 61 a piante erbacee.

La lista floristica ed i diagrammi di dettaglio, quest'ultimi suddivisi per carote, sono riportati nell'Allegato B (Tab. B.2 e Figg. B.1-B.8). I diagrammi sintetici, costruiti secondo i raggruppamenti discussi sempre in Allegato B (Tab. B.1), sono illustrati, insieme ai diagrammi delle concentrazioni, nel Paragrafo 4.2.5.

In generale le concentrazioni polliniche nei campioni di travertino variano tra 4 e 7.631,5



granuli/g di sedimento; la maggior parte dei campioni ha comunque una concentrazione inferiore a 600 granuli/g (Fig. 4.20). I livelli argillosi hanno invece concentrazioni variabili tra 1.838,7 e 3.434 granuli/g.

Fig. 4.20 - Cava Oliviera: istogramma di frequenza delle concentrazioni polliniche dei campioni di travertino.

Tra le arboree i taxa più rappresentati e praticamente sempre presenti sono *Pinus* e *Quercus* deciduo. *Pinus* raggiunge le percentuali più alte nei campioni basali della carota 1 (maggiore di 50% nei campioni OA92-921, OA86-866, OA79-782 e OA73-721); è registrato con valori costanti intorno al 20% nelle argille intercalate ai travertini (Garg1 e Garg2) e nella carota 6. È poi comunque sempre presente in tutte le altre carote con picchi fino al 30%.

*Quercus* deciduo aumenta a partire dal campione OA62-552 (22%) della carota 1. Da questo livello è praticamente sempre presente e ben rappresentato nella carota 1 (4%-25%), nella carota 2 (fino al 45%), nella carota 3 (5%-46%), al tetto della carota 4 (campioni OC4-87, OC2-25 e OC2-5, 13%-22%), nella carota 5 (tra 10% e 33%) e nella carota 6 (12,5%-23%). Altre arboree ben rappresentate, ma non sempre presenti, sono: *Olea*, ritrovata fin dalla carota 1, raggiunge le percentuali più alte nelle carote 3 e 5 (circa il 15%), latifoglie come *Alnus*, *Carpinus*, cf. *Carpinus betulus*, *Corylus*, diffuse (in ordine di importanza) nelle carote 3, 1, 5 e 2. *Ulmus* e *Fraxinus* sono abbondanti soprattutto nella carota 1 (il primo con picchi fino al 20%, il secondo fino al 7%) e comunque poi presenti sporadicamente anche in tutte le altre sezioni. *Quercus ilex* raggiunge le percentuali più elevate nelle carote 3, 5 e 6 (5%-7%). Sempre tra le latifoglie è poi più sporadica la presenza di *Fagus*, *Acer*, *Betula*, *Ostrya/Carpinus orientalis*, Juglandaceae (ritrovati granuli di *Juglans*, *Carya* e *Pterocarya*), *Phillyrea*, *Salix*, *Populus*, *Castanea*, *Tilia*, *Liquidambar*, *Celtis* e *Zelkova*.

Tra le conifere, infine, oltre a *Pinus* sono presenti *Abies*, *Picea*, *Cedrus*, *Tsuga*, Cupressaceae e *Taxus* (unico granulo). I valori più elevati di *Abies* si registrano nella carota 1 (2,5%), nel campione OA14-435 della carota 2 (ca 5%), nelle argille intercalate ai travertini (ca 2% in Garg1 e Garg2) e nel campione OC11-378 della carota 4 (4%).

Sono poi ritrovati sporadici granuli di piante arbustive come *Hedera* (frequente ed abbondante nella carota 5), *Ilex*, Euphorbiaceae, *Euphorbia*, *Mercurialis*, *Vitis* (presente solo in alcuni livelli delle carote 3 e 4), *Pistacia* (maggiore dell'1% nei campioni OA17-56 e OA16a-32 della carota 1), *Rhus*, *Cornus*, *Buxus* e *Myrica* (un solo granulo nella carota 1).

Tra le erbacee le famiglie dominanti e sempre presenti sono Asteraceae e Poaceae. Le Asteraceae Asteroideae raggiungono le percentuali più elevate nella carota 2 (picco di 98% in OA13-411) e sono sempre poi ben rappresentate in tutte le sezioni ad eccezione delle argille basali e delle carote 1 e 6. Le Asteraceae Cichorioideae, diffuse invece con percentuali molto alte fin dalle argille basali (Aarg, 68%), sono registrate con frequenti picchi in tutte le carote soprastanti, con i valori più elevati nelle argille che dividono le successioni A e B e nella carota 4 (picchi fino al 60%). Diminuiscono nelle carote più alte

(5 e 6). Anche le Poacee, sempre presenti, raggiungono i valori più elevati nella carota 1 (64%), nel campione OA14-456 della carota 2 (45%), nella carota 4 (85%) e 6 (30%). Altre famiglie presenti in modo continuo e rilevante sono Ericaceae (abbondanti nelle carote 1, 3 -picco al 20%- e 5), Rosaceae, inclusi i generi *Alchemilla*, *Prunus*, *Potentilla* e *Sanguisorba* (le percentuali più alte si hanno nella carota 3 con picchi fino al 13%) e Cyperaceae (diffuse fin dalla carota 1 con picco al 40%, 18% in OA10-353 nella carota 2, 26% in OC1-25 nella carota 3 e nella carota 4 con picchi fino al 20%). Da segnalare la presenza molto elevata in alcuni livelli di *Artemisia*, presente nella carota 4 con picchi fino al 20% e nella carota 6 (circa 4%). Anche *Sparganium*, ad eccezione dei campioni argillosi e della carota 6, raggiunge in alcuni livelli valori fino al 20%. Le Apiacee spiccano nel campione OA2a-62 della carota 2 (85%), nel campione OC3b-45 della carota 4 (70%) e nel campione OC22-415 della carota 5 (17,5%), mentre si hanno due picchi di Fabacee, rispettivamente, nelle carote 4 e 5 (campioni OC3b-45, 22% e OEc3-38, 6,5%). Infine, in tutte le carote studiate, si osserva la presenza sporadica e limitata di taxa erbacei come *Ambrosia*, *Centaurea*, Brassicaceae, *Campanula*, Cannabaceae, Caryophyllaceae, Chenopodiaceae (abbondanti nella carota 5), *Cistus*, *Helianthemum*, Convolvulaceae, *Convolvulus*, *Cuscuta*, *Sedum*, Dipsacaceae, Geraniaceae, *Geranium*, *Hypericum*, Lamiaceae, *Lythrum*, *Linum*, *Plantago*, Poaceae t. cereali, *Polygala*, *Polygonum*, *Rumex*, Primulaceae, Ranunculaceae, *Thalictrum*, *Galium*, *Centranthus*, Scrofulariaceae, *Thelygonum*, Urticaceae, Valerianaceae, *Verbena*, Alismataceae, *Narcissus*, *Asphodelus*, *Myriophyllum*, *Tamus*, Liliaceae, *Phragmites*, *Potamogeton* e *Typha latifolia*.

Il ritrovamento di spore monoletate, triletate, alghe varie, e, solo nelle argille basali e nella carota 1, di sporadici cisti di Dinoflagellati (rimaneggiati), completa il record palinologico. Ritrovati anche granuli inquinati di *Ailanthus*, infestante attualmente molto diffuso e presente in Europa solo dalla seconda metà del XVIII secolo (Kowarik & Säümel, 2007).

#### 4.2.4 Analisi isotopiche

Analisi isotopiche ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) sono state eseguite, in collaborazione con il Prof. Vaselli (Università di Firenze), su tutti i campioni palinologici prelevati nelle carote 1-6. La metodologia utilizzata per l'analisi è descritta nell'Allegato A2.i, mentre i valori isotopici relativi a ciascuna carota sono riportati nell'Allegato D.1 (Tab. D.1.1). Sempre nell'Allegato D.1 sono riportati anche i diagrammi di correlazione  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. D.1.1). I valori isotopici minimi e massimi di ciascuna carota, espressi in ‰ PDB, sono visibili nella

Tabella 4.2. Nella Figura 4.21 i valori isotopici di ciascuna carota sono invece rappresentati in un unico diagramma di correlazione  $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ .

	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
<b>Carota 1</b>		
min	2,018	-10,25
max	3,594	-6,723
<b>Carota 2</b>		
min	2,311	-9,808
max	3,812	-7,295
<b>Carota 3</b>		
min	1,229	-8,862
max	4,065	-6,600
<b>Carota 4</b>		
min	2,78	-8,873
max	3,741	-6,365
<b>Carota 5</b>		
min	1,523	-8,57
max	3,633	-5,158
<b>Carota 6</b>		
min	2,844	-7,977
max	4,291	-7,556

I valori isotopici del  $\delta^{18}\text{O}$  sono variabili tra -10,25 e -5,15‰, con la maggioranza dei valori tra circa -7 e -9‰ (Fig. 4.21). I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  variano invece tra 1,22 e 4,29‰, con la maggioranza dei valori che cadono nell'intervallo 2,5-4‰ (Fig. 4.21). La maggior variabilità dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  si osserva nella carota 1, mentre per i valori del  $\delta^{13}\text{C}$ , nella carota 3 (Tab. 4.2). Infine l'equazione di Panichi e Tongiorgi (1975) (Par. 1.5.2) ha permesso di calcolare il  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  corrispondente e di ottenere valori compresi nell'intervallo tra -9 e -5,6‰.

Le curve isotopiche di ciascuna carota sono illustrate nel Paragrafo 4.2.5, accanto ai diagrammi palinologici sintetici.

Tab. 4.2 - Valori isotopici minimi e massimi registrati nei campioni di Cava Oliviera (espressi in ‰ PDB).

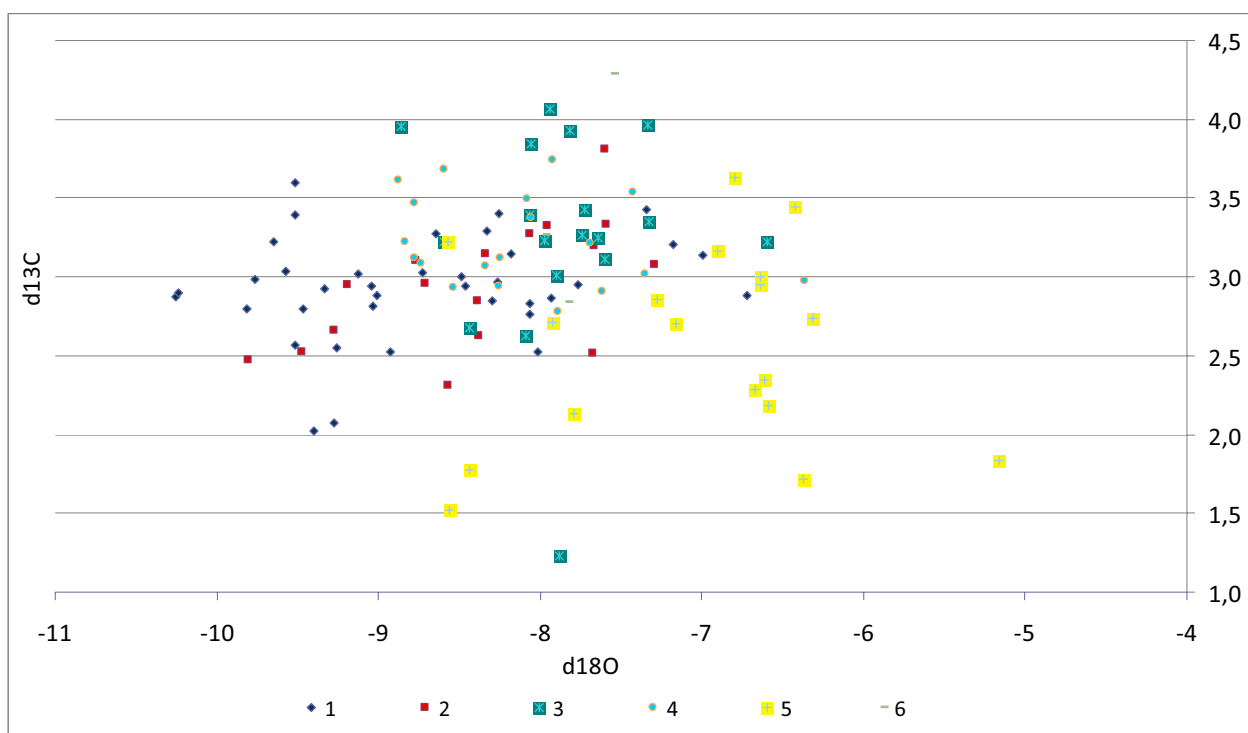


Fig. 4.21 - Diagramma di correlazione  $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$  di tutti i valori misurati a Cava Oliviera (espressi in ‰ PDB). I numeri in legenda rappresentano le singole carote.



## 4.2.5 Sintesi dei risultati

I risultati delle analisi palinologiche (esprese nei diagrammi di dettaglio, Allegato B - Figg. B.1-B.8 - ed in quelli sintetici delle Figg. 4.22-4.28) ed isotopiche (Allegato D.1 e Figg. 4.22, 4.23 e 4.25-4.27), effettuate in tutti i campioni studiati a Cava Oliviera, sono qui di seguito integrati e descritti. Il record di ciascuna carota è suddiviso in fasi del tutto informali indicate da lettere precedute dalla sigla CO (Cava Oliviera) (es. CO-A1, CO-A2..., CO-B1...); le vari fasi sono create sulla base sia del dato pollinico che isotopico. Per ciascuna fase sono elencati i campioni corrispondenti: i nomi dei campioni contengono infatti indicazione riguardo la profondità a cui sono stati prelevati nella carota (es. OA96-968, campione Oliviera proveniente dal blocco di travertino A96 alla profondità di 968 cm).

### Argille basali (Fig. 4.22)

Argilla prelevata con carotiere alla base della Successione A (carota 1). Si osserva una dominanza delle piante erbacee (ca 90%), specialmente Asteraceae Cichorioideae e Poaceae mentre risultano assenti i taxa steppici quali *Artemisia* ed *Ephedra*. Tra le arboree, nettamente subordinate, prevale *Pinus* (5%). Irrilevante la presenza di latifoglie decidue di foresta temperata, *Cedrus* e *Tsuga*, elementi montani esigenti. Le concentrazioni polliniche sono pari a ca 3.400 granuli/g.

### Carota 1 (Fig. 4.22)

**CO-A1 (campioni OA96-968, OA94-951, OA92-921, OA90-893, OA86-866, OA85-842, OA82-810, OA79-782, OA75-749, OA73-721, OA7-692 e OA68-661):** livello più profondo della Successione A di Brogi *et al.* (2010a). Dalla base a circa 750 cm dal top si ha travertino fortemente pedogenizzato: questo intervallo include 4 campioni palinologici (OA92-921, OA86-866, OA79-782 e OA73-721) che contengono granuli pollinici fortemente alterati. Tutti i campioni sono dominati da *Pinus* (> di 50%, con picchi fino ad oltre il 75% in OA79-782). Consistente il gruppo delle erbe cosmopolite con percentuali variabili tra il 10 ed il 20% (OA86-866). Tra le arboree, le latifoglie decidue termofile sono presenti tra il 5 ed il 10% e si ha anche una buona rappresentazione degli elementi montani esigenti che raggiungono valori massimi intorno al 6% (OA79-782, prevalentemente *Abies*). Irrilevante infine la presenza di *Cedrus* e *Tsuga*, elementi mediterranei, taxa steppici ed idrofite. Minimi i valori di concentrazione che variano tra 6 e 13 granuli/g.

L'intervallo è caratterizzato da fluttuazioni marcate del  $\delta^{18}\text{O}$ , tra -6,7 e -9,3‰. Il  $\delta^{13}\text{C}$ , benchè con la maggioranza dei valori intorno al 2,9‰, oscilla tra valori compresi tra 2‰ e 3,4‰.

**CO-A2 (campioni OA67-636, OA66-607, OA64-577, OA62-552 e OA58-525):** livello datato a  $112\pm 22$  ka (DAT C2) alla base dell'intervallo. Si ha un unico campione relativamente ricco in palinomorfi (OA62-552) in cui le erbacee prevalgono sulle arboree. Dominano le erbe cosmopolite (ca 50%) mentre scompaiono i taxa steppici; rilevante in particolare il polline delle piante acquatiche (ca 10%, *Sparganium* prevalente). Tra le arboree, presenti in percentuali elevate, prevalgono le latifoglie decidue di foresta temperata (ca 25%, *Quercus deciduo* prevalente). Subordinato *Pinus* (< del 5%) ed irrilevante la presenza di elementi montani esigenti e mediterranei. Rispetto all'intervallo CO-A1 scompaiono anche *Cedrus* e *Tsuga* e si ha una concentrazione pollinica maggiore, pari a 113 granuli/g.

Il record isotopico è omogeneo per il  $\delta^{18}\text{O}$  (-9,1/-9,6‰) mentre il  $\delta^{13}\text{C}$ , sebbene prevalentemente variabile tra 3/3,5‰, registra un picco verso valori minori in OA62-552 (2‰).

**CO-A3 (campioni OA55-498, OA53-476, OA50-452, OA47-426, OA45-400, OA44-373):** intervallo virtualmente sterile in palinomorfi. È caratterizzato da marcate fluttuazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  tra -6,9‰ e -9,5‰. Il  $\delta^{13}\text{C}$  varia tra 2,5 e 3,4‰.

**CO-A4 (campioni OA41-344 e OA37-317):** l'intervallo ha inizio, rispetto al campione OA62-552 (CO-A2), con una buona rappresentazione delle arboree (notevole aumento di *Pinus* in OA41-344). L'intervallo è poi caratterizzato dal progressivo aumento delle piante erbacee (minori del 50% in OA41-344 e ca 80% in OA37-317). Le erbe cosmopolite sono infatti il gruppo più rappresentato in entrambi i campioni ed aumentano considerevolmente in OA37-317 (Poaceae). Le latifoglie decidue di foresta temperata sono costanti in tutto l'intervallo (ca 15%) mentre *Pinus* varia tra il 30% in OA41-344 ed il 2,5% in OA37-317. Le idrofite sono inferiori al 5% e, seppur irrilevante è la presenza degli altri gruppi vegetazionali, ricompaiono, rispetto all'intervallo sottostante CO-A3, *Artemisia* e *Cedrus*. Passando dal campione OA41-344 a OA37-317 si osserva un forte aumento delle concentrazioni polliniche che variano da ca 50 a 330 granuli/g.

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono omogenei intorno al 2,8‰ mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  varia tra -7,9 e -9‰.

**CO-A5 (campioni OA33-290, OA31-266 e OA29-241):** fase di diminuzione delle piante erbacee cosmopolite (trend opposto rispetto a CO-A4), che passano da ca il 65% in OA33-290 a ca il 30% in OA29-241. Sono poi ben rappresentate le latifoglie decidue di foresta temperata con picco in OA31-266 (ca 40%, *Quercus deciduo* ed *Ulmus*) e *Pinus*, che

aumenta progressivamente fino a valori di ca il 30% in OA29-241. Le idrofite sono sempre presenti con valori maggiori del 5% mentre gli elementi mediterranei raggiungono il 5% ca solo nel campione OA33-290 (*Olea* e *Quercus ilex*). Irrilevante infine la presenza degli altri gruppi erbacei ed arborei. Anche le concentrazioni, diminuendo dal campione OA33-290 (215 granuli/g) a OA29-241 (35 granuli/g), hanno, come le erbacee, un trend opposto rispetto all'intervallo CO-A4.

I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  oscillano tra -8,4 e -10,2‰ mentre il  $\delta^{13}\text{C}$ , più omogeneo, varia tra 2,5 e 2,9‰.

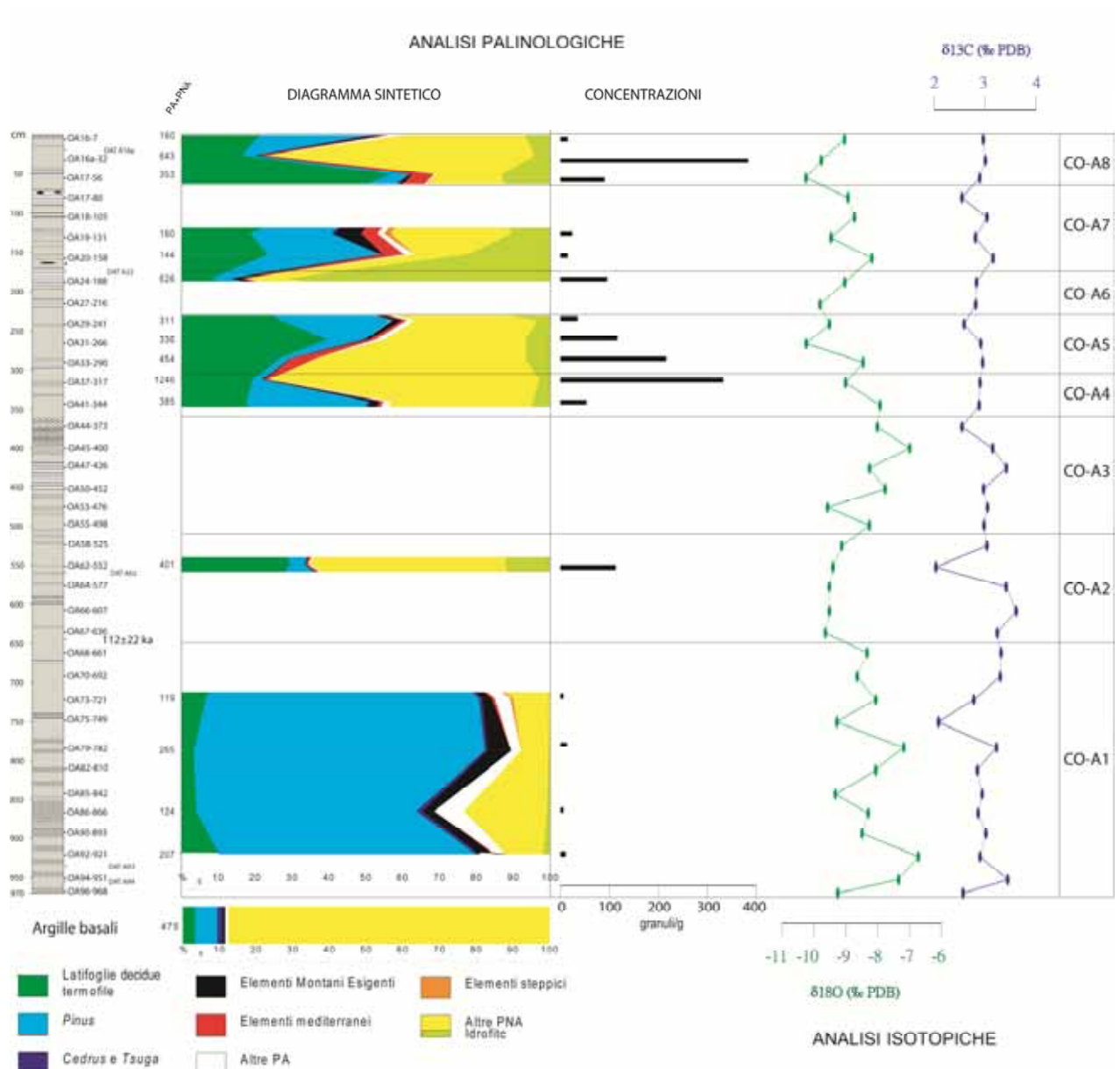


Fig. 4.22 - Cava Oliviera, carota 1: diagramma palinologico sintetico, concentrazioni polliniche e curve isotopiche.

**CO-A6 (campioni OA27-216 e OA24-188):** nel campione OA24-188 da segnalare il picco di piante acquatiche (70%, dominanti *Cyperaceae* e *Sparganium*) che qui raggiungono le

percentuali più alte registrate nella Successione A. Presenti anche le erbe cosmopolite nonché le latifoglie decidue di foresta temperata (ca 10%; percentuali molto inferiori rispetto a CO-A5) e *Pinus* (5%); irrilevante la presenza degli altri gruppi. Concentrazioni polliniche intorno a 100 granuli/g.

Intervallo caratterizzato da valori del  $\delta^{18}\text{O}$  variabili tra -9 e -9,8‰ e da valori omogenei del  $\delta^{13}\text{C}$  intorno al 2,8‰.

**CO-A7 (campioni OA20-158, OA19-131, OA18-105 e OA17-80):** nei due campioni fertili in polline (OA20-158 e OA19-131), si osserva la buona presenza di piante arboree (in quantità maggiore rispetto a CO-A6) come latifoglie decidue di foresta temperata, *Pinus* (entrambi i gruppi sono più abbondanti in OA20-158 dove costituiscono più del 50% della vegetazione) ed elementi mediterranei (4,5%, *Olea*). In OA19-131 si osserva anche un incremento del gruppo degli elementi montani esigenti (maggiore di 7%, *Abies* e *Picea*), che raggiunge qui le percentuali più elevate della carota. Tra le erbacee sono ben rappresentate le erbe cosmopolite incluse le idrofite, quest'ultime in diminuzione rispetto all'intervallo CO-A6. L'intervallo è caratterizzato da basse concentrazioni polliniche pari a 15-20 granuli/g.

I valori isotopici del  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , positivamente correlati, variano, rispettivamente, tra 2,5 e 3,1‰ e tra -9,5 e -8,2‰.

**CO-A8 (campioni OA17-56, OA16a-32 e OA16-7):** l'intervallo si apre con una dominanza delle arboree, come nel campione OA19-131 (CO-A7); in OA17-56 le arboree raggiungono i valori più alti di tutta la carota (70%). Rispetto all'intervallo precedente (CO-A7) *Pinus* è tuttavia fortemente diminuito (qui < al 5%) e spiccano le latifoglie decidue di foresta temperata come *Quercus* deciduo ed *Ulmus* e gli elementi mediterranei (es. *Olea*, *Pistacia*). Nello stesso livello si ha anche una buona rappresentazione di idrofite come Cyperaceae. Passando ai campioni OA16a-32 e OA16-7 si osserva, a discapito delle latifoglie decidue, l'incremento di piante erbacee cosmopolite che raggiungono il picco in OA16a-32 (> del 70%) per poi ridiminuire in OA16-7 in coincidenza con l'aumento di *Pinus* (ca 25%). Le concentrazioni, variabili tra 15 e 390 granuli/g, raggiungono i valori massimi in OA16a-32, in coincidenza con l'aumento delle percentuali delle erbe cosmopolite.

L'intervallo è caratterizzato dall'aumento progressivo dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  (da -10,2 a -9‰) e da valori omogenei del  $\delta^{13}\text{C}$  (ca 2,9‰).

## **Carota 2 (Fig. 4.23)**

**CO-A9 (campione OA15-480):** prosegue il record relativo alla Successione A. In accordo con il campione al tetto dell'intervallo CO-A8 si osserva nuovamente la dominanza delle

piante arboree sulle erbacee; il campione OA15-480 tuttavia, a differenza del campione OA16-7 in cui spiccava *Pinus*, è caratterizzato dalla presenza delle latifoglie di foresta temperata (oltre 60%, dominanza *Quercus* deciduo). Le erbe cosmopolite rappresentano circa il 20% della vegetazione mentre irrilevante è la presenza di altri gruppi come: *Pinus*, elementi montani esigenti, essenze mediterranee e taxa steppici. Ben rappresentate le piante acquatiche (Cyperceae, ca 10%). Le concentrazioni polliniche sono pari a 184 granuli/g.

I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  sono uguali, rispettivamente, a -7,9 e 3,3‰.

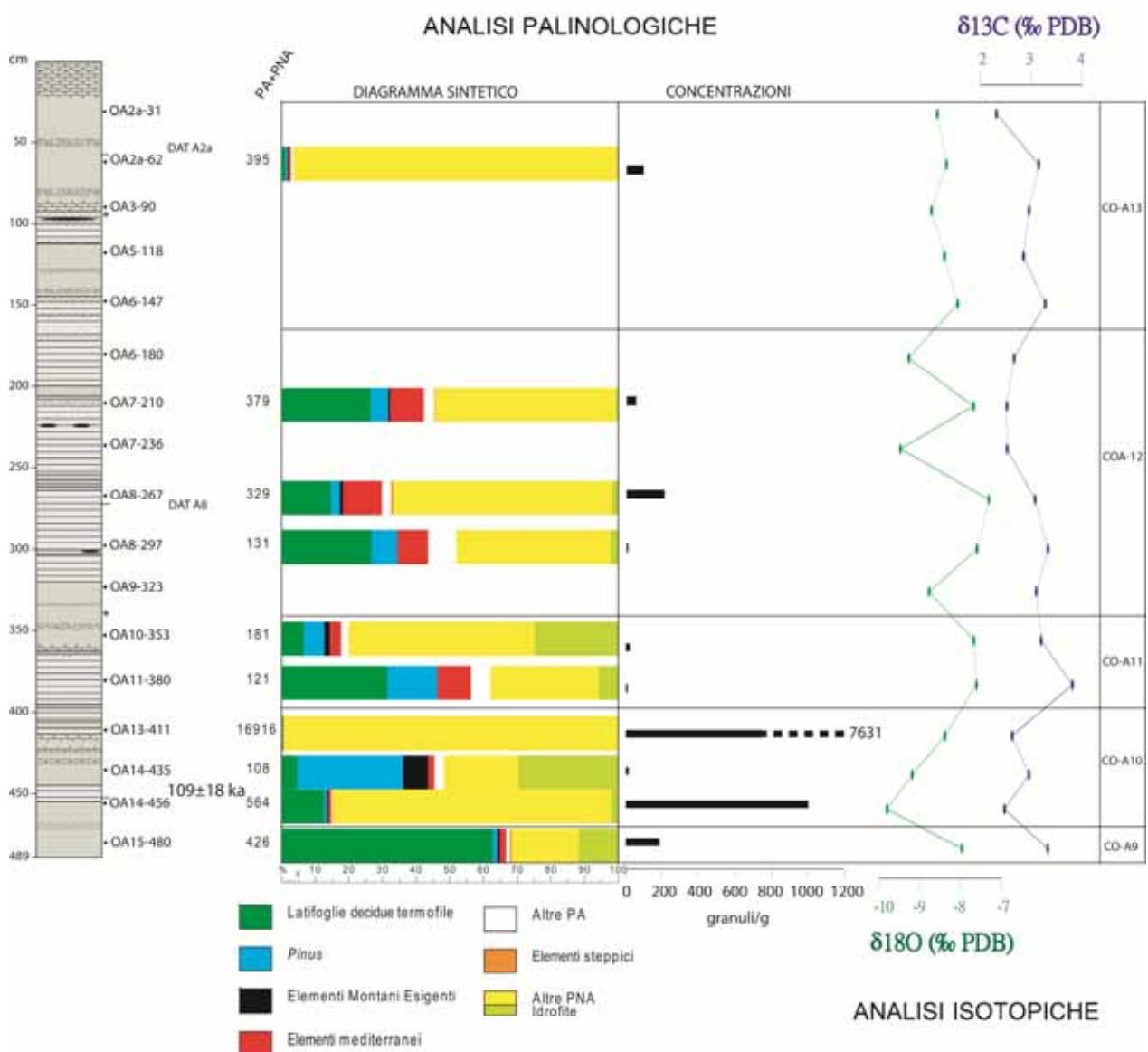


Fig. 4.23 - Cava Oliviera, carota 2: diagramma palinologico sintetico, concentrazioni polliniche e curve isotopiche.

**CO-A10 (campioni OA14-456, OA14-435 e OA13-411):** rispetto al campione OA15-480 si osserva una forte riduzione delle latifoglie decidue di foresta temperata che diminuiscono

progressivamente in tutti e tre i campioni dell'intervallo (maggiori del 10% in OA14-456, pari al 5% in OA15-435, trascurabili in OA13-411). Le erbe cosmopolite sono sempre maggiori dell'80% ad eccezione del campione OA14-435. Il campione OA15-435 è infatti caratterizzato da un forte incremento di *Pinus* (30%), delle piante acquatiche (*Sparganium* e Cyperaceae, maggiori del 25%) e del gruppo degli elementi montani esigenti (in totale -*Abies* e *Picea*- maggiori del 7%). Si osserva anche un lieve aumento degli elementi mediterranei la cui presenza diventa poi irrilevante nel campione OA13-411. È in quest'ultimo campione che praticamente sono presenti solo Asteraceae Asteroideae. Le concentrazioni sono variabili tra 1.000 granuli/g (OA14-456), 14 granuli/g (OA14-435) e circa 7.600 granuli/g (OA13-411), in coincidenza con il picco percentuale di Asteraceae).

Nell'intervallo si osserva il progressivo aumento dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  da -9,2‰ in OA14-456 a -8,4‰ in OA13-411 e valori del  $\delta^{13}\text{C}$  che variano tra 2,5 e 2,9‰.

Il campione datato DAT A14 ha restituito un'età pari a  $109 \pm 18$  ka.

**CO-A11 (campioni OA11-380 e OA10-353):** nuovo aumento delle arboree nel campione OA11-380. I gruppi delle latifoglie decidue termofile e delle erbe sono dominanti (ciascuno al 30% circa). Presente anche *Pinus* (ca 15%), gli elementi mediterranei (10%) e le idrofite (> del 5%). Passando al campione soprastante si osserva un aumento delle erbe cosmopolite che raggiungono valori del 55%. Le idrofite, con Cyperaceae e *Sparganium*, rappresentano il 25% della vegetazione. Subordinati i gruppi delle latifoglie termofile incluse le essenze mediterranee, di *Pinus* e degli elementi montani esigenti (che erano però assenti nel campione OA11-380). Assenti in entrambi i campioni i taxa steppici. Concentrazioni basse e variabili tra 8 e 21 granuli/g.

L'intervallo è caratterizzato da valori omogenei del  $\delta^{18}\text{O}$  intorno a -7,6‰ e dalla diminuzione dei valori del  $\delta^{13}\text{C}$  da 3,8 a 3,2‰.

**CO-A12 (campioni OA9-323, OA8-297, OA8-267, OA7-236, OA7-210 e OA6-180):** i tre campioni palinologici fertili (OA8-297, OA8-267 e OA7-210) sono caratterizzati da una buona presenza di erbe cosmopolite variabile tra il 40% in OA8-297 ed il 65% in OA8-267; si ha comunque una presenza costante delle arboree che in OA8-297 costituiscono più del 50% della vegetazione. In particolare sono sempre ben documentate le latifoglie decidue di foresta temperata (dal 15 al 30% circa) incluse le essenze mediterranee, con valori maggiori del 10% in OA8-267 (*Olea*; negli altri due campioni presente anche *Quercus ilex*). Il gruppo del pino varia dal 3 al 7,5%. Irrilevante in tutto l'intervallo la presenza degli elementi montani esigenti, dei taxa steppici e delle piante acquatiche. Le concentrazioni sono variabili tra 9, 215 e 53 granuli/g (in OA8-297, OA8-267 e OA7-210).

L'intervallo è caratterizzato da importanti fluttuazioni del  $\delta^{18}\text{O}$  tra -7,2 e -9,5‰ e da un trend di diminuzione del  $\delta^{13}\text{C}$  (valori compresi tra 3,3 e 2,5‰).

**CO-A13 (campioni OA6-147, OA5-118, OA3-90, OA2a-62 e OA2a-31):** intervallo caratterizzato da un solo campione che ha restituito un numero abbastanza elevato di granuli pollinici, OA2a-62, con concentrazione pari a 96 granuli/g. Prevalgono le erbe cosmopolite, irrilevante è la presenza di piante acquatiche, assenti sono i taxa steppici. Tra le arboree, sporadiche, si osserva la presenza di latifoglie termofile incluse le essenze mediterranee, *Pinus* ed elementi montani esigenti.

L'intervallo è caratterizzato da valori costanti del  $\delta^{18}\text{O}$  intorno a -8,4‰ e da valori del  $\delta^{13}\text{C}$  variabili tra 3,2 e 2,3‰.

### Argille tra le successioni A e B (Fig. 4.24)

Argille grigio-scure che interrompono la deposizione carbonatica tra le successioni A e B (Brogi *et al.*, 2010a); dominano qui piante non arboree come Asteraceae Cichorioideae, Asteroideae e Poaceae. Nel campione basale GArg1 è consistente anche la presenza di *Hedera*. Da segnalare in entrambi i livelli la presenza di *Pinus*, che aumenta nel campione al tetto GArg2 superando il 20%. Presenti in entrambi i campioni anche latifoglie decidue termofile (5-10%) come *Ulmus*, *Zelkova*, *Quercus* deciduo e *Carpinus* ed elementi montani esigenti (ca 3-5%) come *Abies*, *Picea* e, solo nel campione Garg1, *Fagus*. In tutto l'intervallo è da segnalare anche il ritrovamento, seppur sporadico, di *Tsuga*. Irrilevante infine la presenza di essenze mediterranee e di taxa steppici, le piante acquatiche aumentano solo nel campione GArg2 (raggiungendo valori maggiori del 5%). Le concentrazioni polliniche sono maggiori rispetto ai campioni travertinosi e pari a 1.800 (Garg1) e 2.300 granuli/g (Garg2).

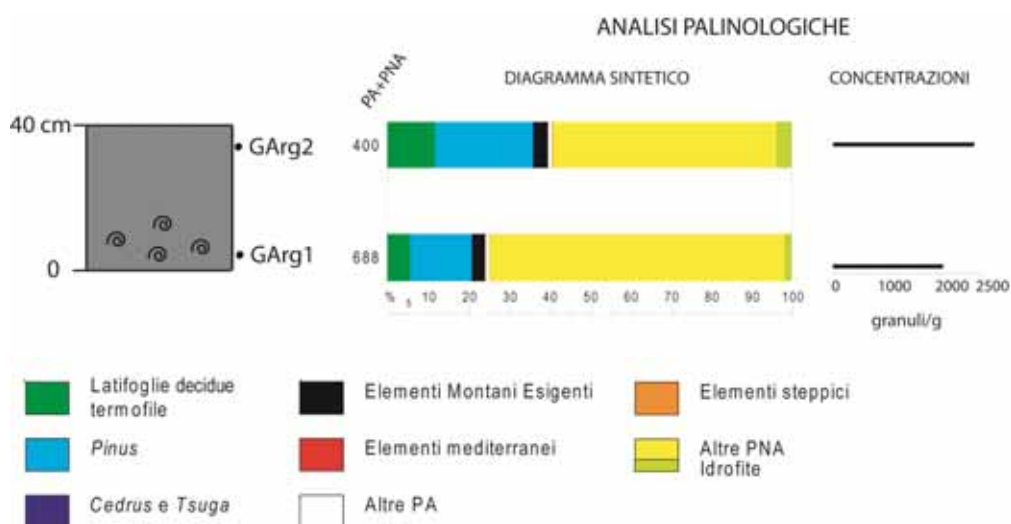


Fig. 4.24 - Cava Oliviera, argille tra le successioni A e B: diagrammi palinologici sintetici e concentrazioni polliniche.

### Carota 3 (Fig. 4.25)

**CO-B1 (campioni OB12-355 e OB11-335):** ha inizio la registrazione della Successione B (de1, Fig. 4.6; Brogi *et al.*, 2010a). Il dato palinologico, disponibile solo per il campione OB12-355, mostra una vegetazione costituita dal 50% da arboree e dal 50% da erbacee; rispetto al record palinologico delle argille si osserva quindi un incremento delle piante arboree. Nonostante le erbe cosmopolite siano il gruppo più diffuso (ca 40%), consistente è la presenza di latifoglie decidue termofile (*Quercus deceduo*) ed a seguire: *Pinus*, essenze mediterranee ed idrofite (ca il 5% ciascuno). Irrilevante la presenza di conifere micro/meso-termiche (*Cedrus*), di elementi montani esigenti (in diminuzione rispetto alle argille) e di taxa steppici. Le concentrazioni polliniche, più basse rispetto a quelle calcolate per le argille, sono pari a ca 640 granuli/g.

Nell'intervallo si osserva una diminuzione sia del  $\delta^{18}\text{O}$  che del  $\delta^{13}\text{C}$ , rispettivamente da -7,9 a -8,4‰ e da 3 a 2,6‰.

**CO-B2 (campioni OB10-312 e OB9-290):** polline scarso (4,5 granuli/g) e presente solo nel campione OB10-312. Il gruppo delle latifoglie termofile è quello più rappresentato nell'assemblaggio pollinico. Le erbe cosmopolite e gli elementi mediterranei (*Olea* e *Quercus ilex*) sono presenti, ciascuno, con valori intorno al 15%. Segue il gruppo di *Pinus*, al 10%, in leggero aumento rispetto al campione sottostante OB12-355. Le piante acquatiche sono inferiori al 5% mentre completamente assenti sono gli elementi montani esigenti e *Cedrus*.

I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  sono analoghi a quelli dell'intervallo precedente (CO-B1). I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  variano invece tra 3,9 e 3,2‰.

**CO-B3 (campioni OB8-269, OB7-249 e OB6-226):** persiste, come anche nei livelli successivi, la dominanza delle arboree sulle erbacee. Sono molto diffuse le latifoglie di foresta temperata (35-40%) e le erbe (ca 35%). Dal campione OB8-269 a OB7-249 si osserva un aumento di circa 2-3 unità percentuali sia di *Pinus* che degli elementi mediterranei (*Olea*). Anche gli elementi montani esigenti ed i taxa steppici aumentano superando l'1% da OB8-269 a OB7-249. Costanti le piante acquatiche (1-2%) ed assente *Cedrus*. Il campione OB6-226 è virtualmente sterile in palinomorfi; si hanno comunque, basse concentrazioni polliniche anche per i campioni OB8-269 e OB7-249 (rispettivamente 17 e 10 granuli/g).

Valori piuttosto costanti sia per il  $\delta^{18}\text{O}$  che per il  $\delta^{13}\text{C}$  nei campioni OB8-269 e OB7-249, il primo intorno a -7‰ il secondo intorno a 3,3‰. Nel campione OB6-226 si osserva invece un picco verso valori più negativi del  $\delta^{18}\text{O}$  (ca -8,8‰) ed un picco verso valori maggiori del  $\delta^{13}\text{C}$  (3,9‰).



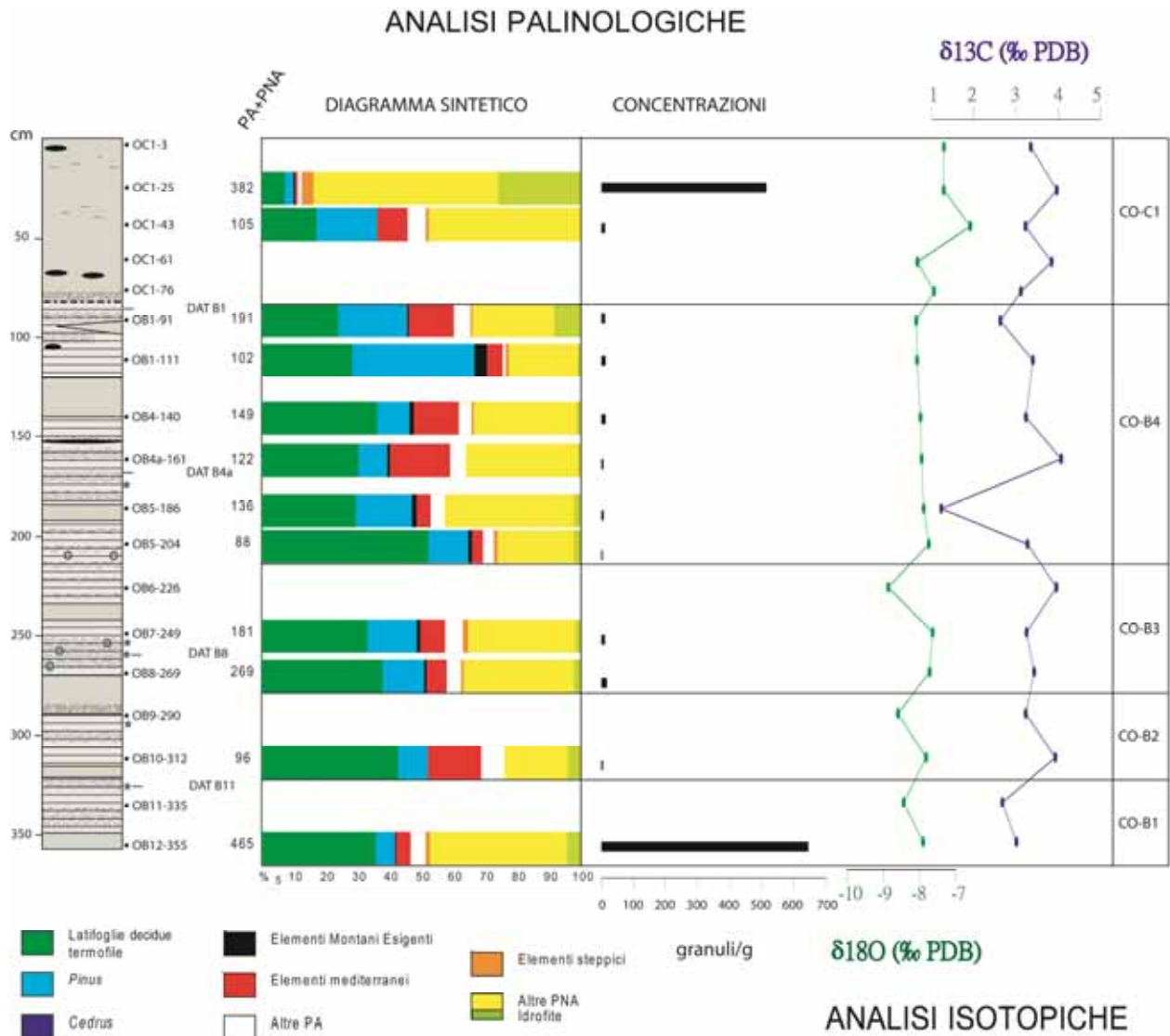


Fig. 4.25 - Cava Oliviera, carota 3: diagramma palinologico sintetico, concentrazioni polliniche e curve isotopiche.

**CO-B4 (campioni OB5-204, OB5-186, OB4a-161, OB4-140, OB1-111 e OB1-91):** le piante arboree sono sempre maggiori del 55%. Il gruppo delle latifoglie decidue di foresta temperata (> del 25%) raggiunge le percentuali più alte (ca 55%) nel campione OB5-204. Segue poi il gruppo con *Pinus*, variabile tra circa il 10 ed il 40% (picco in OB1-111). Le essenze mediterranee, più scarse nei campioni OB5-204, OB5-186 e OB1-111 (ca 5%), sono presenti con valori compresi tra il 15 ed il 20% in tutti gli altri campioni dell'intervallo (*Olea* sempre presente, *Quercus ilex* sporadico). Gli elementi montani esigenti, finora presenti in bassissime percentuali, aumentano nel campione OB1-111 dove raggiungono quasi il 5%, per la presenza di *Picea*, *Betula* e *Fagus*. Tra le erbacee il gruppo delle erbe cosmopolite è quello più rappresentato arrivando fino a ca il 40% in OB5-186. Irrilevante la presenza dei taxa steppici, mentre le idrofite, sempre presenti, sono consistenti nel

campione OB1-91 (ca 8%, *Sparganium*). Le concentrazioni sono in tutto l'intervallo variabili tra 4 e 12 granuli/g.

La caratteristica prevalente di questo intervallo è la costanza dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  intorno a -7,9‰. Il  $\delta^{13}\text{C}$ , sebbene tra 2,6 e 3,2‰, registra valori minori (1,2‰) in OB5-186 e maggiori (4‰) in OB4a-161, raggiungendo in questo livello il valore più alto di tutta la carota.

**CO-C1 (campioni OC1-76, OC1-61, OC1-43 e OC1-25 e OC1-3):** intervallo appartenente all'evento deposizionale de3 (Brogi *et al.*, 2010a; Figg. 4.6 e 4.15), separato dai livelli sottostanti della carota da una discontinuità. Il record palinologico, disponibile solo per i campioni OC1-43 e OC1-25, registra un dato vegetazionale differente rispetto a quello prima descritto per gli intervalli CO-B1/B4. Dal campione OC1-43 a OC1-25 si osserva infatti la forte diminuzione delle arboree a vantaggio delle erbe. Sebbene nel campione OC1-43 il gruppo delle erbe sia ancora quello più rappresentato (quasi al 50%), qui le arboree come latifoglie termofile (> del 15%), *Pinus* (ca 20%) e le essenze mediterranee (ca 8%), sono molto diffuse. Passando al campione OC1-25 si osserva un forte aumento delle erbe (Asteraceae Cichorioideae, Asteraceae Asteroideae e Poaceae, quest'ultime già presenti in alte percentuali dal campione OC1-43) e di piante acquatiche (25,5% di Cyperaceae). Aumentano anche i taxa steppici (> del 4%). Tra le arboree il gruppo più rappresentato è quello delle latifoglie decidue termofile (> del 5%) mentre veramente scarsa è la rappresentazione di *Pinus*, elementi montani esigenti ed essenze mediterranee (< all'1%, percentuale di *Olea* più bassa di tutta la carota). Le concentrazioni polliniche aumentano all'aumentare percentuale delle erbe, passando da 11 granuli/g in OC1-43 a ca 510 granuli/g in OC1-25.

Il record isotopico è piuttosto fluttuante in tutto l'intervallo, con i due segnali, dell'ossigeno e del carbonio, inversamente correlati. Il  $\delta^{18}\text{O}$  varia infatti tra -6,6 e -8‰ mentre il  $\delta^{13}\text{C}$ , in un intervallo di valori più ristretto, passa da 3,1 a 3,9‰.

#### **Carota 4 (Fig. 4.26)**

**CO-C2 (campioni OC12-394 e OC11-378):** riprende la documentazione di de3 (Brogi *et al.*, 2010a) (Fig. 4.15). Dominano le erbacee sulle arboree: in accordo con il dato osservato in CO-C1 ed in contrasto con l'abbondanza delle arboree descritta invece negli intervalli CO-B1/B4 (Fig. 4.25). In particolare, dal campione OC12-394 a OC11-378 aumentano le erbe cosmopolite e gli elementi montani esigenti (4% di *Abies* in OC11-378). Al contrario diminuiscono sia le latifoglie decidue di foresta temperata (dal 10 al 5%) che le idrofite (dal 15 al 5% ca). Praticamente costanti *Pinus* (ca 5%), i taxa mediterranei (<

dell'1%) e steppici (ca 5%). Il record ha inizio con concentrazioni polliniche relativamente elevate pari a 600 granuli/g in OC12-394 per diminuire, nel campione soprastante, fino a circa 235 granuli/g.

I valori isotopici del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$ , rispettivamente pari a 3,1‰ e -8,2‰ in OC12-394, aumentano nel campione OC11-378 (3,5‰ e -7,4‰).

**CO-C3 (campioni OC10-358 e OC10-338):** dominanza delle erbe cosmopolite. Tutti gli altri gruppi (latifoglie temperate inclusi i taxa mediterranei, elementi montani esigenti, taxa steppici, idrofite), in diminuzione rispetto a CO-C2, sono presenti in percentuali molto basse (1-5%). Il principale cambiamento floristico registrato è rappresentato dall'aumento consistente di Asteraceae Cichorioideae che passano dal 24 al 53% e la diminuzione delle Poaceae dal 58 al 25% (campione OC10-338). Le concentrazioni polliniche si attestano intorno ai 560-570 granuli/g.

I valori isotopici sono analoghi a quelli misurati per l'intervallo CO-C2.

**CO-C4 (campioni OC10-318, OC9-297 e OC9-278):** persiste la dominanza delle erbacee sulle arboree; si osserva tuttavia, nei tre campioni, la presenza di diversi picchi. In OC10-318 aumenta infatti la percentuale dei taxa steppici, qui rappresentati solo da *Artemisia* (20%). Segue, nel campione soprastante OC9-297, il picco delle latifoglie di foresta temperata (20% circa). Contemporaneamente aumentano le idrofite (> del 10%); diminuisce invece, rispetto al campione precedente OC10-318, *Artemisia* (5%) e di poco variano le erbe (diminuzione inferiore al 5%). Nel campione più alto OC9-278, infine, diminuiscono drasticamente latifoglie termofile ed idrofite e si osserva uno dei picchi più marcati, in tutta la carota, delle erbe (intorno al 95%). In tutto l'intervallo, in accordo con quanto osservato in CO-C3, è limitata la presenza di *Pinus*, elementi montani esigenti e taxa mediterranei (ciascuno dei quali è inferiore al 5%). È infine riconoscibile un trend di aumento delle concentrazioni polliniche da 285, 385 a 700 granuli/g (rispettivamente in OC10-318, OC9-297 e OC9-278).

Nell'intervallo, passando dal campione OC10-318 a OC9-278, si osserva un lieve aumento dei valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (da 3,4 a 3,6‰) ed una diminuzione più marcata del  $\delta^{18}\text{O}$  (da -8 a -8,9‰).

**CO-C5 (campioni OC8-259, OC8-238 e OC7-216):** sebbene le erbe continuino a dominare l'assemblaggio pollinico, l'intervallo è caratterizzato dal picco di piante acquatiche (OC8-259 e OC8-238) che raggiungono qui, anche superandolo, il 20% (Cyperaceae, questi sono i valori più alti di tutta la successione). Nel campione OC8-238 si osserva anche l'aumento delle latifoglie decidue di foresta temperata, che superano il 10%, diminuendo poi, nuovamente, nel campione soprastante OC7-216, dove si osserva invece un picco delle

erbe cosmopolite (ca 90%). Praticamente costante la presenza di *Pinus* e taxa steppici (entrambi inferiori al 5%). Persiste l'irrelevanza degli elementi montani esigenti e dei taxa mediterranei. Le concentrazioni polliniche variano tra 200 e 600 granuli/g.

I valori del  $\delta^{18}\text{O}$ , intorno a -8,6‰, aumentano nel campione OC8-238 (-8‰); i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono invece piuttosto costanti intorno a valori di 3,5/3,6‰.

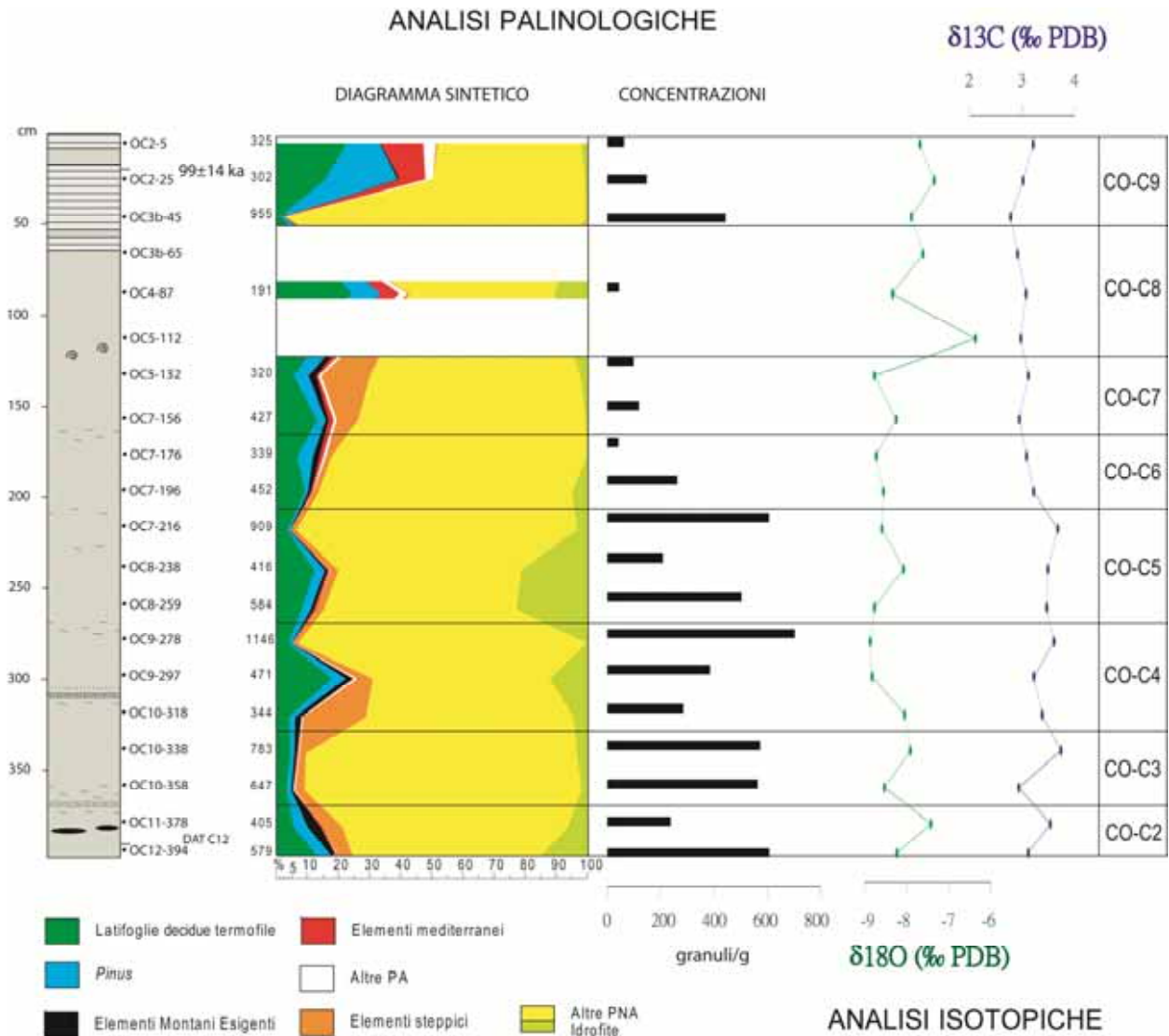


Fig. 4.26 - Cava Oliviera, carota 4: diagramma palinologico sintetico, concentrazioni polliniche e curve isotopiche.

**CO-C6 (campioni OC7-196 e OC7-176):** da OC7-196 a OC7-176 si osserva, in una vegetazione dominata dalle erbe cosmopolite (ca 90%), una diminuzione (minore del 5%) delle latifoglie di foresta temperata, un aumento di *Pinus* (fino a circa il 5%) ed una riduzione delle idrofite (5% di *Cyperaceae* in OC7-196), che praticamente scompaiono nel campione OC7-176. Trascurabili e costanti gli altri gruppi vegetazionali con percentuali intorno all'1-2%. Le concentrazioni dei due campioni sono estremamente diverse (260

granuli/g in OC7-196 e 40 granuli/g in OC7-176), mentre piuttosto costante è il dato isotopico ( $\delta^{18}\text{O}$  intorno a  $-8,6\text{‰}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  pari a  $3,1\text{‰}$ ).

**CO-C7 (campioni OC7-156 e OC5-132):** le erbe cosmopolite, in diminuzione dal campione OC7-156 a OC5-132, dominano l'assemblaggio pollinico (ca 65%-70%). Passando al campione OC5-132 si osserva un marcato aumento dei taxa steppici (*Artemisia*, 15,6%) ed un declino delle latifoglie di foresta temperata (*Quercus deciduo* da circa il 10 al 2%). Non si osservano significative variazioni di *Pinus* (3-5%), elementi montani esigenti (*Abies* e *Fagus*, 1-2%), taxa mediterranei (2-1%) ed idrofite (1-2%). Le concentrazioni polliniche sono intorno a 100-120 granuli/g.

Si osserva una variazione marcata del  $\delta^{18}\text{O}$  da valori pari a  $-8,2\text{‰}$  in OC7-156 a valori pari a  $-8,7\text{‰}$  in OC5-132. Il dato isotopico del  $\delta^{13}\text{C}$  è invece sempre piuttosto omogeneo con valori simili all'intervallo CO-C6 (3‰).

**CO-C8 (campioni OC5-112, OC4-87 e OC3b-65):** l'unico campione palinologico fertile (OC4-87, 45 granuli/g) risulta caratterizzato da una significativa rappresentazione delle latifoglie decidue di foresta temperata (*Quercus deciduo*): queste raggiungono qui le percentuali più elevate di tutta la carota (ca 25%). Le erbe cosmopolite, seppur in percentuali inferiori rispetto a tutti i campioni sottostanti (CO-C1/C7), rimangono comunque il gruppo più rappresentato (45%). Si osserva un picco anche delle idrofite, 10%. In lieve aumento anche *Pinus* (10%) ed i taxa mediterranei (5%). Drastica riduzione dei taxa steppici (con *Artemisia* che è qui sporadica) rispetto al livello sottostante OC5-132 (CO-C7). Assenti tutti gli elementi montani esigenti (*Abies*, *Picea*, *Betula* e *Fagus*).

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono piuttosto costanti (3‰); il record del  $\delta^{18}\text{O}$  è invece variabile tra  $-6,3\text{‰}$  (OC5-112) e  $-8,3\text{‰}$  (OC4-87). È in questo intervallo che si registra la variazione maggiore del  $\delta^{18}\text{O}$  che raggiunge nel campione OC5-112, sterile in palinomorfi, il valore meno negativo di tutta la carota.

**CO-C9 (campioni OC3b-45, OC2-25 e OC2-5):** l'intervallo, con un livello datato (DAT C2) che ha restituito un'età pari a  $99\pm 14$  ka, si apre con un primo picco di erbacee (OC3b-45, Apiaceae e Fabaceae rispettivamente pari al 70% ed al 20%). In questo campione è praticamente irrilevante la presenza degli altri gruppi vegetazionali. Passando ai campioni soprastanti OC2-25 e OC2-5 si osserva un incremento delle piante arboree che raggiungono in questi due campioni i valori più alti di tutta la sequenza (ca 50%). Pur rimanendo il gruppo delle piante non arboree quello con percentuali più alte (ca 50%), si osserva l'aumento di *Pinus* in OC2-25 (22,5%) e delle latifoglie di foresta temperata, incluse le essenze mediterranee, che in OC2-5 raggiungono, rispettivamente, valori pari al 20% ca e maggiori del 10%. Praticamente irrilevante la presenza di elementi montani

esigenti (*Picea* e *Betula*), taxa steppici (*Artemisia*) e di idrofite (*Sparganium*). Si osserva la diminuzione delle concentrazioni polliniche contemporaneamente all'aumento percentuale delle piante arboree: 445, 150 e 65 granuli/g rispettivamente in OC3b-45, OC2-25 e OC2-5.

Variabile tra -7,3 e -7,9‰ il valore del  $\delta^{18}\text{O}$ ; in costante aumento invece il  $\delta^{13}\text{C}$ , da 2,7‰ in OC3b-45 a 3,2‰ in OC2-5.

#### **Carota 5 (Fig. 4.27)**

**CO-C10 (campioni OC26-503, OC24-469, OC23-440 e OC22-415):** continua la documentazione dell'evento deposizionale de3 (Figg. 4.6 e 4.8). L'intervallo si apre con il campione OC26-503 che, rispetto all'intervallo CO-C9, registra percentuali maggiori di latifoglie decidue termofile (*Quercus deciduo*). Nel complesso l'intervallo è comunque rappresentato da un progressivo aumento dei taxa non arborei che raggiungono il 65% circa in OC23-440 e OC22-415 (es. Asteraceae Asteroideae, *Plantago* e solo nel campione OC22-415 anche il 5% di idrofite). Dal campione OC26-503 a OC22-415 si osserva infatti una progressiva diminuzione delle latifoglie decidue di foresta temperata ed un aumento, tra i taxa mediterranei, di *Olea* (*Quercus ilex* è documentato solo nel campione OC26-503). Le percentuali del pino rimangono piuttosto costanti e basse per tutto l'intervallo (ca 3-4%) mentre *Cedrus* viene ritrovato solo nel campione OC26-503. In questo intervallo non si ha documentazione né di elementi montani esigenti (solo un granulo di *Betula* nel campione OC22-415) né di taxa steppici. Nell'intervallo si osserva un aumento delle concentrazioni polliniche da 10 a 60 granuli/g.

Il dato isotopico mostra valori piuttosto variabili per il  $\delta^{18}\text{O}$  tra -8,5 e -6,6‰. In diminuzione il  $\delta^{13}\text{C}$  da 3,2‰ in OC26-503 a -2,3‰ in OC22-415.

**CO-C11 (campioni OC21-385, OC20-357, OC19-328, OC19-302, OC18-273 e OC18-243):** lungo intervallo di campioni praticamente sterili in palinomorfi. I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  appaiono positivamente correlati: in un trend di diminuzione da OC21-385 a OC18-243 (rispettivamente da 3‰ a 1,8‰ e da -6,6‰ a -8,4‰), mostrano un picco verso valori maggiori in OC18-273 (3,16‰ il primo e -6,9‰ il secondo).

**CO-C12 (campioni OC18-213, OC17-183, OC16-153):** in tutto l'intervallo si osserva una buona rappresentazione delle latifoglie di foresta temperata (ca 30%, es. *Quercus deciduo*) e di erbe cosmopolite (ca 50%). Più nel dettaglio si osserva un picco del primo gruppo, associato ad una diminuzione delle erbe, nel campione OC17-183. Nello stesso campione si osserva anche un aumento di altri gruppi arborei come quello degli elementi mediterranei (ca 10%) e di *Pinus* (7,5%). Anche qui, come nell'intervallo CO-C10 non si ha

praticamente documentazione degli elementi montani esigenti (granulo di *Betula* in OC18-213), di *Cedrus* (un granulo in OC16-153) e degli elementi steppici; *Artemisia* è infatti presente in bassissime percentuali in OC18-213 e OC16-153. Da segnalare la presenza consistente di idrofite nel campione OC16-153, che con valori intorno al 10% raggiungono qui la percentuale più alta di tutta la carota. Le concentrazioni polliniche, decisamente basse, variano tra 5 e 10 granuli/g.

Il  $\delta^{18}\text{O}$ , con valori intorno a -6,5‰ in OC18-213 e OC16-153, tende verso valori più negativi in OC17-183 (-8,5‰). I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono invece piuttosto costanti (1,5-2‰).

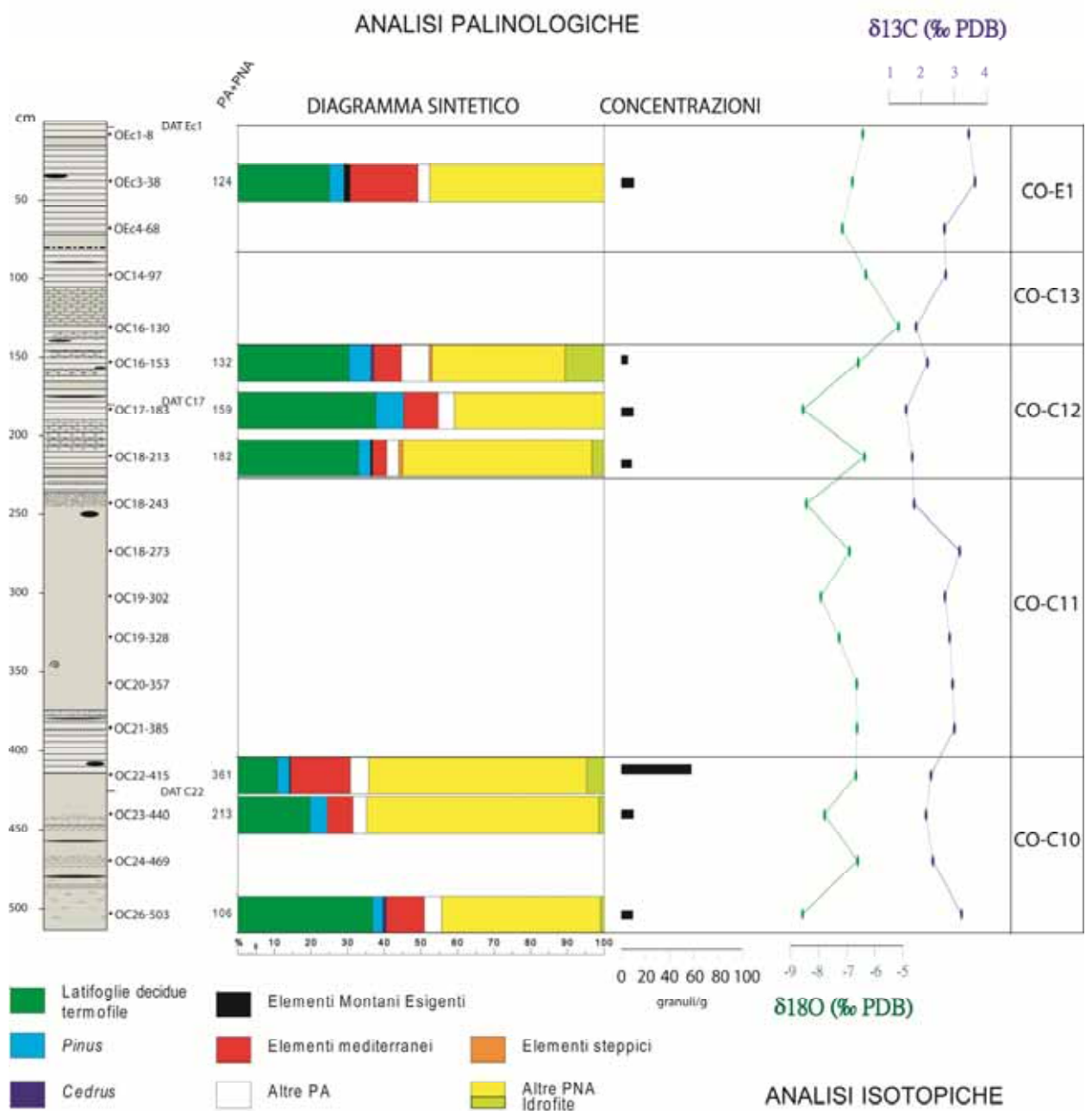


Fig. 4.27 - Cava Oliviera, carota 5: diagramma palinologico sintetico, concentrazioni polliniche e curve isotopiche.

**CO-C13 (campioni OC16-130 e OC14-97):** intervallo virtualmente sterile in palinomorfi. I valori isotopici del carbonio e dell'ossigeno sono inversamente correlati; si osserva infatti una diminuzione dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  (-5‰/-6,3‰) ed un aumento del  $\delta^{13}\text{C}$  (1,8‰/2,7‰).

**CO-E1 (campioni OEc4-68, OEc3-38 e OEc1-8):** intervallo appartenente all'episodio deposizionale de5 (Brogi *et al.*, 2010a; Figg. 4.6 e 4.15) separato dai livelli sottostanti da una discontinuità. L'unico campione palinologico disponibile (OEc3-38; concentrazione pari a 10 granuli/g) è rappresentato dal 50% da piante arboree e dal 50% da piante erbacee. Le erbe cosmopolite sono il gruppo prevalente. Segue poi il gruppo delle latifoglie di foresta temperata (praticamente solo rappresentate da *Quercus deciduo*, ca 25%) e quello degli elementi mediterranei (*Olea* e *Quercus ilex*, ca 20%). Scarsa è la presenza di *Pinus* e di elementi montani esigenti (sporadici granuli di *Betula* e *Fagus*); assenti gli elementi steppici.

Aumentano sia i valori isotopici dell'ossigeno che quelli del carbonio: rispettivamente, da OEc4-68 a OEc1-8, da -7,1 a -6,4‰ e da 2,7 a 3,4‰.

#### Carota 6 (Fig. 4.28)

Carota prelevata all'interno della successione associata all'evento deposizionale de6 di Brogi *et al.* (2010a) (Fig. 4.6). Le analisi palinologiche mostrano in entrambi i due campioni fertili in polline (OE2e-50 a OE2b-27) la progressiva dominanza delle piante arboree.

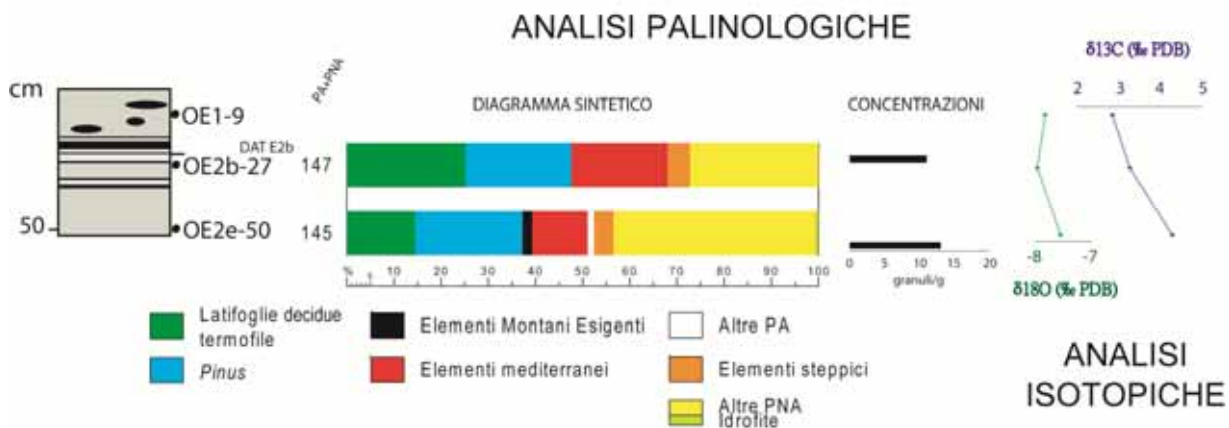


Fig. 4.28 - Cava Oliviera, carota 6: diagramma palinologico sintetico, concentrazioni polliniche e curve isotopiche.

La vegetazione è infatti dominata da *Pinus* (> del 20%), latifoglie decidue termofile (es. *Quercus deciduo*, 15-25%) ed essenze mediterranee (*Olea*, *Quercus ilex*, *Pistacia*; 15% circa). Tra le erbacee consistente è il gruppo delle erbe cosmopolite (25-30%); sono poi presenti anche elementi steppici (ca 5%) come *Artemisia* ed *Ephedra* (quest'ultima solo nel campione OE2e-50). Nel campione OE2e-50, seppur in bassa percentuale, sono



presenti anche elementi montani esigenti (*Fagus* e *Picea*). Irrilevante la presenza di piante acquatiche ed assente *Cedrus*. Le concentrazioni polliniche sono basse e pari a circa 10-13 granuli/g.

Il dato isotopico mostra, dal campione OE2e-50 a OE1-9, una diminuzione dei valori sia del  $\delta^{13}\text{C}$  che del  $\delta^{18}\text{O}$  (da 4,29 a 2,84‰ e da -7,55 a -7,83‰).

#### 4.2.6 Discussione e conclusioni

Le analisi palinologiche ed isotopiche, incluse le datazioni radiometriche, effettuate a Cava Oliviera hanno permesso di contribuire alla definizione dell'ambiente e del clima in cui i travertini si sono formati. In particolare le analisi palinologiche sono risultate indispensabili per l'individuazione di diversi eventi vegetazionali e climatici. Le datazioni, sia quelle pregresse (Brogi *et al.*, 2010a) incluse quelle mai pubblicate (Brogi e Capezzuoli, com. personale; Fig. 4.29), che quelle da noi effettuate sui livelli selezionati delle carote prelevate (Tab. 4.1), hanno consentito di effettuare nuove ipotesi cronologiche sulla successione carbonatica di Cava Oliviera, precedentemente collocata tra 157 ka e 43 ka (Successione A e parte Successione B; Fig. 4.7; Brogi *et al.*, 2010a).

In particolare i risultati delle nuove datazioni (DAT A67 e DAT A14; Tab. 4.1), unitamente alla datazione nota in bibliografia, CO1 in Brogi *et al.* (2010a) (Figg. 4.7 e 4.29), suggeriscono che la Successione A (carota 1 e 2) possa essere collocata all'interno dell'intervallo temporale compreso tra 90 e 134 ka, il cui limite massimo 134 ka è ricavato dalla datazione DAT A67 (112±22 ka) mentre il limite minimo di 90 ka dalle datazioni DAT A14 e CO1 (rispettivamente 109-18 e 98-9 ka) (Fig. 4.29). Tale intervallo include nella stratigrafia isotopica gli stadi isotopici 5e, 5d e 5c (Fig. 2.2) mentre in quella continentale, l'interglaciale Eemiano, lo stadiale Melisey I e l'interstadiale St Germain I (Fig. 2.2; Cap. 2).

L'analisi del record pollinico delle carote 1 e 2 aiuta, attraverso la definizione delle principali caratteristiche floristico-vegetazionali e climatiche, a precisare l'intervallo cronologico. In entrambe le carote (Fig. 4.30A) si osserva infatti una buona dominanza delle piante arboree, in particolare di latifoglie termofile come *Quercus* deciduo, *Ulmus*, in alcuni livelli anche di *Fraxinus*, *Carpinus* incluse essenze mediterranee (*Olea*, più rappresentato nella carota 2). L'espansione delle Pinacee alla base della carota 1 (Fig. 4.30A) è stata associata a fenomeni di distorsione tafonomica che avrebbero determinato l'evidente sovra-rappresentazione di questo taxon, mascherando il record pollinico complessivo che non può quindi essere utilizzato per interpretazioni climatiche.



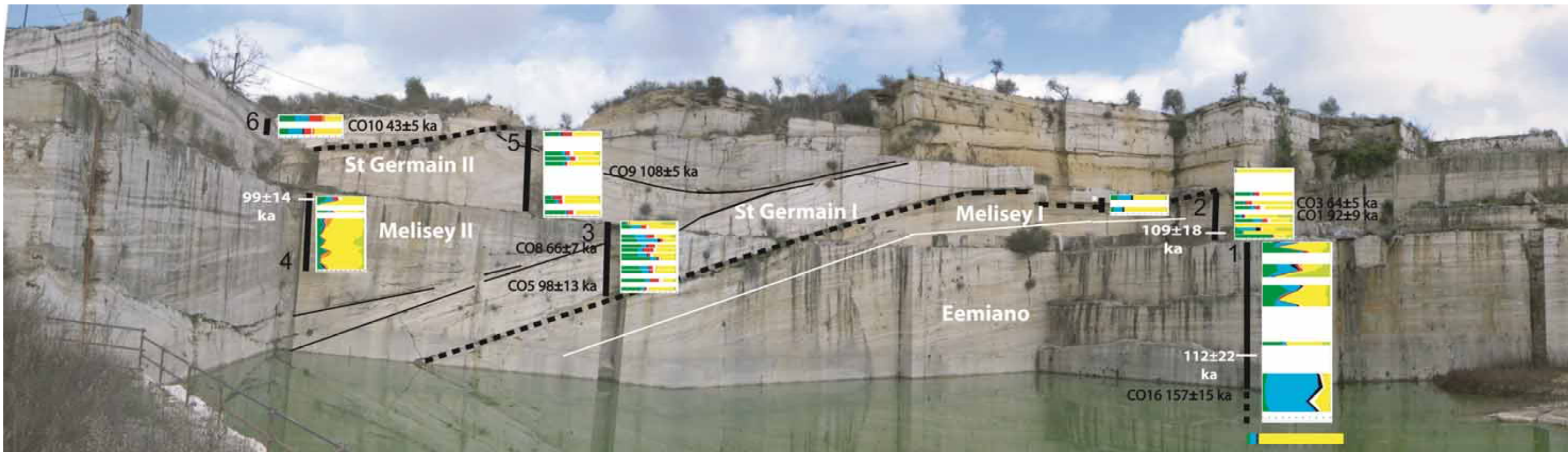


Fig. 4.29 - Cava Oliviera: sintesi delle analisi palinologiche (esprese in diagrammi sintetici) e delle datazioni (in nero le datazioni pregresse, in parte da Brogi et al., 2010a; in bianco da Sierralta).

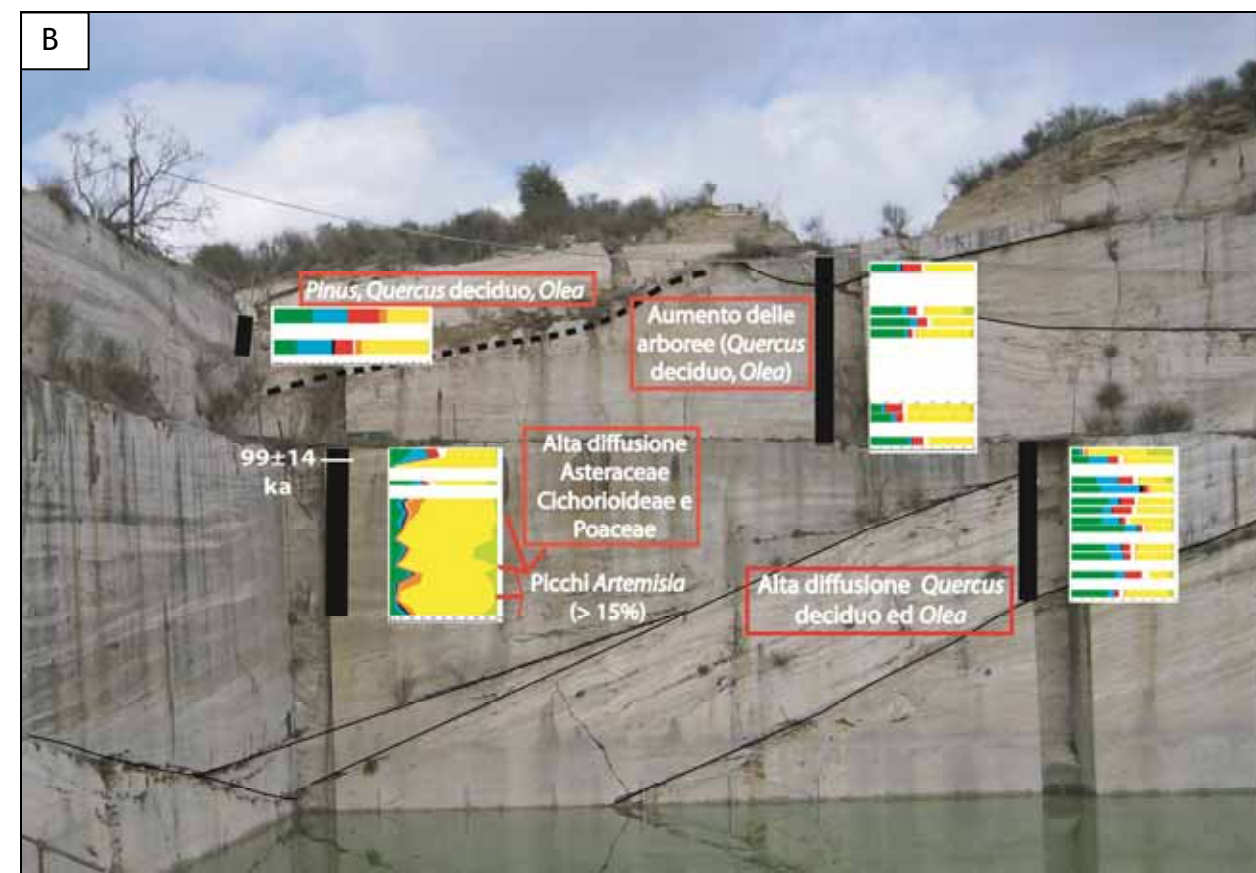
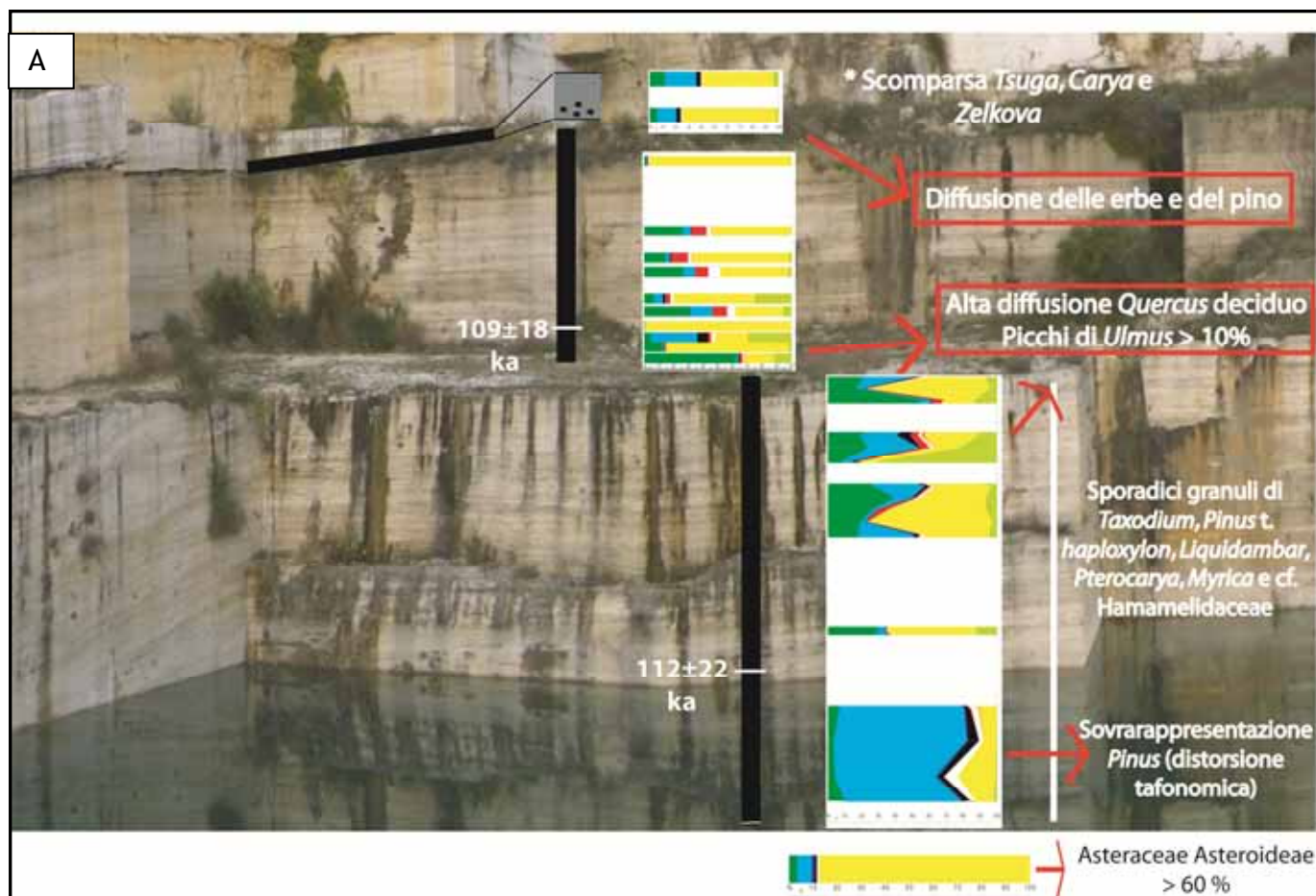


Fig. 4.30 - Cava Oliviera: dettaglio relativo alla Successione A (A) ed alla Successione B (B).



Il record pollinico sopra sintetizzato, confrontato con quello relativo alle successioni continentali di Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988) e Monticchio (Allen & Huntley, 2009), suggerisce l'attribuzione dell'intervallo in esame all'interglaciale Eemiano, caratterizzato appunto dallo sviluppo delle specie di foresta temperata (Par. 2.3). Tale attribuzione sembra avvalorata dal ritrovamento nei livelli di Cava Oliviera, seppur in basse percentuali, di *Zelkova*. *Zelkova* è infatti un genere appartenente alla famiglia delle Ulmaceae che caratterizza l'Eemiano a Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988). A Cava Oliviera è inoltre presente *Pistacia*; quest'ultima è ritrovata a Monticchio, sempre durante l'Eemiano (Allen & Huntley, 2009). Sulla base di queste evidenze vegetazionali viene quindi ipotizzato un intervallo di formazione del travertino della Successione A compreso tra il MIS 5e e parte del MIS 5d (Fig. 4.29).

La datazione CO16 ( $157 \pm 15$  ka; Brogi *et al.*, 2010a), sebbene discutibile rispetto all'ipotesi fatta, risulta possibile mentre la datazione CO3 ( $64 \pm 5$  ka; Brogi *et al.*, 2010a) sembra decisamente incompatibile (Figg. 4.7 e 4.29).

Sempre sulla base della ricostruzione stratigrafica ora proposta, taxa quali *Taxodium*, *Myrica*, *Liquidambar*, *Pinus t. haploxyton*, *Pterocarya*, *Carya*, cf. Hamamelidaceae e *Tsuga*, ritrovati sporadicamente nelle argille basali e nella carota 1, sono interpretabili come rimaneggiati molto probabilmente dalle sottostanti formazioni plioceniche. Tali taxa scompaiono infatti progressivamente dai record italiani nel corso del Pleistocene inferiore e medio (Bertini, 2010). Gli ultimi importanti ritrovamenti di *Tsuga*, conifera ora estinta in tutta Europa, sono al passaggio tra Pleistocene inferiore e medio (per esempio ca 800 ka anni fa nel bacino di Colfiorito; Bertini, 2010). *Carya*, attualmente presente nel Nord America ed in Cina, è documentata in Italia solo fino a circa 500 ka fa (Vallo di Diano, Italia meridionale; Russo Ermolli & Cheddadi, 1997). L'ultimo ritrovamento di *Pterocarya*, infine, a Valle di Castiglione, è stato registrato nella fase forestata Roma II (Follieri *et al.*, 1988) ed è quindi pre-Eemiano (Par. 2.3).

Le argille che separano le successioni travertinosi A e B, compreso il campione al tetto della carota 2 (CO-A13, Figg. 4.23 e 4.24), mostrano la netta predominanza di specie erbacee come Asteraceae Cichorioideae mentre, tra le subordinate arboree, prevale *Pinus*. Non esistono datazioni dirette su tali livelli terrigeni, tuttavia, sulla base dell'ipotesi prima fatta, ed in base al contenuto pollinico, sembra possibile una loro correlazione all'episodio freddo Melisey I e quindi al MIS 5d (Fig. 2.2). Tale intervallo, che segna l'inizio del Weichseliano, non è ben documentato a Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988), mentre a Monticchio è caratterizzato dall'incremento di erbacee (inclusa *Artemisia*) e *Pinus*. Secondo tale ipotesi la deposizione di travertino a Cava Oliviera si

sarebbe quindi interrotta tra circa 109-105 ka, come testimoniato dalla discontinuità osservata in affioramento, in coincidenza di questa fase fredda; tale interpretazione contrasta con quella di Brogi *et al.* (2010a) che collocavano invece la discontinuità tra circa 60 e 40 ka (Fig. 4.7).

La Successione B (Fig. 4.30B), collocata da Brogi *et al.* (2010a) tra circa 40 e 20 ka (Fig. 4.7), viene notevolmente “invecchiata” sulla base della nuova datazione, che suggerisce un’età di  $99\pm 14$  ka (DAT C2, Tab. 4.1, Fig. 4.29), ma anche delle evidenze floristico-vegetazionali. L’inizio della deposizione è documentato dalla carota 3 (Figg. 4.25 e 4.30B), in cui si osserva una prevalenza di arboree come latifoglie decidue termofile (*Quercus deciduo*, *Carpinus*) ed essenze mediterranee (*Olea*, *Quercus ilex*) (CO-B1/B4 - Figg. 4.25 e 4.30A). Plausibile sembra quindi l’attribuzione di questo intervallo alla fase interstadiale, indicativamente coincidente con il MIS 5b, chiamata, su base vegetazionale, St Germain I (Figg. 2.2 e 4.29) e collocata tra circa 105 e 95 ka. A Valle di Castiglione, in tale intervallo, sono diffusi taxa come *Quercus deciduo*, *Fagus*, *Ulmus*, *Carpinus*, *Quercus ilex* e *Zelkova*. A Lagaccione (Magri, 1999) le querce decidue, seppur presenti, sono invece subordinate a *Fagus* ed *Abies*. La fase forestata differirebbe quindi a Rapolano per la sotto-rappresentazione di *Fagus* e *Abies*, per la significativa presenza di *Olea* e per l’assenza di *Zelkova* (presente anche a Lagaccione), il cui ultimo ritrovamento a Cava Oliviera è nelle argille che dividono le successioni A e B (Fig. 4.30A). La datazione CO5 a  $98\pm 13$  ka (Brogi & Capezzuoli, com. personale) potrebbe essere in accordo con tale ipotesi mentre risulterebbe fuori serie la datazione CO8, pari a  $66\pm 8$  ka (Fig. 4.29).

La carota 4, dalla quale proviene la datazione C2 ( $99\pm 14$  ka, Fig. 4.29), mostra un record vegetazionale molto diverso da quello della carota precedente, caratterizzato da più elevate concentrazioni polliniche (Fig. 4.26), dalla dominanza di erbacee come Poaceae ed Asteraceae Cichorioideae (Fig. 4.29), ed anche da picchi considerevoli di *Artemisia* (CO-C4 e CO-C7, Fig. 4.26). È ipotizzata una correlazione con lo stadiale Melisey II e quindi con il MIS 5b, tra 90 e 85 ka (Fig. 2.2). In questo caso, a differenza di quanto sopra descritto per l’evento attribuito allo stadiale Melisey I (MIS 5d), brevemente testimoniato nel livello argilloso che separa i travertini delle successioni A e B, non si sarebbero instaurate condizioni tali da interrompere la deposizione travertinoso che sembra essersi mantenuta anche durante l’evento di raffreddamento globale (MIS 5b).

Per la carota 5, caratterizzata da una buona presenza di arboree come *Quercus deciduo*, *Olea* e *Carpinus* (CO-C10 e CO-C12, Fig. 4.27) si ipotizza una correlazione con il St Germain II (interstadiale MIS 5a, ca 85-75 ka, Fig. 2.2). Se tale interpretazione si dimostrasse corretta, poiché a Valle di Castiglione il St Germain II è marcato dalla

presenza di latifoglie decidue termofile, inclusa *Zelkova*, e di *Abies* (Follieri *et al.*, 1988), a Rapolano si registrerebbe la scomparsa precoce di *Zelkova* (ultimo ritrovamento nel Melisey I) e la mancata rappresentazione di *Abies* durante le fasi forestate St Germain (I e II).

È tuttavia possibile discutere almeno un'ipotesi alternativa, ritenendo valida l'unica datazione disponibile per questa carota, CO9 ( $108 \pm 5$  ka, Brogi & Capezzuoli, com. personale; Fig. 4.29), che contrasta con quelle utilizzate per lo sviluppo dell'ipotesi precedente. La carota 5 potrebbe quindi essere, in alternativa a quanto sopra supposto, collocata nell'intervallo che include l'Eemiano, il Melisey I ed il St Germain I (Fig. 2.2). Il record pollinico aiuta a limitare lo stesso alla sola fase forestata St Germain I; seguendo questa ipotesi la carota 4 potrebbe essere quindi correlata con la fase stadiale Melisey I e la carota 3 rappresentare un'altra porzione, oltre alla Successione A, dell'Eemiano. Secondo questa ipotesi andrebbe tuttavia giustificata la presenza di un intervallo più freddo nel corso dell'interglaciale, come evidente dal record palinologico del livello argilloso che interrompe la deposizione carbonatica (Figg. 4.24 e 4.29).

La successione travertinosa e vegetazionale studiata all'Oliviera termina con la carota 6. Una sola datazione pregressa (CO10, Brogi *et al.*, 2010a) restituisce un'età pari a  $43 \pm 5$  ka (Fig. 4.29). Si ipotizza quindi che la deposizione di travertino si sia interrotta durante il MIS 4 (una discontinuità importante separa la carota 6 da quelle sottostanti, Fig. 4.29 e 4.30B), per iniziare nuovamente durante lo stadio isotopico 3, più caldo. Sulla base di questa ipotesi il record vegetazionale dei campioni OE2e-50 e OE2b-27 (Fig. 4.28) rappresenterebbe una delle fasi di incremento delle arboree registrate anche negli altri record vicini e coevi dell'Italia centro-meridionale durante il Weichseliano (es. Lagaccione, Valle di Castiglione, Laghi di Monticchio; Par. 2.3).

Il record isotopico raccolto a Cava Oliviera, come di seguito sintetizzato, mostra che i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  variano tra  $-10,25$  e  $-5,15\%$ , con la maggioranza di valori tra circa  $-7$  e  $-9\%$ , mentre i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  variano tra  $1,22$  e  $4,29\%$ , con la maggioranza dei valori che cadono nell'intervallo  $2,5-4\%$ . Tali valori sono in accordo con i dati isotopici di Guo *et al.* (1996), relativi ai travertini pleistocenici di Cava La Chiusa a Serre di Rapolano, variabili tra  $-6,5$  e  $-8\%$  (l'ossigeno) e tra  $3,5$  e  $9,2\%$  (il carbonio), con valori, in quest'ultimo caso, prevalentemente concentrati tra  $3,5$  e  $4,5\%$ . I valori  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  ricalcolati (Par. 4.2.4), cadono nell'intervallo compreso tra  $-9$  e  $-5,6\%$  e sono più negativi rispetto al campo tipico dei sistemi termali ( $-2/+3\%$  PDB) (Fig. 1.14). Minissale *et al.* (2002b) giustificano tali bassi valori di  $\text{CO}_2$  di origine profonda registrati a Rapolano ipotizzando "scalini"

multipli di precipitazione della calcite durante la risalita dalla zona di sorgente idrotermale profonda alla superficie (precipita la calcite più pesante e la CO<sub>2</sub> che arriva in superficie è impoverita in <sup>13</sup>C).

L'interpretazione del dato isotopico risulta molto più complessa di quella palinologica che, come già discusso, fornisce utilissime informazioni floristico-vegetazionali e climatiche da integrare e supportare con le datazioni disponibili. Osservando infatti sia la distribuzione dei singoli dati (Fig. 4.21) che le fluttuazioni delle curve isotopiche di ciascuna carota (Figg. 4.22, 4.23 e 4.25-4.28) non si riconosce una chiara ed univoca corrispondenza né con il dato deposizionale né con quello vegetazionale. Ciò risulta evidente dall'analisi e dal confronto tra i diversi dati raccolti per le due carote 3 e 4 (Figg. 4.25 e 4.26). Queste rappresentano condizioni deposizionali diverse (travertino di pendio nella prima e travertino di vasca nella seconda) ed hanno restituito record vegetazionali diversi (dominanza delle arboree temofile nella prima e dominanza delle erbacee, inclusi gli elementi steppici, nella seconda) che individuano anche fasi climatiche molto diverse (interstadiale nella prima, stadiale nella seconda) (Fig. 4.31). Il record isotopico tuttavia non mostra variazioni significative (Figg. 4.25 e 4.26) testimoniando un controllo sulla firma isotopica non tanto legato al clima e/o alle condizioni deposizionali quanto a fattori più probabilmente connessi al sistema termale.

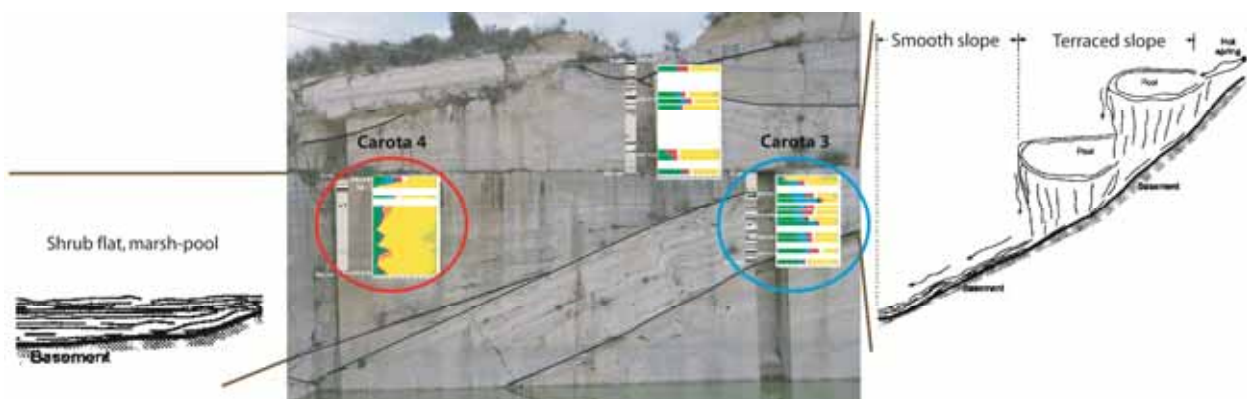


Fig. 4.31 - Ambiente deposizionale delle carote 3 e 4 (i modelli deposizionali sono secondo Özkul *et al.*, 2002).

Nella carota 3 sembra tuttavia presente una corrispondenza tra il record pollinico (CO-B1/B4) che individua una fase complessivamente stabile (interstadiale) ed il dato omogeneo del  $\delta^{18}\text{O}$  nell'intorno di -8‰ (Fig. 4.25). Al contrario, i campioni virtualmente sterili in polline, coincidono con valori più negativi del  $\delta^{18}\text{O}$ . Purtroppo tale relazione, che potrebbe essere determinata dall'ambiente deposizionale in grado di controllare l'accumulo e la conservazione del polline determinando una correlazione tra i valori



isotopici e le concentrazioni polliniche, è stata osservata solo per questa carota e non è quindi generalizzabile.

Lo stretto legame tra deposizione carbonatica e clima risulta evidente dalla sintesi floristico-vegetazionale sopra riportata. Il contributo della tettonica è analogamente importante, in generale accordo con quanto discusso da Brogi *et al.* (2010a) che individuano nella tettonica il principale forzante per la deposizione del travertino, deposizione certamente favorita durante le fasi climatiche più piovose in grado di incrementare la circolazione idrotermale. Il record della carota 4 consente di evidenziare, in particolare, come la tettonica possa favorevolmente agire, consentendo il proseguo della deposizione carbonatica anche durante fasi climaticamente sfavorevoli (stadiali) attraverso l'attivazione di condotti per la risalita dei fluidi. Il dettagliato set di datazioni radiometriche programmato ma tuttora in corso di acquisizione dovrebbe consentire, entro breve tempo, di migliorare le ipotesi cronologiche proposte, e quindi di meglio definire il ruolo del clima rispetto a quello della tettonica nonché le loro interazioni nella deposizione dei travertini.

### 4.3 Cava Le Querciolaie

Presso Cava Le Querciolaie a Serre di Rapolano (Fig. 4.2) l'attività estrattiva, ancora attiva e intensa, permette di osservare e di avere accesso a gran parte della successione travertinoso affiorante (Fig. 4.32).

Nel 2005, nell'ambito di una serie di studi isotopici portati avanti dalla sezione di Firenze CNR-Istituto di Geoscienze e Georisorse, è stata prelevata dal Dott. F. Bellucci una carota di travertino di circa 13,5 m.



Fig. 4.32 - Panoramica di Cava Le Querciolaie (Dicembre 2006); in rosso è evidenziato lo spigolo dove è stata prelevata la carota studiata.

Sempre il Dott. Bellucci, presso il Department of Earth and Environmental Science, University of Illinois a Chicago, ha studiato gli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno lungo tutta la successione ed anche tentativamente datato 9 livelli con il metodo U/Th (Bellucci, 2007; Bellucci *et al.*, 2009). Solo 3 campioni, collocati nella parte medio alta della carota, sono risultati essere idonei a tale tipo di datazione (Bellucci, com. personale) (Fig. 4.33).

#### 4.3.1 Campionamento

La carota di travertino ha una spessore di circa 13,5 m. Il suo top, indicativamente coincidente con il piano di cava più elevato, visibile nell'immagine in Figura 4.32, corrisponde con la base del livello chiamato "Testina", un travertino alterato estremamente poroso e friabile che rappresenta l'episodio deposizionale olocenico più recente, osservabile in gran parte delle aree di cava.

La carota consiste in un'alternanza tra livelli travertinosi micritici più scuri e più chiari stratificati. Diversi litotipi sono stati riconosciuti e descritti, ad eccezione dei livelli a cannuce (*Reeds*) che non sono stati individuati nella carota, secondo la classificazione proposta da Guo & Riding (1998) (Par. 1.4.1); ciò ha permesso di ipotizzare lo sviluppo di due principali ambienti deposizionali: 1. di depressione, associato ai livelli più scuri, più

ricchi in sostanza organica e 2. di pendio o terrazzato dove si osserva il prevalente sviluppo di croste cristalline.

In dettaglio la carota (Fig. 4.33), dalla base al tetto, include 11 diversi intervalli di travertino scuro (6) e chiaro (5). Nei due intervalli scuri basali, collocati rispettivamente tra 13,6-11,5 m e 9,4-7 m, è presente del travertino pedogenizzato e carsificato con evidenze di riempimenti terrigeni. I livelli a croste cristalline sono invece prevalentemente concentrati nella parte medio alta della carota, rispettivamente negli intervalli tra 5,5-2,7 m e 2,4-1,8 m.

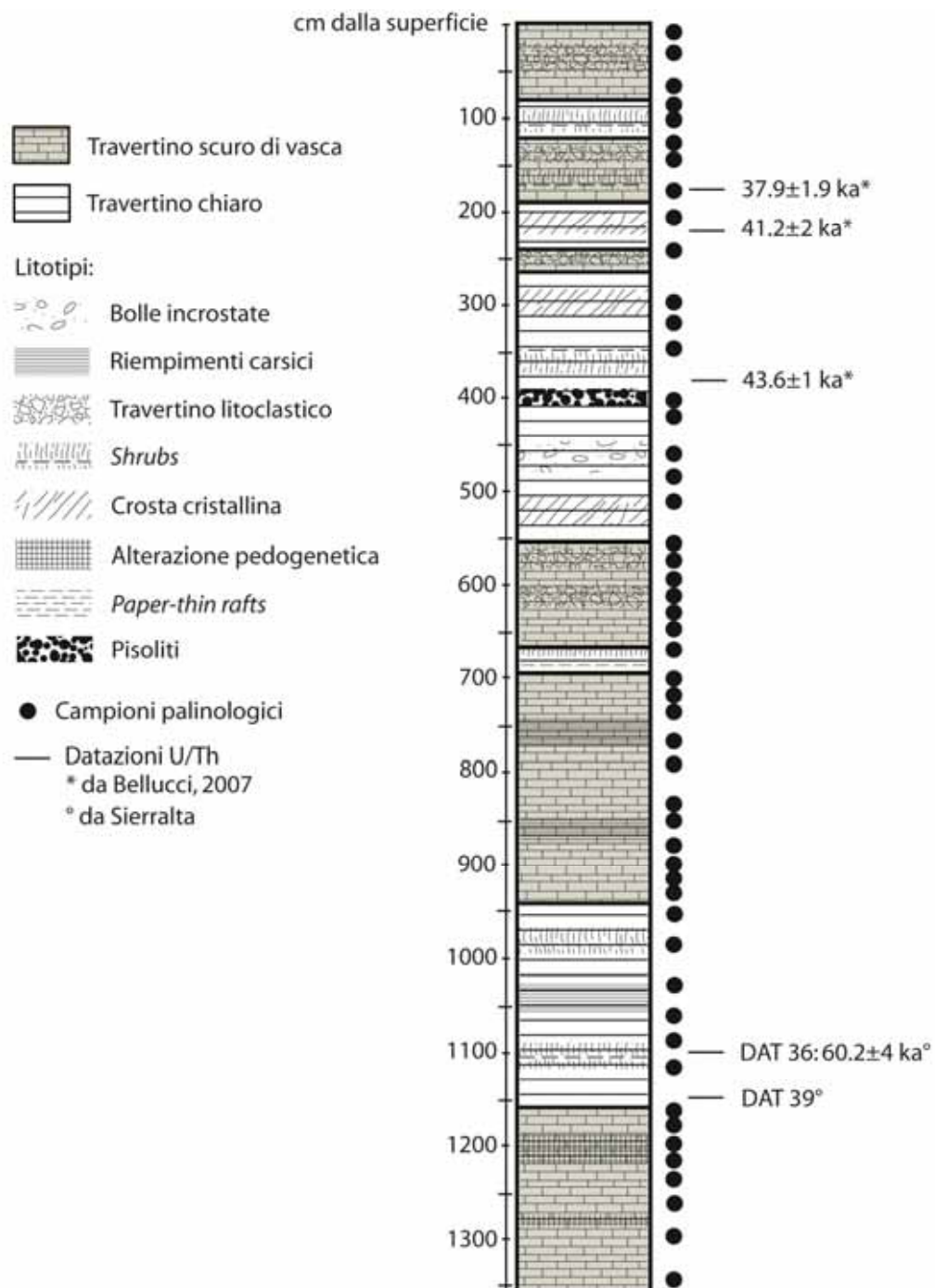


Fig. 4.33 - Carota di travertino prelevata a Cava Le Querciolaie.

La carota è stata campionata per analisi palinologiche (50) e datazioni U/Th (2).

I campioni palinologici sono stati preparati e studiati presso il laboratorio di Palinologia dell'Università di Firenze secondo la metodologia descritta nell'Allegato A1. I dati pollinici ottenuti sono stati sottoposti ad una tecnica di quantificazione climatica, per il calcolo di parametri come temperatura ed umidità (Dott.ssa S. Fauquette) (Allegato C).

### 4.3.2 Datazioni

Le nuove datazioni U/Th relative alla porzione basale della carota (campioni DAT 36 e DAT 39, Fig. 4.33), sono state eseguite presso il Leibniz Institute for Applied Geosciences di Hannover in Germania (Dott.ssa M. Sierralta). Il campione DAT 36 ha restituito un'età pari a  $60.2 \pm 4$  ka (Fig. 4.33); purtroppo il campione DAT 39 ha registrato uno *scatter* isotopico troppo ampio e non è quindi utilizzabile (Sierralta, com. personale).

### 4.3.3 Analisi palinologiche

Le analisi palinologiche hanno restituito concentrazioni polliniche generalmente basse, da 7 a 1.358 granuli/g. 17 campioni hanno tuttavia restituito un numero di granuli pollinici sufficiente da permettere analisi statistiche e rappresentazioni grafiche sintetiche e di dettaglio.

Sono stati identificati 80 differenti taxa pollinici a livello di famiglia, genere o specie. Tra questi, 32 appartengono a piante arboree (per es. *Pinus*, *Carpinus*, *Quercus*, *Ulmus*, *Tilia*) e 48 a piante non arboree come erbacee ed arbusti (per es. Poaceae, Asteraceae, Chenopodiaceae, Cyperaceae, *Hedera*). Sono anche stati riconosciuti granuli dell'infestante *Ailanthus* (inquinato recente; Kowarik & Säümel, 2007) e poi di *Pseudoschizaea* sp., Pteridophyta e Fungi.

Nelle Figure 4.34 e 4.35 sono riportati i diagrammi palinologici di dettaglio; la lista floristica si trova nell'Allegato B (Tab. B.2).

Tra le arboree è sempre presente *Pinus*, variabile tra l'1 ed il 50% (CT14a). Altri taxa arborei molto diffusi sono *Quercus* deciduo (tra 1-19% ed assente solo in CT16 e CT12), *Carpinus* (1-10%), *Olea* (0,5-10%), *Quercus ilex* (0,5-11%) e *Abies* (presente prevalentemente alla base della carota con picco > del 23% in CT3). *Cedrus*, Cupressaceae, *Ostrya*, *Alnus*, *Fagus*, *Castanea*, *Ulmus*, *Fraxinus*, *Ligustrum*, *Tilia*, *Juglans*, *Acer*, *Picea*, *Celtis*, *Zelkova*, *Betula* e *Corylus* sono invece più sporadici e non raggiungono mai, ciascuno, percentuali maggiori del 2-3%.



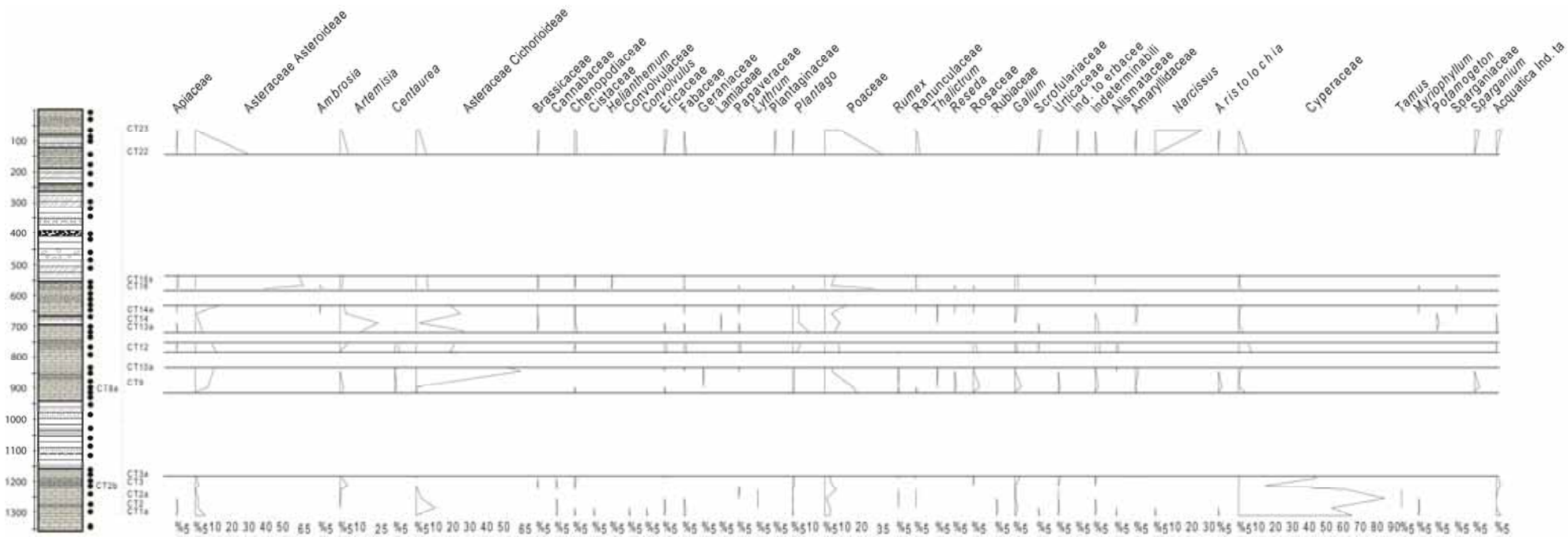


Fig. 4.35 - Diagramma palinologico di dettaglio di Cava Le Querciolaie (2/2).

Tra le piante arbustive si registra la presenza sporadica di *Pistacia*, Euphorbiaceae (inclusi i generi *Euphorbia* e *Mercurialis*), *Ilex*, *Vitis* ed *Hedera*.

Sono poi sempre presenti erbacee come Poaceae che variano tra l'1 ed il 33% (CT22). Molto diffuse anche Cyperaceae, variabili alla base della carota tra il 15 e l'85%, Asteraceae Asteroideae (1-63%) e Cichorioideae (0,5-60%). Frequenti sono *Artemisia*, che raggiunge le percentuali più alte in CT13a e CT14 (rispettivamente il 13 ed il 22%), e *Plantago* (9% in CT13a). Più sporadico e limitato infine il ritrovamento di Chenopodiaceae, *Galium*, Rosaceae, Cistaceae (ed *Helianthemum*), *Ambrosia*, *Centaurea*, Brassicaceae, Ericaceae, Geraniaceae, Lamiaceae, Fabaceae, Papaveraceae, Plantaginaceae, *Rumex*, Ranunculaceae (e *Thalictrum*), *Reseda*, Scrofulariaceae, Apiaceae, Urticaceae, Amaryllidaceae, Cannabaceae, *Tamus*, Convolvulaceae (e *Convolvulus*), *Lythrum*, Alismataceae, *Myriophyllum*, *Potamogeton*, Sparganiaceae (e *Sparganium*) ed *Aristolochia*. Da segnalare la presenza di *Narcissus*, che sebbene sia ritrovato solo nei due campioni alla base ed al tetto della carota, raggiunge il 27% in CT23.

#### 4.3.4 Quantificazioni climatiche

I dati pollinici sono stati trattati con una tecnica di quantificazione climatica per il calcolo di valori di temperatura e precipitazione, secondo il metodo messo a punto dalla Dott.ssa S. Fauquette dell'Institut des Sciences de l'Evolution, CNRS Montpellier (*Climatic Amplitude Method*; Fauquette *et al.*, 1998). La tecnica è illustrata sinteticamente nell'Allegato C.

I parametri climatici ricostruiti sulla base del dato pollinico (riportati in Allegato C.1) sono mostrati in Figura 4.36. In particolare, i valori ottenuti per le temperature medie annue ( $T_a$ ) oscillano tra 9,5° e 17°C, mentre le precipitazioni medie annue ( $P_a$ ) variano tra 500 e 1.000 mm/anno (Fauquette, com. personale).

Attualmente a Serre di Rapolano, la media delle temperature massime mensili è 18,2°C, la media delle temperature minime mensili è 7,6°C. La temperatura media annua è pari a 12,9°C mentre la precipitazione media annua è pari a 700 mm/anno (Dati FAO Aquastat).

#### 4.3.5 Sintesi dei risultati

In Figura 4.36 sono sintetizzati tutti i dati raccolti (datazioni, analisi palinologiche e quantificazioni climatiche); questi sono stati integrati ai record isotopici e alle datazioni

pre-esistenti (Bellucci, 2007). Il record è stato suddiviso in intervalli informali sulla base del dato pollinico (CQ1-7); gli intervalli “bis” sono sterili in palinomorfi.

**CQ1 (campioni CT1, CT2 e CT2a):** predominanza delle piante erbacee. In particolare, in tutti e tre i campioni, il segnale vegetazionale dominante è quello locale legato alla marcata presenza di piante acquatiche (Cyperaceae) che in CT1a rappresentano il 70%, in CT2 il 50%, in CT2a il 90%. Nel campione CT2 si osserva anche un aumento delle erbacee non idro/igrofite (22%, es. Asteraceae e Poaceae), che nel campione CT1a raggiungono valori pari al 10% ed in CT2a pari solo a circa il 5%. In tutto l'intervallo è presente *Pinus*, che diminuisce solo nel campione al tetto (8% in CT1a e CT2, 1% in CT2a). Il gruppo delle latifoglie termofile decidue è sempre registrato con valori inferiori al 5%. Da segnalare infine, nel campione CT2, un aumento degli elementi montani esigenti (*Abies*) e delle essenze mediterranee fino a valori del 5% circa. Irrilevante la presenza di taxa steppici e *Cedrus*. Questo intervallo è caratterizzato da concentrazioni polliniche, tra le più alte della carota, variabili tra 58 e 1.358 granuli/g.

Le Ta oscillano tra 14,5°C in CT1a e 11°C in CT2 e CT2a. Le Pa, pari a 630 mm/anno in CT1a e CT2a, aumentano fino a 940 mm/anno in CT2.

I valori isotopici sono intorno a 3‰ per il  $\delta^{13}\text{C}$  mentre, per il  $\delta^{18}\text{O}$ , si riconosce un trend di diminuzione, con valori da -6,5 a -7‰ (Bellucci, 2007).

**CQ2 (campioni CT2b, CT3 e CT3a):** intervallo sempre caratterizzato dall'abbondanza di piante acquatiche (60% in CT2b, 20% in CT3 e 45% in CT3a); si registra anche un significativo incremento di elementi montani esigenti come *Abies* (rispettivamente 10%, 20% e 5% in CT2b, CT3 e CT3a). Il gruppo di *Pinus* varia tra l'8% in CT2b, il 40% in CT3 ed il 27% in CT3a. In CT3 aumentano *Artemisia* (fino a circa il 5%) e *Cedrus* (2%). Le latifoglie decidue, soprattutto *Quercus* deciduo seguito da *Carpinus*, sono inferiori al 5%; irrilevanti gli elementi mediterranei e le altre PNA (escluse le idrofite). L'aumento consistente di *Abies* in CT3 determina un abbassamento delle Ta, qui pari a 9,5°C, rispetto agli altri due campioni dove sono intorno a 11°C. Le Pa, più alte in CT2b (940 mm/anno), diminuiscono fino a 630 mm/anno in CT3 e CT3a. Le concentrazioni polliniche, più alte in CT3 (ca 109 granuli/g), sono più basse negli altri due campioni (rispettivamente 33 e 17 granuli/g in CT2b e CT3a).

Sempre piuttosto costanti i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (3‰), mentre si osserva un leggero aumento dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$ : da -7‰ a -6,5‰ (Bellucci, 2007).

**CQ2 bis:** lungo intervallo, da circa 11,5 a 9 m dal top, con campioni virtualmente sterili in palinomorfi. Il record isotopico (Bellucci, 2007) mostra valori del  $\delta^{13}\text{C}$  compresi nel



range 2,5-3,5‰, in un trend di aumento verso l'alto. I valori del  $\delta^{18}\text{O}$ , intorno a -6,5‰, hanno un picco verso valori meno negativi (ca -5‰) a 10 m dal top della carota.

In questo intervallo, a circa 11 m, la datazione (DAT 36) ha restituito un'età pari a 60.2±4 ka.

**CQ3 (campioni CT8a, CT9 e CT10a):** l'intervallo è dominato alla base (CT8a) da piante arboree. Nei campioni soprastanti si osserva una progressiva espansione delle erbe. In CT8a infatti il 50% della vegetazione è caratterizzata dalla presenza di taxa mediterranei (ca 30%) e di latifoglie decidue di foresta temperata (ca il 20%). Seguono poi le altre piante non arboree che rappresentano circa il 25% ed il gruppo con *Pinus* (ca 15%). I taxa steppici e gli elementi montani esigenti hanno un'importanza molto limitata. Nei campioni soprastanti, CT9 e CT10a, aumentano le percentuali delle erbe (rispettivamente 35% ed 80%). In CT9, persistono comunque le latifoglie decidue di foresta (25%, in lieve aumento rispetto al campione CT8a), *Pinus* (18%), gli elementi montani esigenti (7%); *Cedrus* raggiunge il 3%. Irrilevante la presenza di taxa steppici e mediterranei. Questi ultimi aumentano nuovamente in CT10a (8% circa). Le idrofite sono presenti in tutto l'intervallo (5%). Le concentrazioni polliniche sono variabili tra 36 (CT8a) e 7 granuli/g (CT9).

Passando dal campione CT8a a CT9 si osserva una diminuzione sia delle Ta che delle Pa: rispettivamente da 17° a 12°C e da 890 a 630 mm/anno. L'assenza di taxa utili alle quantificazioni climatiche non ha consentito, nel campione CT10a, il calcolo dei parametri Ta e Pa (Fauquette, com. personale).

Nell'intervallo in esame i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono intorno a 3,5‰ mentre quelli del  $\delta^{18}\text{O}$  intorno a -6‰ (Bellucci, 2007).

**CQ3 bis:** intervallo di 50 cm, a circa 8 m dal top, in cui si osserva l'aumento dei valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e, soprattutto, del  $\delta^{18}\text{O}$ . I primi variano infatti tra ca 3 e 3,5‰ ed i secondi tra -6 e -4,5‰ (Bellucci, 2007).

**CQ4 (campione CT12):** concentrazione pollinica pari a circa 9 granuli/g. Si osserva la dominanza delle piante non arboree al 55%; più bassa, ma sempre marcata, la presenza del gruppo di *Pinus* (> del 20%). Seguono poi le piante acquatiche, le latifoglie termofile decidue e *Cedrus* (2,5%). È da segnalare la totale assenza dei taxa mediterranei e degli elementi montani esigenti.

Le Ta e le Pa sono pari a circa 14,5°C e 580 mm/anno.

I valori isotopici sono più elevati rispetto agli intervalli sottostanti:  $\delta^{13}\text{C}$  intorno a 4‰ e  $\delta^{18}\text{O}$  intorno a -4‰ (Bellucci, 2007).

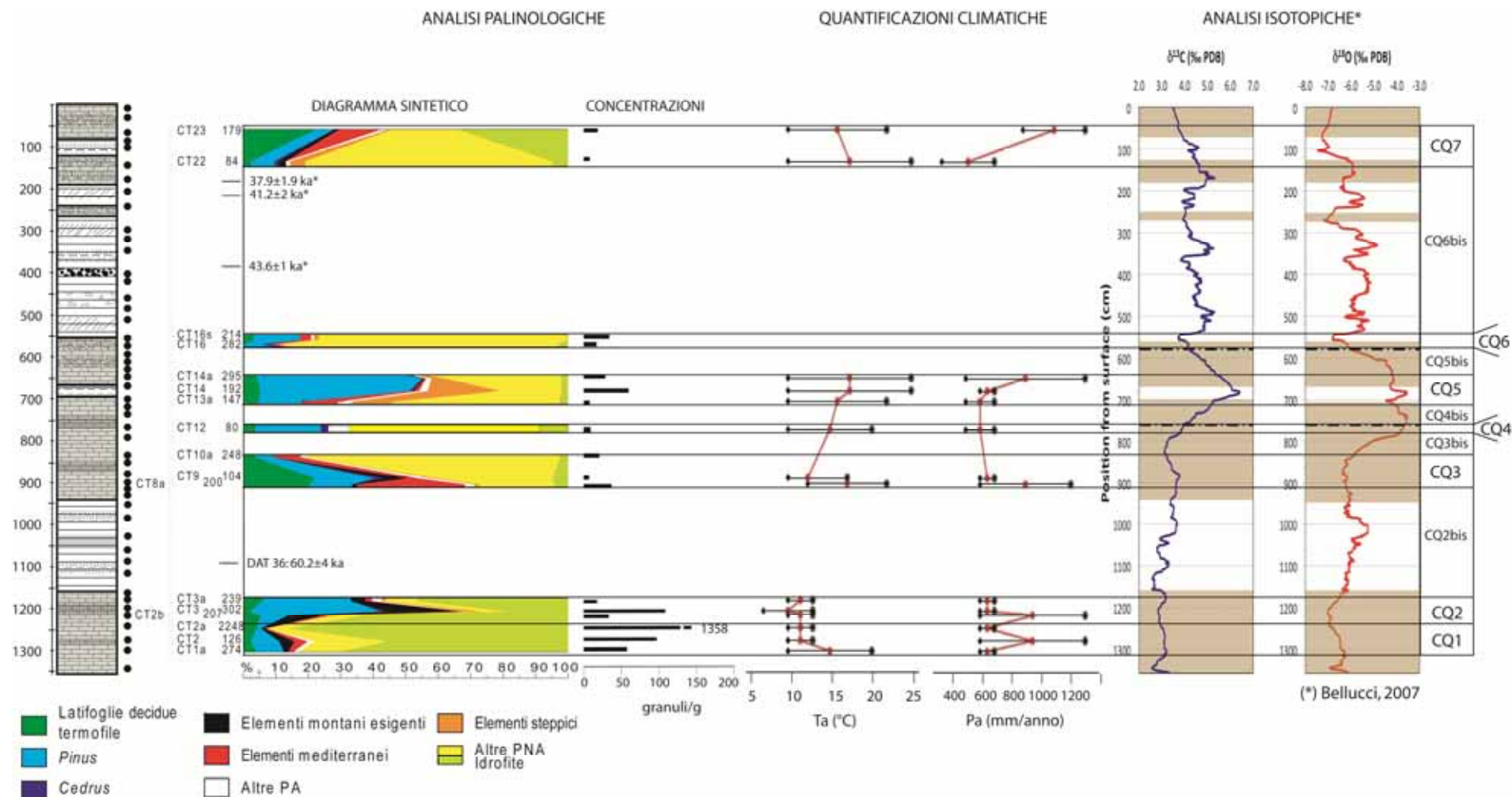


Fig. 4.36 - Cava Le Querciolaie: diagramma palinologico sintetico, ricostruzioni climatiche (Ta e Pa) e dati isotopici.

**CQ4 bis:** intervallo con spessore inferiore a 50 cm. I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  aumentano da 4 a 5‰ mentre i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  sono più costanti ( $\leq 4\%$ ) (Bellucci, 2007).

**CQ5 (campioni CT13a, CT14 e CT14a):** l'intervallo è caratterizzato da un picco del genere steppico *Artemisia* (15% in CT13a, 20% in CT14 e 5% circa in CT14a). Presenti le erbe cosmopolite con percentuali variabili, dalla base al tetto dell'intervallo, tra 5, 20 e 35%, ed il gruppo di *Pinus* (in aumento dalla base al tetto: 15, 45 e 50%). In CT14 da segnalare anche la presenza delle essenze mediterranee intorno al 15%. Le latifoglie temperate decidue sono presenti in tutto l'intervallo con percentuali costanti (ca 5%). È infine irrilevante la presenza di elementi montani esigenti, *Cedrus* ed idrofite. Le concentrazioni polliniche, variabili tra 7 e 28 granuli/g, aumentano nel campione CT14 (> di 50 granuli/g).

Le Ta, pari a 15,5°C in CT13a, aumentano nei livelli soprastanti (17°C). Le Pa sono invece più variabili e rispettivamente pari a 580, 630 e 890 mm/anno in CT13a, CT14 e CT14a.

Si registra un aumento dei valori isotopici rispetto agli intervalli sottostanti (Bellucci, 2007). Il  $\delta^{13}\text{C}$  varia, nell'intervallo, tra circa 5‰ e 6,5‰, mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  tra -4,5‰ e -4‰.

**CQ5 bis:** intervallo di circa 50 cm a 6 m dal top della carota. Si osserva una diminuzione sia dei valori del  $\delta^{13}\text{C}$ , da 5,5 a 4‰, che del  $\delta^{18}\text{O}$ , da -4,5 a -6‰ (Bellucci, 2007).

**CQ6 (campioni CT16 e CT16bis):** intervallo dominato dalle piante erbacee. Qui le erbe raggiungono infatti le percentuali più alte di tutta la successione (circa 80-85%). *Pinus* è presente con valori dal 5 al 20% da CT16 a CT16bis. Tutti gli altri gruppi presenti sono in basse percentuali; alcuni in lieve aumento nel campione CT16bis (es. latifoglie termofile incluse le essenze mediterranee). *Cedrus* è presente solo in CT16 (circa 3%). Le concentrazioni polliniche sono pari a 17 e 33 granuli/g, rispettivamente in CT16 e CT16bis.

I dati di quantificazione climatica non sono disponibili per questo intervallo.

I valori isotopici sono simili rispetto all'intervallo sottostante (CQ5 bis):  $\delta^{13}\text{C}$  nell'intorno di 4‰ e  $\delta^{18}\text{O}$  pari a circa -6,5‰ (Bellucci, 2007).

**CQ6 bis:** lungo intervallo virtualmente sterile in palinomorfi, da circa 5,5 a 1,5 m dal top. I valori del  $\delta^{13}\text{C}$ , intorno a 4‰, oscillano verso valori maggiori (5,5‰). I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  variano tra circa -7/-5,5‰.

È in questo intervallo, caratterizzato anche dalla presenza diffusa di croste cristalline, che si ha il maggior numero di datazioni (Bellucci, 2007): 43.6±1 ka (ca 4 m), 41.2±2 e 37.9±1.9 ka (entrambe intorno a 2 m dalla superficie della carota).

**CQ7 (campioni CT22 e CT23):** nel campione CT22 le piante non arboree risultano essere le più diffuse (ca 80%); seguono *Pinus* (7%), le piante acquatiche e l'elemento steppico

*Artemisia* (circa il 5% ciascuno), gli elementi montani esigenti (*Fagus*, > del 2%) e le latifoglie termofile decidue. Il cedro è infine presente in percentuali bassissime. Nel campione CT23, invece, le piante acquatiche mostrano di nuovo, come alla base della successione (CQ2), valori elevati intorno al 30% e si osserva un contemporaneo aumento di arboree come latifoglie decidue termofile (20%) e taxa mediterranei (circa 13%). Le erbe sono intorno al 20%. Il restante 10% della vegetazione è infine costituito in prevalenza da *Pinus* e, in bassissime percentuali, dal gruppo degli elementi montani esigenti e dai taxa steppici. In questo livello scompare *Cedrus*. Le concentrazioni polliniche sono piuttosto basse e variabili tra 7 (CT22) e 19 granuli/g (CT23).

Passando dal campione CT22 a CT23 si osserva una diminuzione delle Ta (da 17° a 15,5°C) ed un marcato aumento delle Pa (raddoppiano passando da 500 a 1.080 mm/anno).

Nell'intervallo i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  diminuiscono, rispettivamente, da 4,5‰ a 3,5‰ e da -6‰ a -7‰ circa (Bellucci, 2007).

#### 4.3.6 Discussione e conclusioni

Le datazioni effettuate a Cava Le Querciolaie (Bellucci, 2007; Sierralta, com. personale; Fig. 4.36) permettono di collocare la successione di travertino tra circa 30 e 60 ka fa, ovvero nel Pleistocene superiore (Pleniglaciale, MIS 3; Fig. 2.2).

Ciò è in accordo con il dato floristico ottenuto tramite le analisi palinologiche che hanno infatti mostrato come la quasi totalità dei taxa riconosciuti appartengano ad elementi tipici dell'Europa centro-meridionale (inclusa l'area mediterranea) per il tardo Pleistocene ed attuale. In base a tale evidenza, come già discusso per Cava Oliviera, i singoli granuli di taxa come *Taxodium*, *Carya*, *Engelhardia*, evidenziati con un asterisco in Figura 4.34, sono interpretati essere rimaneggiati.

È interessante notare come tutti i livelli più ricchi in polline provengano dalla facies di travertino scura, associata ad un ambiente di vasca (Fig. 4.36). Ciò è probabilmente legato alla bassa energia di tale tipo di ambiente, caratteristica molto importante per l'accumulo dei resti vegetali. Le facies chiare, dove si osserva anche la presenza di croste cristalline, sono invece risultate virtualmente sterili in palinomorfi (es. CQ2 bis e CQ6 bis; Fig. 4.36).

Attraverso i dati palinologici disponibili è possibile tracciare la storia floristica e vegetazionale del travertino depositosi in questo intervallo (Fig. 4.36). Alla base della carota (campioni CT1a-CT3a) il forte segnale di piante che indicano condizioni edafiche locali (dominanza idrofite), in accordo con la litologia di travertino, indica che la

deposizione avveniva in vasche distali dalla sorgente dove l'acqua termale, ormai raffreddatasi, permetteva anche lo sviluppo di piante acquatiche (campioni con relativamente alta concentrazione pollinica). In aggiunta a questo segnale fortemente locale, è evidente anche un segnale vegetazionale regionale (CQ1 e CQ2, Figg. 4.36 e 4.37). Infatti, fin dalla base della carota, sebbene all'inizio in basse percentuali, è presente l'abete bianco, elemento di ambiente temperato-fresco proveniente da piani altitudinali più elevati (probabilmente dorsale Rapolano-Trequanda, Par. 4.1). Il polline di *Abies* aumenta poi nei campioni soprastanti (CQ2, Fig. 4.36) fino a raggiungere, nel campione CT3, il 25%. Tale evidenza, supportata anche dal dato di quantificazione climatica indica, in condizioni di buona umidità (Pa variabili tra 600 e 1.000 mm/anno), un abbassamento progressivo delle Ta (minima 9,5°C, Fig. 4.36). In corrispondenza del campione CT3 (circa 12 m dal top) si osserva anche la presenza di altre conifere come il pino, che ha un'ampia diffusione in diversi tipi di ambiente, ed il cedro, appartenente a piani altitudinali più bassi rispetto all'abete bianco. Interessante è anche notare che si registra, coincidente con il picco di *Abies*, un aumento di *Artemisia*, taxon associato ad alti livelli di aridità. Questa associazione con l'abete bianco testimonia probabilmente la presenza di piani vegetazionali posti a quote diverse e caratterizzati da diversi livelli di umidità.

I campioni soprastanti (CQ3, Fig. 4.36) mostrano invece un aumento di taxa mediterranei (CT8a) e di latifoglie decidue di foresta temperata. Nel campione CT9 le latifoglie decidue sono sempre ben documentate, mentre si osserva una rapida caduta delle essenze mediterranee ed un contemporaneo aumento di taxa erbacei (si osserva anche l'aumento di conifere come l'abete bianco ed il cedro). Passando dal campione CT8a al campione CT9 è evidente, dai dati di quantificazione climatica, l'abbassamento sia della Ta che delle Pa (Fig. 4.36).

Nei campioni soprastanti, le erbe e *Pinus* prendono il sopravvento (CT10a-CT22: parte alta CQ3, CQ4-6 e base CQ7; Fig. 4.36). In questo intervallo le latifoglie decidue di foresta temperata non raggiungono mai valori superiori al 5%. Interessante è anche sottolineare il marcato aumento dei taxa steppici (CQ5, Fig. 4.36): *Artemisia*, nel campione CT14, supera infatti il 20%. I dati di quantificazione climatica mostrano un trend di aumento delle Ta dal campione CT12 (14,5°C) verso i campioni più alti (17°C nei livelli CT14, CT14a e CT22). Le Pa, con valore intorno ai 600 mm/anno, aumentano invece solo nel livello CT14a (890 mm/anno). Purtroppo non è stato possibile ricavare dati di quantificazione climatica dal dato pollinico relativo ai campioni CT16 e CT16bis.

Il campione posto al tetto della carota (CT23) registra l'aumento percentuale delle piante acquatiche e di foresta temperata inclusi gli elementi mediterranei, a discapito delle piante erbacee ed arbustive di ambiente aperto. I dati di quantificazione climatica mostrano l'evoluzione verso  $T_a$  lievemente più basse ( $15,5^\circ\text{C}$ ) ma condizioni di umidità marcatamente più elevate, con le  $P_a$  che raggiungono i valori più alti di tutta la sequenza (1.080 mm/anno) (Fig. 4.36).

Osservando il record isotopico (Bellucci, 2007; Fig. 4.36), che mostra valori variabili del  $\delta^{13}\text{C}$  tra 2,5‰ e 6,5‰ e del  $\delta^{18}\text{O}$  tra -7,5 e -4‰, appare piuttosto interessante l'intervallo compreso tra 6 e 8 m (dal top della carota) in cui i valori isotopici, sia del carbonio che dell'ossigeno, aumentano fino a raggiungere, a circa 7 m, i valori più alti (per l'ossigeno i valori meno negativi). Tale intervallo è caratterizzato, a livello palinologico, dalla dominanza del pino e delle piante erbacee. Nel dettaglio sembra anche forte la correlazione che esiste tra il picco di *Artemisia* (CT14) ed il livello nelle curve isotopiche che presenta i valori isotopici più elevati ( $\delta^{13}\text{C}$  6,5‰;  $\delta^{18}\text{O}$  -4‰) (Fig. 4.36).

La carota (30-60/70 ka), depostasi nel Pleniglaciale, è praticamente coincidente con lo stadio isotopico 3 ed include probabilmente anche parte del MIS 4 (Fig. 4.37). Siamo nell'ultimo periodo glaciale (Weichseliano) (Par. 2.2); durante il MIS 3 sono stati tuttavia riconosciute diverse fasi interstadiali, ovvero intervalli durante i quali si sarebbero verificate condizioni climatiche più umide e calde (es. Fletcher *et al.*, 2009). Nello specifico quindi, le variazioni vegetazionali prime descritte, come per es. l'aumento delle latifoglie termofile, incluse le essenze mediterranee, nei livelli CT9 e CT23 potrebbero essere legate a fasi di miglioramento climatico in un contesto climatico glaciale (dominanza erbacee, fluttuazioni *Artemisia*). I complessi cambiamenti vegetazionali del MIS 3 e 4, registrati in altri siti vicini e coevi (Monticchio, Valle di Castiglione e Lagaccione), sono mostrati, per correlazione, in Figura 4.37.

Interessante è infine cercare di interpretare la forte oscillazione verso valori più positivi riconosciuta nel record isotopico (6-8 m dal tetto della carota, Figg. 4.36 e 4.37). Il confronto con il dato palinologico e con i valori delle  $T_a$  e  $P_a$  potrebbe portare ad ipotizzare un controllo climatico (aridità, picco di *Artemisia*). A Cava Oliviera non si è tuttavia osservato nessun cambiamento isotopico correlato con il dato palinologico (Par. 4.2.6). Inoltre, se si tiene conto che questo è l'unico caso, nel record di Cava Le Querciolaie, di forte corrispondenza tra dato palinologico ed isotopico, e che quest'ultimo è fortemente vincolato alla complessità del sistema termale, soprattutto in termini di risposta alle variazioni climatiche e ambientali, tale presunta relazione tra il

picco di *Artemisia* e l'oscillazione isotopica positiva, non può che rimanere un'ipotesi da validare con ulteriori dati.

Anche la correlazione tra le nostre curve isotopiche e quella con la curva di riferimento degli isotopi delle carote di ghiaccio della Groenlandia (Johnsen *et al.*, 2001) mostrata in Figura 4.37, è difficile se non impossibile, soprattutto in assenza di una cronologia calibrata per la sezione di Cava Le Querciolaie che tenga anche conto dei tassi di accumulo del travertino.

La forte oscillazione isotopica registrata nei travertini, molto evidente sia per l'ossigeno che per il carbonio, all'interno di un singolo stadio isotopico (MIS 3) sembra, infine, difficilmente giustificabile soltanto in chiave climatica: più fattori, inclusi quelli locali legati alla deposizione del travertino (es. quantità di acqua, degassamento o tasso di evaporazione alla sorgente, distanza dalla sorgente), potrebbero infatti essere responsabili di tale andamento.





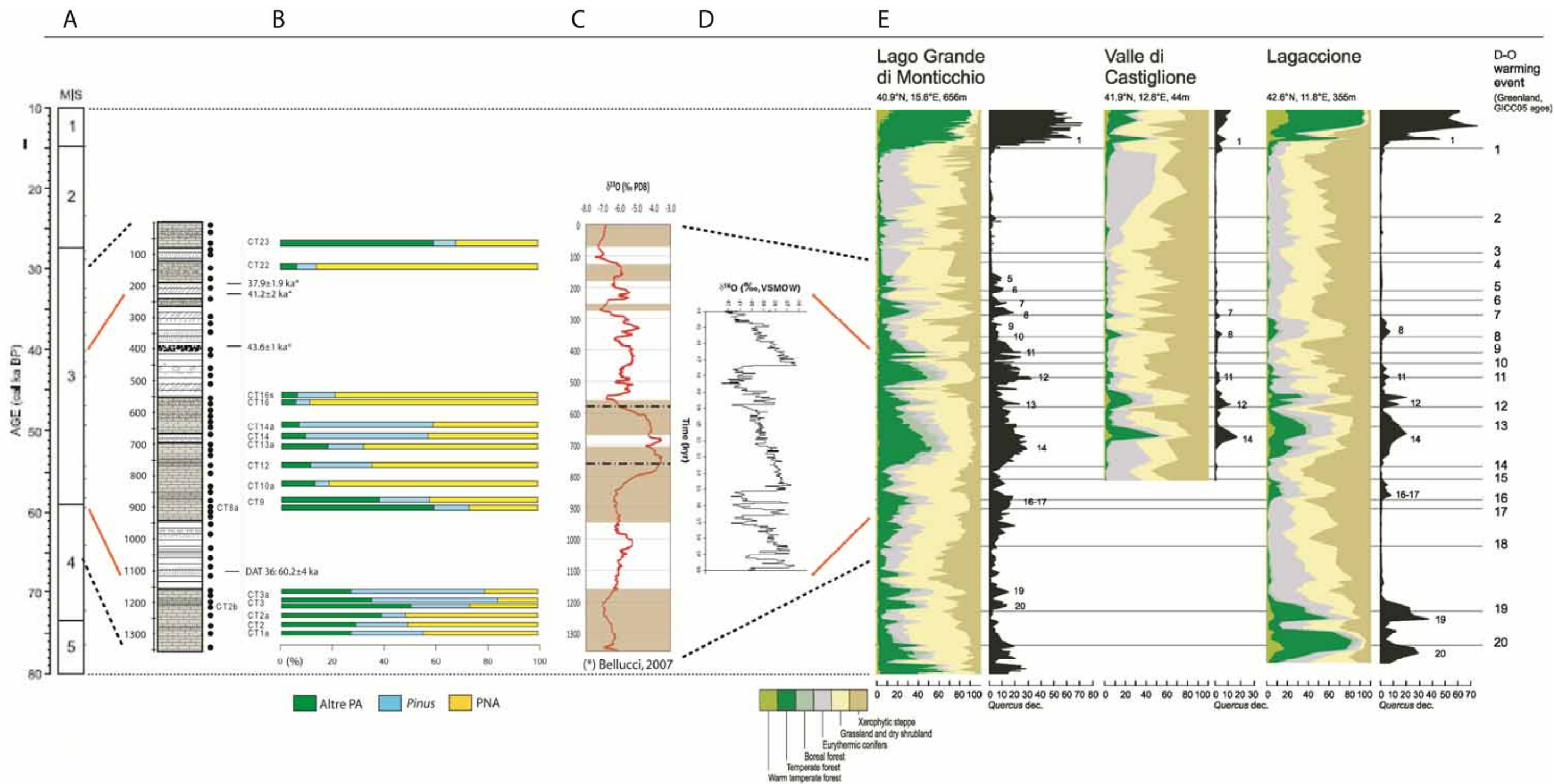


Fig. 4.37 - Inquadramento cronologico della carota di Cava Le Querciolaie e correlazione con altri record continentali. A: schema cronologico. B: diagramma palinologico sintetico di Cava Le Querciolaie (dalla somma totale sono state escluse le idrofite). C: record isotopico di Cava Le Querciolaie ( $\delta^{18}\text{O}$ ; Bellucci, 2007). D: curva  $\delta^{18}\text{O}$  carote di ghiaccio Groenlandia (mod. da Johnsen *et al.*, 2001). E: diagrammi palinologici sintetici (relativi al MIS 4-3-2-e 1) per i siti dell'Italia centro-meridionale; sono individuati gli eventi Dansgaard-Oeschger (in figura D-O) (mod. da Fletcher *et al.*, 2009).



#### 4.4 Considerazioni conclusive sull'età dei travertini di Cava Oliviera e Cava Le Querciolaie

Le analisi palinologiche, isotopiche e le datazioni ci hanno permesso di inquadrare i depositi travertinosi studiati presso Serre di Rapolano sia da un punto di vista ambientale che cronologico. Il travertino sembra infatti essersi depositato durante il MIS 5 (Cava Oliviera) ed il MIS 3 (sia a Cava Oliviera che a Cava Le Querciolaie), confermando al momento l'età più antica delle placche travertinose di Serre di Rapolano rispetto al travertino di Rapolano Terme per il quale, le datazioni effettuate ad oggi, restituiscono età più giovani di 30 ka (Cava Campo Muri, Carrara *et al.*, 1998; *Fissure Ridge* di Terme San Giovanni, Brogi & Capezzuoli, 2009) (Figg. 4.38 e 4.39).

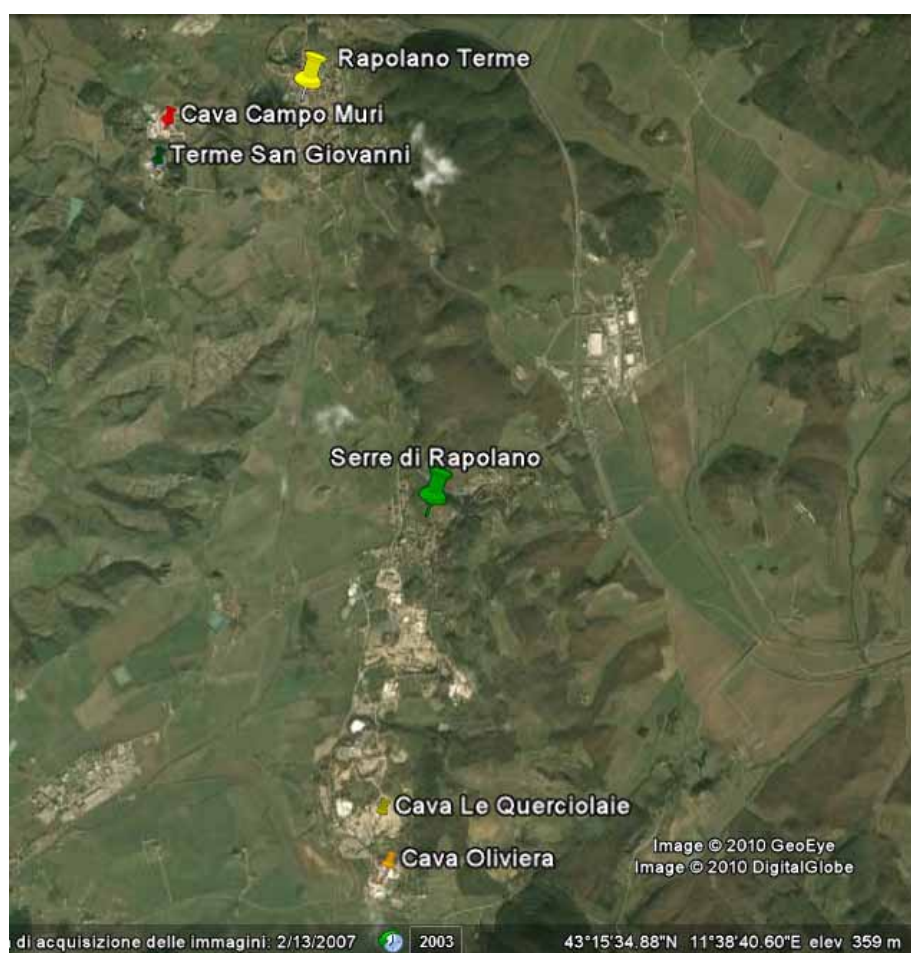


Fig. 4.38 - Immagine che mostra la posizione di Rapolano Terme, Serre di Rapolano e dei depositi di travertino citati nel testo.

Secondo questa ricostruzione si avrebbe anche una buona correlazione cronologica tra i travertini toscani dell'area di Serre di Rapolano e quelli laziali di Tivoli (Faccenna *et al.*, 2008) (Fig. 4.39). Le numerose datazioni attualmente in corso saranno di buon ausilio per meglio definire la correlazione tra le diverse superfici di discontinuità riconosciute a Tivoli ed a Serre di Rapolano (Fig. 4.39).

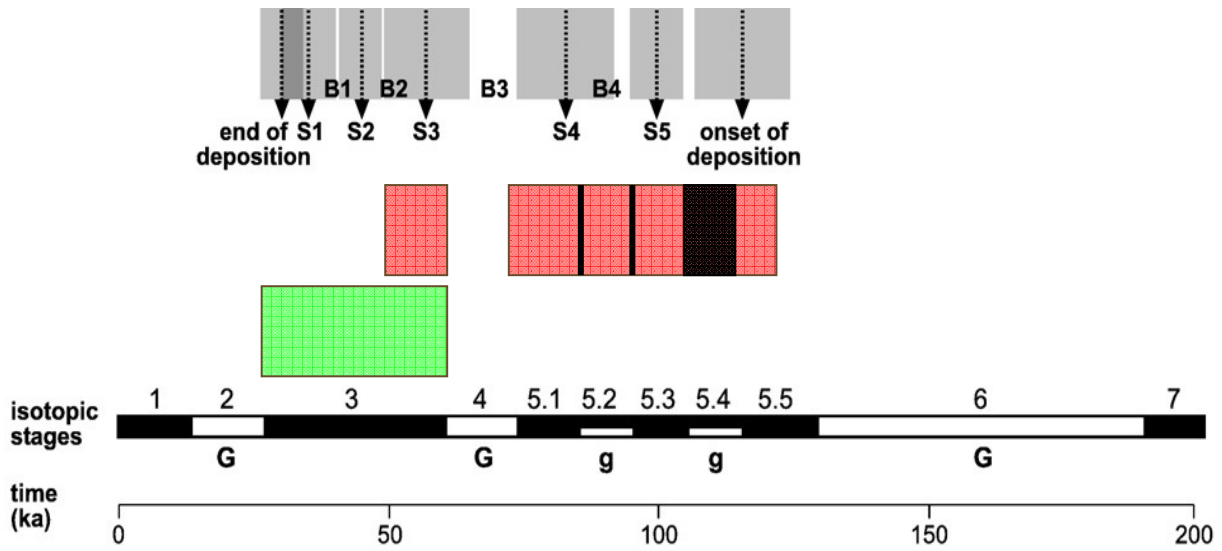


Fig. 4.39 - Cronologia dei depositi di travertino di Cava Le Querciolaie (in verde), di Cava Oliviera (in rosso, in nero sono riportate le superfici di discontinuità in base all'ipotesi cronologica proposta nel testo) e di Tivoli (in grigio, dove B1-B2-B3 e B4 sono i corpi deposizionali riconosciuti e S1-S2-S3-S4 ed S5 le principali superfici di erosione; da Faccenna *et al.*, 2008).

## 5 I TRAVERTINI ED I CALCAREOUS TUFA DI SAN GIMIGNANO

Nell'ambito di questo lavoro è stata studiata una sezione carbonatica, denominata Podere Bagnoli, posta a pochi chilometri a sud-est di San Gimignano e caratterizzata dall'alternanza di *calcareous tufa* e travertini. L'area, già studiata da Fazzuoli *et al.* (1982), è stata recentemente oggetto di una revisione stratigrafica da parte di Capezzuoli *et al.* (2007; 2008).

### 5.1 Inquadramento geologico della Valdelsa

Il Bacino della Valdelsa si sviluppa in senso NO-SE per una lunghezza di circa 60 km ed una larghezza massima di 25 km (Fig. 5.1). È delimitato a sud-ovest dai rilievi della Dorsale Medio-Toscana, caratterizzata da formazioni del Dominio Toscano, e a nord-est dalla dorsale Monte Albano-Monti del Chianti, dove affiorano invece Unità del Dominio Ligure. Il bacino è colmato da una successione clastica di età neogenico-quadernaria (Aldinucci *et al.*, 2007).

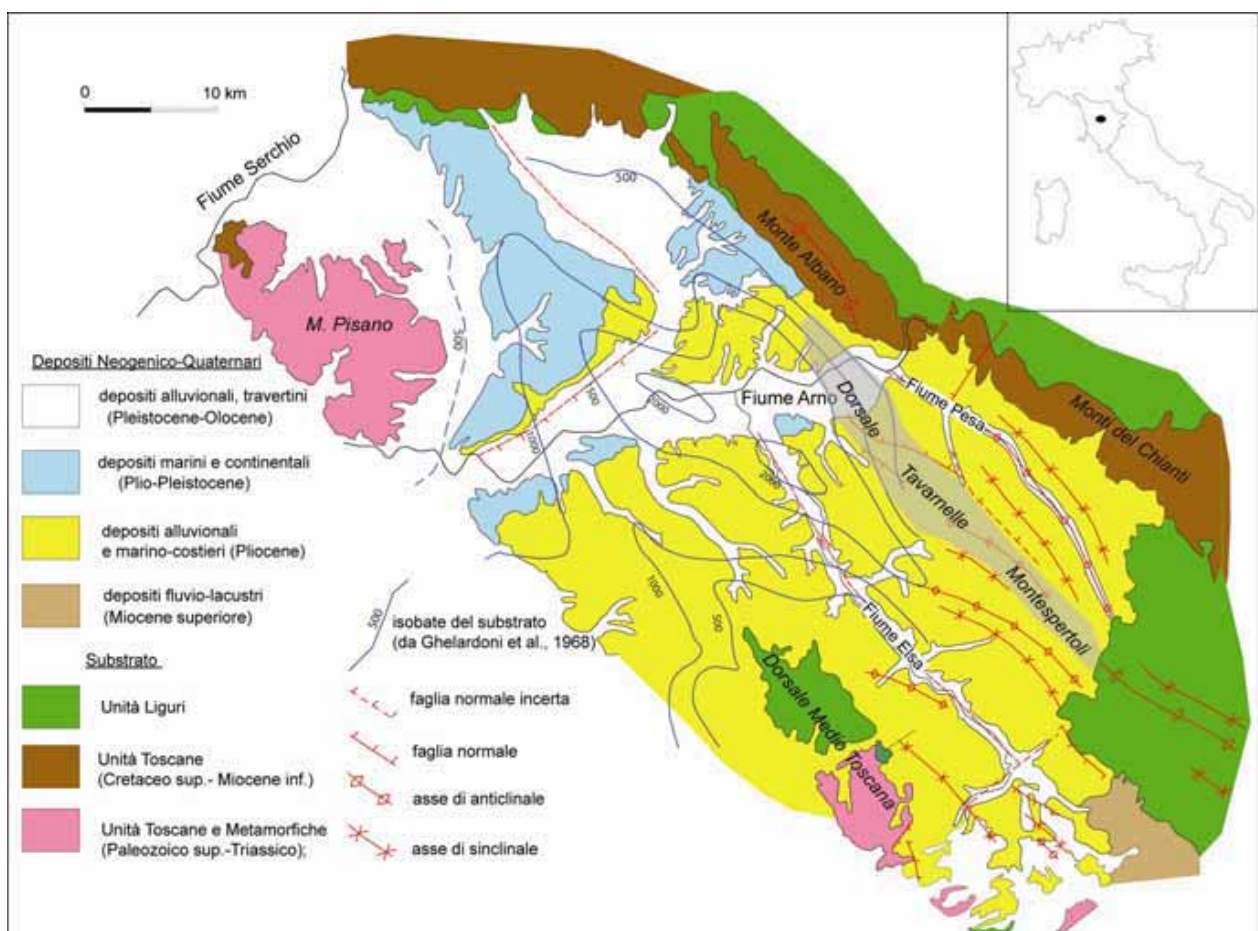


Fig. 5.1 - Schema geologico della Valdelsa (da Aldinucci *et al.*, 2007).

Diversi cicli marini, intervallati da alcuni episodi lacustri, si susseguono nel corso del Neogene; nel Piacenziano, in particolare, il bacino della Valdelsa, come gran parte della Toscana meridionale, è soggetto ad una regressione marina che porta all'emersione di tutta l'area. Il regime erosivo che si innesca dopo questo evento regressivo viene interrotto, durante il Quaternario, da molteplici episodi deposizionali che sono stati organizzati in sette Sintemi, riuniti sotto un unico supersistema definito Supersistema del Fiume Elsa (ELS) (Capezzuoli, 2006) (Fig. 5.2).

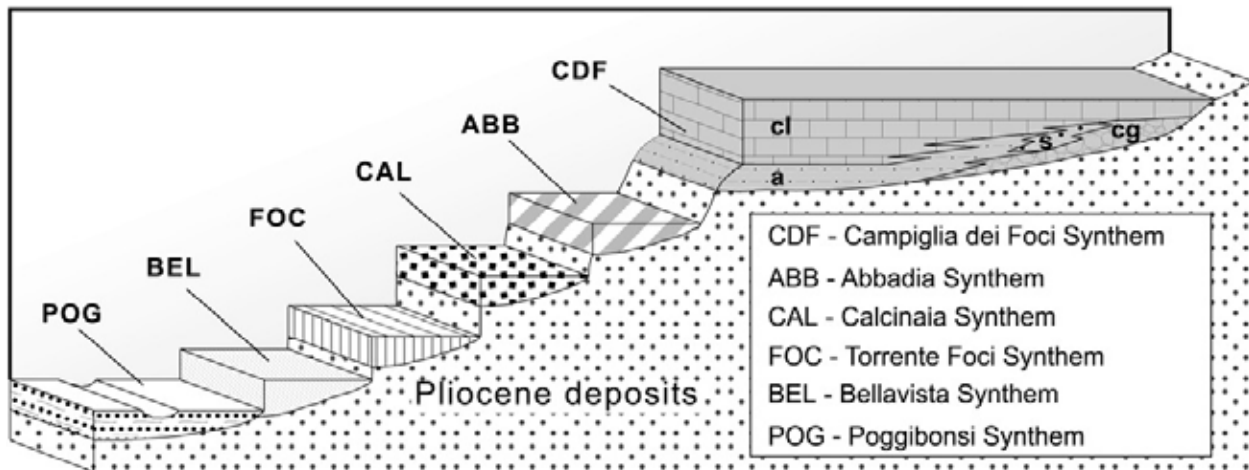


Fig. 5.2 - Schema stratigrafico semplificato dei rapporti intercorrenti fra i diversi sintemi della Valdelsa; cl - litofacies calcarea; a - litofacies argillosa; s - litofacies sabbiosa; cg - litofacies conglomeratica (da Capezzuoli & Sandrelli, 2006).

Tutti i sintemi, caratterizzati da tre litofacies terrigene (argille, sabbie e conglomerati) e da una o più litofacies carbonatiche, sono stati organizzati in tre gruppi principali (Capezzuoli, 2006), sulla base dei loro caratteri deposizionali dominanti.

1. Sintemi di ambiente deposizionale di tipo palustre-lacustre (Pleistocene Inferiore e Medio): Sintema di Strove (STR) e Sintema di Campiglia dei Foci (CDF) (Fig. 5.2).
2. Sintemi di ambiente deposizionale di tipo fluvio-palustre: Sintema dell'Abbadia (ABB), Sintema di Calcinaia (CAL), Sintema del Torrente Foci (FOC) e Sintema di Bellavista (BEL) (Fig. 5.2). Questi sintemi includono una successione di terrazzi disposti lungo i versanti dei principali corsi fluviali dell'area, formati da depositi prevalentemente terrigeni, con presenza anche di calcari concrezionari. Questi corpi terrazzati presentano spessori medi di circa 20 m (Capezzuoli *et al.*, 2007). Datazioni radiometriche  $^{14}\text{C}$  sono state effettuate su due livelli basali argillosi-torbosi del Sintema di Calcinaia ( $25.690\pm 180$  BP e  $21.080\pm 100$  BP), su uno del Sintema del Torrente Foci ( $13.830\pm 50$  BP) e su uno del Sintema di Bellavista ( $7430\pm 50$  BP) (Capezzuoli *et al.*, 2007) (Fig. 5.3).
3. Sintema di ambiente deposizionale di tipo fluviale: Sintema di Poggibonsi (POG) (Fig. 5.2). Corrisponde al corpo prodotto dall'attività alluvionale del Fiume Elsa nel tardo

Olocene (Capezzuoli *et al.*, 2010); poggia su sedimenti marini pliocenici (Capezzuoli *et al.*, 2007).

Gli episodi deposizionali recenti della Valdelsa sono stati correlati, sulla base delle datazioni radiometriche effettuate sui Sintemi di Calcinaia, Torrente Foci e Bellavista (Fig. 5.3), con successioni lacustri coeve dell'area laziale (Capezzuoli *et al.*, 2010). Sulla base di tale correlazione le fasi di aggradazione dei terrazzi tardo pleistocenici-olocenici sono state considerate coeve con i periodi di stazionamento alto di alcuni laghi del centro Italia e di conseguenza con periodi di maggiore piovosità (Fig. 5.3).

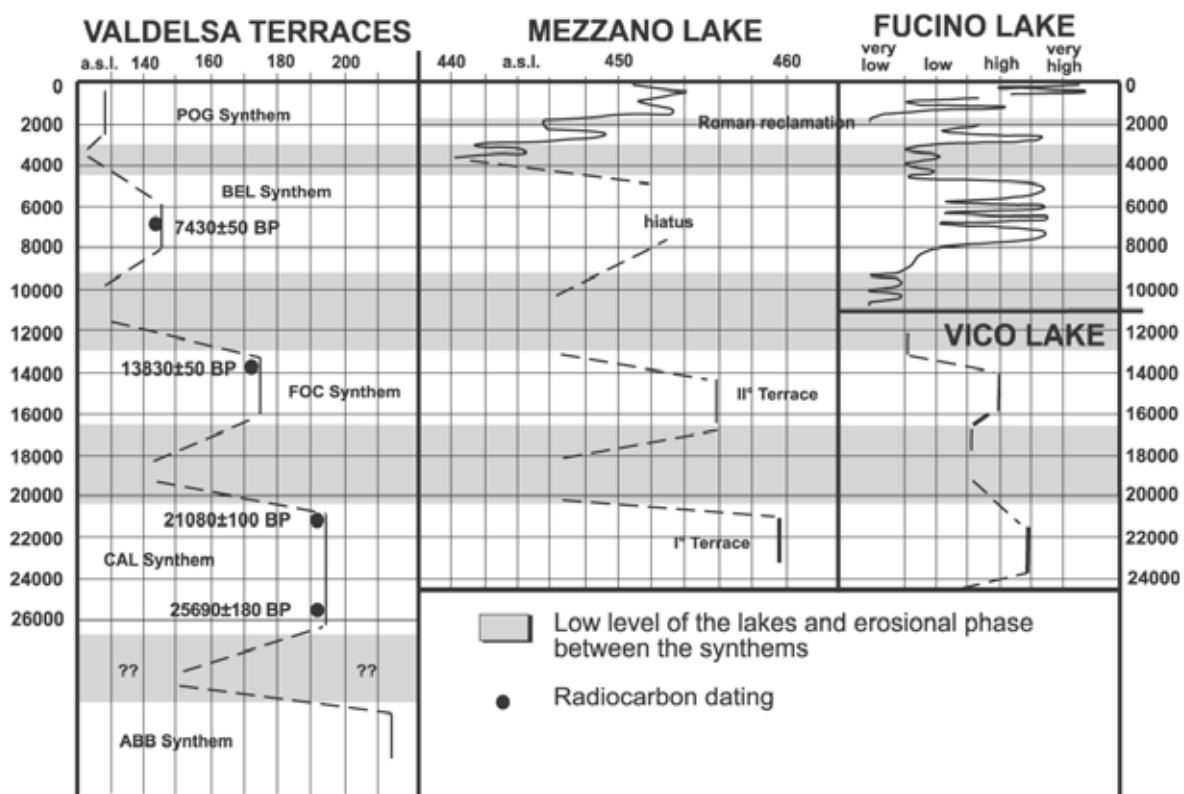


Fig. 5.3 - Datazioni radiometriche dei terrazzi della Valdelsa e correlazione con le fluttuazioni dei livelli dei laghi riconosciute nelle successioni lacustri nell'Italia centrale (Da Capezzuoli *et al.*, 2010).

Sulla base dell'architettura e delle caratteristiche dei sette sintemi prima descritti, Capezzuoli *et al.* (2007) hanno ricostruito la storia evolutiva della Valdelsa meridionale durante il Pleistocene inferiore-Olocene (Fig. 5.4). In dettaglio, i sedimenti lacustri/palustri del Sintema di Strove (STR) sono la testimonianza di una o più depressioni continentali localizzate nella porzione meridionale ed occidentale dell'area, direttamente a ridosso dei rilievi bordanti la Valdelsa durante il Pleistocene inferiore (Fig. 5.4A). Tali depressioni si sarebbero formate in seguito all'attivazione di faglie nelle aree bordiere del bacino con la conseguente creazione di aree morfologicamente

deprese. Il progressivo approfondimento del corso del paleo-Elsa risulta meglio testimoniato nel successivo Sintema di Campiglia (CDF). La nuova fase deposizionale rappresenta infatti un ambiente all'inizio prevalentemente palustre, quindi lacustre (Fig. 5.4B). Le facies carbonatiche palustri (*calcareous tufa*) e le facies detritiche più grossolane collegate con il sistema alluviale si sarebbero sviluppate nelle aree marginali (Capezzuoli *et al.*, 2007).

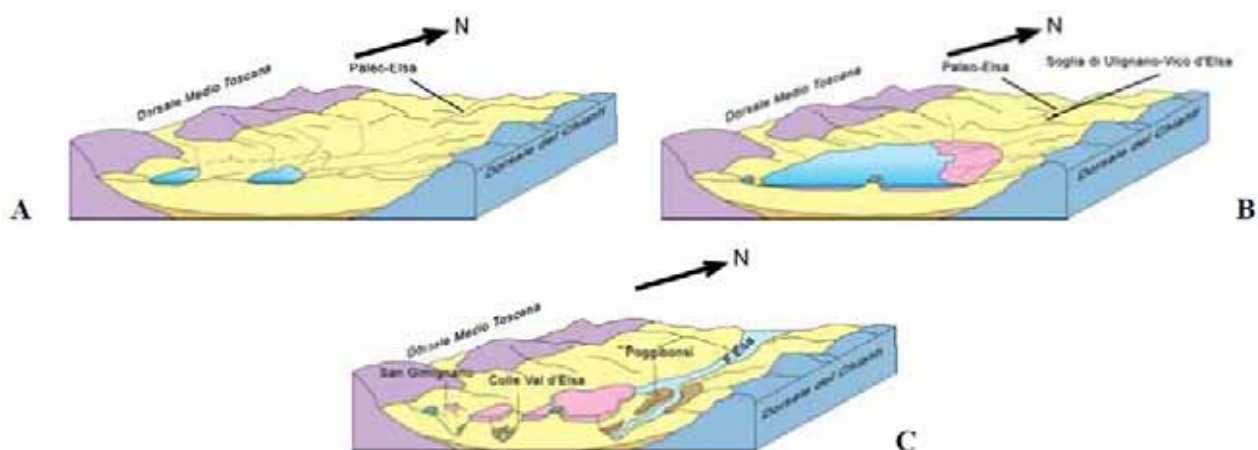


Fig. 5.4 - Paleogeografia della Valdelsa durante (A) il Pleistocene inferiore-medio, (B) il Pleistocene medio, (C) il Pleistocene superiore-Olocene (non in scala) (da Capezzuoli *et al.*, 2007).

L'erosione della soglia di Vico d'Elsa-Ugnano (Fig. 5.4B, C) segna la fine dell'episodio deposizionale (CDF), determinando un rapido svuotamento del bacino lacustre, il ripristino del deflusso nord-vergente del paleo-Elsa e la cattura degli immissari del paleo-lago da parte di altri corsi d'acqua con la conseguente variazione del loro percorso (Capezzuoli *et al.*, 2007). L'approfondimento progressivo di questa nuova idrografia, dovuto essenzialmente al continuo sollevamento tettonico, accentuato durante le maggiori variazioni climatiche, è stato interrotto da episodi caratterizzati dalla deposizione di sedimenti alluvionali. In questo quadro evolutivo si riconoscono i quattro episodi fluvio-palustri (Sintemi ABB, CAL, FOC, BEL) depositati durante l'intervallo medio-terminale del Pleistocene superiore. La presenza di facies carbonatiche in questi sintemi testimonia l'esistenza di sorgenti, probabilmente idrotermali; alcune di queste, come la Sorgente Le Caldane, Vene di Onci e la Sorgente Bagnoli, sono tuttora attive (Casagli *et al.*, 1990; Capezzuoli *et al.*, 2007). La deposizione del Sintema POG, infine, non è altro che l'espressione recente delle medesime dinamiche fluviali che hanno caratterizzato anche nel passato il corso dell'Elsa (Capezzuoli *et al.*, 2007).



## 5.2 Podere Bagnoli: descrizione e campionamento

Presso il Podere Bagnoli (Fig. 5.5), affiora una successione carbonatica (Fig. 5.6) che ha uno spessore di circa 15 m e che si trova nelle vicinanze di una sorgente a basso termalismo, debolmente attiva (1 l/s, 23°C; Casagli *et al.*, 1990). La successione, attribuita, sulla base di correlazioni stratigrafiche, al Sintema del Torrente Foci, ha un'età tardo pleistocenica (Tardiglaciale, Fig. 5.3; Capezzuoli *et al.*, 2010).

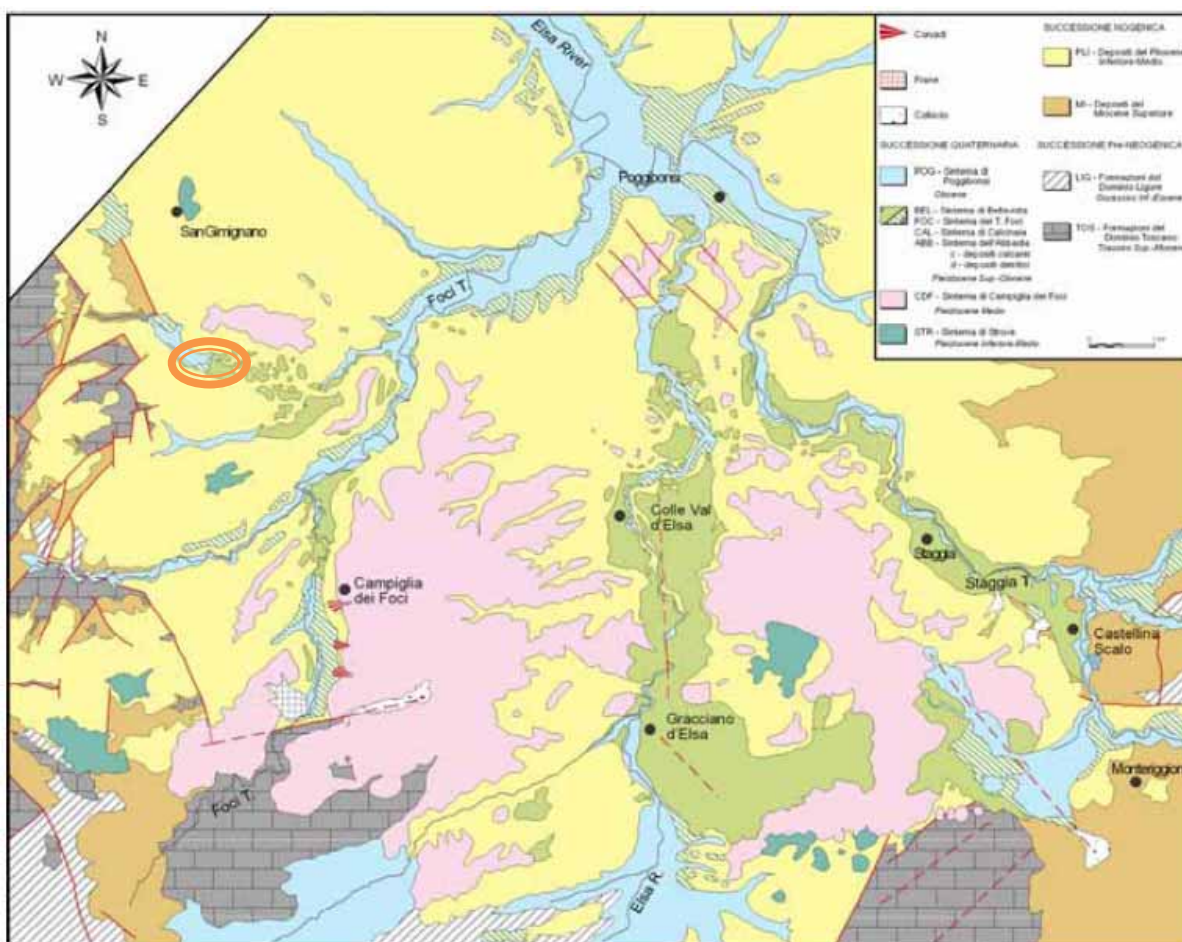


Fig. 5.5 - Carta geologica schematica della porzione meridionale della Valdelsa; in arancione è riportata l'ubicazione del Podere Bagnoli (modificata, da Capezzuoli *et al.*, 2007).



Fig. 5.6 - Parte della sezione carbonatica affiorante al Podere Bagnoli.

La successione è costituita da tre unità tabulari sovrapposte, inferiore, media e superiore (UDI, UDM e UDS), separate da superfici erosive. Ogni unità è composta di due intervalli (Capezzuoli *et al.*, 2008).

La porzione basale di ciascuna unità è formata da facies marnose/siltose su cui si impostano i *calcareous tufa*. Gli intervalli a *calcareous tufa*, talvolta con intercalazioni detritiche, si presentano come pacchi di strati carbonatici micritici, in facies fitoermale, microermale, fitoclastica, peloidale. Nell'unità inferiore queste litologie coprono depositi terrigeni in discordanza sul substrato pliocenico. L'associazione di facies testimonia il passaggio da un sistema fluviale (facies detritiche) a condizioni palustro-lacustri (*calcareous tufa*) (Capezzuoli *et al.*, 2008).

La porzione superiore è invece caratterizzata da calcari travertinosi ben stratificati e laminati, depositi in ambiente termale, in corpi d'acqua stagnante o con poca energia, riferibili ad un Sistema Deposizionale di Depressione (*sensu* Guo & Riding, 1998; Par. 1.4.1) con facies tipiche di ambiente a bassa energia come *shrub*, *paper-thin rafts* e *reeds* (Capezzuoli *et al.*, 2008).

La distribuzione delle facies, nella sezione di Bagnoli, registra quindi un sistema deposizionale derivante dall'interazione fra un sistema termale ed uno di acque fredde (Fig. 5.7). Le acque termali scorrevano intorno alla sorgente e alimentavano vasche poco profonde dove si depositavano le facies travertinose laminare, mentre nelle aree più distali e durante l'interruzione dell'apporto termale si aveva la deposizione delle facies fitoclastiche/fitoermali tipiche dei *calcareous tufa* (Capezzuoli *et al.*, 2008).

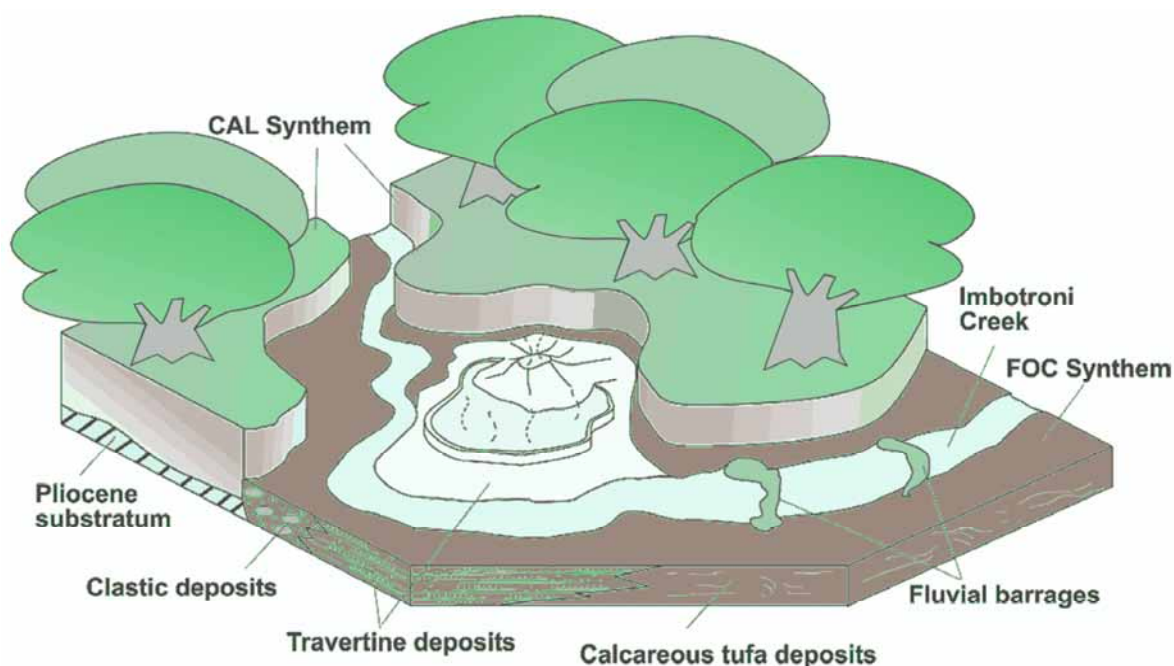


Fig. 5.7 - Ricostruzione schematica della sorgente del Podere Bagnoli (modificata, da Capezzuoli *et al.*, 2008).

Le due unità deposizionali inferiore e media (UDI e UDM, Figg. 5.8 e 5.9) sono state misurate e campionate per datazioni (12), analisi palinologiche (43) ed isotopiche (36) (Fig. 5.10).



Fig. 5.8 - Sezione del Podere Bagnoli: porzione dell'unità deposizionale inferiore.



Fig. 5.9 - Sezione del Podere Bagnoli: porzione travertinoso dell'unità deposizionale inferiore e superficie di discontinuità su cui si imposta l'unità deposizionale media.

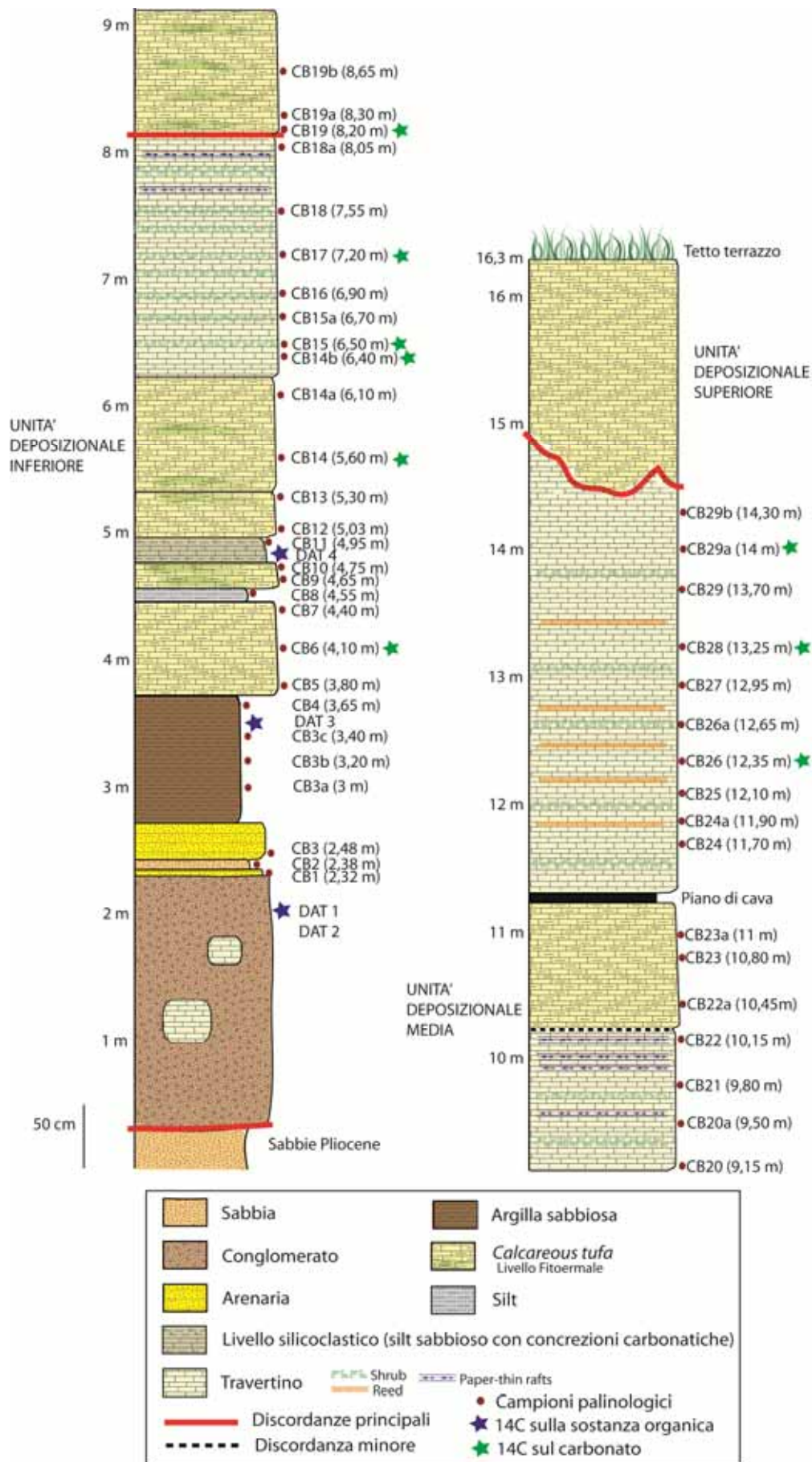


Fig. 5.10 - Podere Bagnoli: colonna stratigrafica della successione studiata.

### 5.3 Datazioni

Su 9 dei campioni prelevati (Fig. 5.10) sono state eseguite datazioni con il metodo  $^{14}\text{C}$  sui carbonati; per controllo è stato anche prelevato un campione di incrostazione recente in prossimità della sorgente termale. Tali datazioni sono state effettuate dalla Dott.ssa N. Horvatinčić presso il Ruđer Bošković Institute di Zagreb in Croazia (Tab. 5.1).

Campione	$^{14}\text{C}$ pMC	1 sigma err	Età $^{14}\text{C}$ Ao 12%	1sigma err	Età $^{14}\text{C}$ Ao 100%
CB29a	2,06	0,11	14.160	445	31.192
CB28	1,40	0,12	17.250	706	34.300
CB26	0,87	0,10	21.036	935	38.070
CB19	1,86	0,13	14.970	558	32.000
CB17	1,07	0,11	19.407	793	36.440
CB15	1,86	0,13	14.937	547	31.987
CB14b	5,75	0,17	5.891	231	22.941
CB14	0,90	0,10	20.840	899	37.872
CB6	2,65	0,12	12.138	364	29.170
Tufa recente	11,98	0,19	recente	127	17.050

Tab. 5.1 - Risultati delle datazioni eseguite con metodo  $^{14}\text{C}$  sui carbonati del Podere Bagnoli. I valori riportati nella colonna  $^{14}\text{C}$  pMC indicano l'attività  $^{14}\text{C}$  rispetto al carbonio attuale (pMC = *percent of Modern Carbon*). I valori in giallo sono età corrette sulla base di un valore Ao di 12pMC in accordo con l'attività  $^{14}\text{C}$  del campione recente di *calcareous tufa*. I valori in celeste sono invece le età  $^{14}\text{C}$  non corrette (Ao = 100 pMC). I campioni sono stati misurati con il metodo "*benzene synthesis method*" (Horvatinčić, com. personale).

Sono stati infine prelevati 4 campioni terrigeni (DAT 1, DAT 2, DAT 3 e DAT 4; Fig. 5.10) per datazioni con il metodo  $^{14}\text{C}$  sulla sostanza organica (acidi umici) estratta dal sedimento (Tab. 5.2). L'estrazione è stata eseguita presso il Laboratorio di Palinologia di Firenze mentre la misura AMS è stata effettuata presso il laboratorio Labec di Firenze - INFN (Dott.ssa M. Fedi). La metodologia utilizzata è sintetizzata nell'Allegato A3.

	pMCapp	pMCs	Età radiocarbonio (ka BP)	Età Calibrata (BC)
DAT 1	7,49±0,13	46,2±5	6.2±0.8	5.985-4.322
DAT 3	1,79±0,07	13,8±3	15.9±1.5	19.298-15.642
DAT 4	2,43±0,10	19,1±3	13.3±1.4	15.799-12.089

Tab. 5.2- Risultati delle datazioni  $^{14}\text{C}$  AMS eseguite ad oggi sugli acidi umici estratti dal sedimento di alcuni campioni del Podere Bagnoli (la spiegazione della tabella continua a pagina seguente).

Tab. 5.2:  $pMC_{app}$  è una concentrazione di  $^{14}C$  apparente che dipende dalla concentrazione vera del campione  $pMC_s$ , secondo la relazione:

$$pMC_{app} = \frac{m_s pMC_s + (m_{tot} - m_s) pMC_{blk}}{m_{tot}}$$

dove  $m_s$  è la quantità di  $CO_2$  raccolta per il campione incognito,  $m_{tot}$  quella totale,  $pMC_{blk}$  è la concentrazione “apparente” misurata nei campioni *blank* (per una spiegazione più dettagliata si veda l’Allegato A3).

$pMC_s$  è l’errore sperimentale.

Età convenzionale radiocarbonio BP: *Before Present*, 1950.

Età calibrata BC: *Before Christ*. Calibrazione ottenuta con software OxCal.

## 5.4 Analisi palinologiche

Presso il Laboratorio di Palinologia dell’Università di Firenze, secondo la metodologia descritta nell’Allegato A1, sono stati analizzati 43 campioni distribuiti lungo tutta la sezione studiata: livelli terrigeni alla base, *calcareous tufa* e travertini (Fig. 5.10). Il polline, ottimamente preservato, è stato ritrovato in abbondanza ad eccezione di 11 livelli, praticamente sterili. Le concentrazioni polliniche (Fig. 5.11), espresse in “granuli/g”, variano tra 8,39 e 796,14. I conteggi sono mostrati nelle Figure 5.11 e 5.12; le figure sono suddivise in 10 intervalli (PB1-10), dalla base (quota di riferimento 0) al tetto della successione, sulla base dei differenti intervalli litologici.

Sono stati riconosciuti 89 taxa pollinici: 30 appartengono a specie arboree (PA, per es. *Pinus*, *Quercus*, *Carpinus*) e 59 a specie erbacee ed arbustive (PNA, per es. Asteracee, Poacee, *Vitis*). La lista floristica è riportata nell’Allegato B (Tab. B.2).

Tra le arboree (Fig. 5.11) praticamente sempre presenti dalla base al tetto: *Pinus*, *Quercus* deciduo, *Carpinus*, *Olea*. *Pinus* raggiunge le percentuali più elevate nei campioni terrigeni CB3a (80%), CB3c (55%) e CB8 (85%) e nel campione di *calcareous tufa* CB12 (75%). In tutti gli altri campioni è variabile tra il 2% (CB14b) ed il 33% (CB20). *Quercus* deciduo, irrilevante nei campioni terrigeni (0,5-1,5%), oscilla nei livelli carbonatici tra il 6,5% (in CB12) ed il 45% (in CB14b). *Carpinus* aumenta a partire dal campione CB9 (6%), raggiungendo valori massimi intorno al 16% in CB18 e CB18a. *Olea* aumenta a partire dal campione CB10 (3,5%), raggiungendo l’11% in CB14. Altre arboree trovate in modo abbastanza continuo sono: *Quercus ilex* e *Corylus*, entrambi praticamente assenti nei livelli terrigeni e variabili poi, in quelli carbonatici, fino al 6% il primo e fino al 5,3% il secondo. Presenti infine *Juglans*, *Alnus*, Cupressaceae, *Ulmus*, *Betula*, *Cedrus*, *Populus*, *Fagus*, *Fraxinus*, *Abies*, *Acer*, *Castanea*, *Celtis*, *Cornus*, *Picea*, *Salix* e *Tilia*.

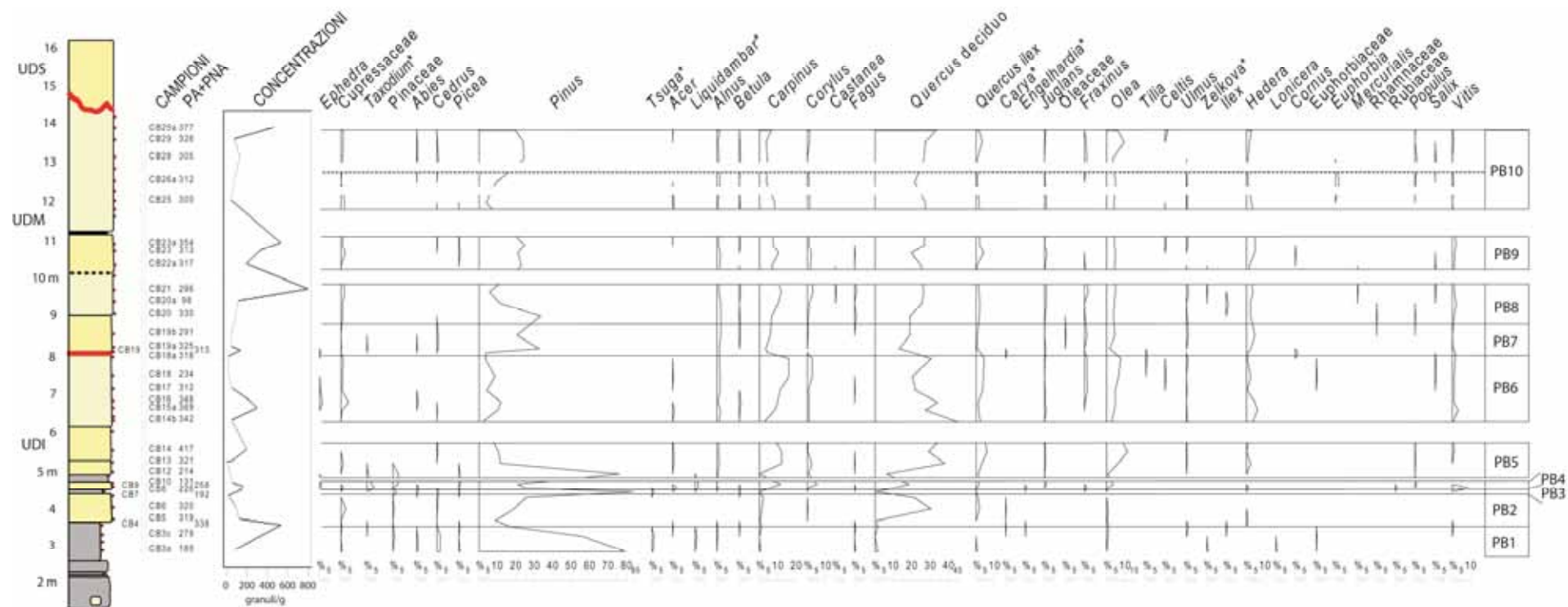


Fig. 5.11 - Podere Bagnoli: concentrazioni polliniche e diagramma palinologico di dettaglio (1/2) (con l'asterisco sono evidenziati i taxa rimaneggiati).

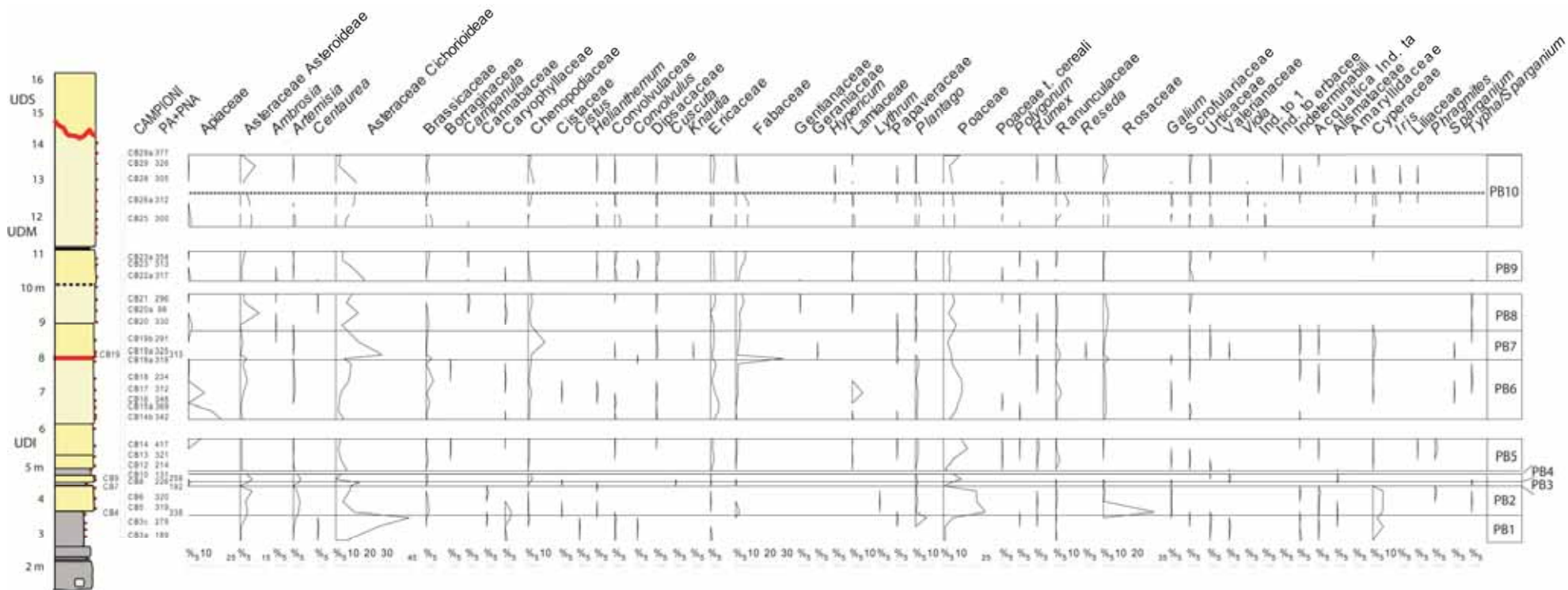


Fig. 5.12 - Podere Bagnoli: diagramma palinologico di dettaglio (2/2).



Tra le non arboree prevalgono Asteraceae Cichorioideae ed Asteroideae e Poaceae, le prime molto diffuse fin dai livelli terrigeni basali. In particolare, le Asteraceae Cichorioideae variano tra 1,5-45% in CB4, le Asteraceae Asteroideae tra 0,5-11% in CB20a e le Poaceae tra 0,5-25% in CB5. Sono poi presenti in modo significativo Apiaceae, con due picchi pari al 20,5% ed al 13,5% in CB14b e CB15a, Fabaceae, con picco al 27% in CB19, Rosaceae con picco al 30% in CB5, Cyperaceae con valori intorno al 5% fino al campione CB7, *Artemisia* con picco fino al 4% in CB10, *Hedera*, Ericaceae, Chenopodiaceae, Brassicaceae, *Vitis*, Convolvulaceae, Ranunculaceae. Sporadici infine *Ambrosia*, Boraginaceae, *Campanula*, Cannabaceae, Caryophyllaceae, *Centaurea*, Poaceae t. cereali, Cistaceae (inclusi *Cistus* ed *Helianthemum*), *Convolvulus*, *Cuscuta*, Dipsacaceae (incluso *Knautia*), *Ephedra*, Euphorbiaceae (inclusi *Euphorbia* e *Mercurialis*), *Galium*, Gentianaceae, Geraniaceae, *Hypericum*, *Ilex*, Lamiaceae, *Lonicera*, *Lythrum*, Papaveraceae, *Polygonum*, *Reseda*, Rhamnaceae, Rubiaceae, *Rumex*, Scrofulariaceae, Urticaceae, Valerianaceae, *Viola*, Alismataceae, Amaryllidaceae, *Iris*, Liliaceae, *Phragmites*, *Sparganium* e *Typha/Sparganium*.

Sono presenti anche spore di Funghi, teche di Amebe, tegumenti e peli animali, frustoli di Diatomee, rari granuli di *Pseudoschizaea* sp., frammenti di pareti vegetali e, nella parte basale della successione (unità deposizionale inferiore), cisti di Dinoflagellati.

Sono stati anche ritrovati, prevalentemente nell'unità deposizionale inferiore, sporadici granuli di polline del Pleistocene inferiore-medio come *Engelhardia*, *Carya*, *Liquidambar*, *Taxodium*, *Tsuga* e *Zelkova* (quest'ultimo taxon scompare dall'Italia centrale circa 30 ka BP; Follieri *et al.*, 1998). Questi taxa, evidenziati con un asterisco in Figura 5.11, sono considerati, in base all'età tardo quaternaria della successione, rimaneggiati.

## 5.5 Quantificazioni climatiche

I dati pollinici sono stati trattati con una tecnica di quantificazione climatica per il calcolo dei valori di temperatura e precipitazione, come sinteticamente spiegato in Allegato C, secondo il metodo messo a punto dalla Dott.ssa S. Fauquette dell'Institut des Sciences de l'Evolution di Montpellier (*Climatic Amplitude Method*; Fauquette *et al.*, 1998). In particolare i valori calcolati dal dato pollinico fossile sono riportati nell'Allegato C.2 e sono espressi come valori minimi, medi e massimi annui. I valori medi delle temperature annue (Ta) variano tra 13° e 20°C mentre quelli delle precipitazioni (Pa) tra 600 e 1200 mm/anno (Fauquette, com. personale).

Nell'area in esame le temperature medie annuali, massime e minime, sono rispettivamente di 19,5°C e di 9,6°C (temperatura media pari a 14,5°C) mentre le precipitazioni medie annue sono attorno ai 700 mm (dati trentennali -1961/1990- provenienti dalla stazione meteorologica di San Gimignano).

## 5.6 Analisi isotopiche

Analisi isotopiche sono state eseguite su 36 campioni travertinosi dei 43 già sottoposti ad indagini palinologiche. Le analisi sono state eseguite in duplicato presso il laboratorio isotopico della School of Environmental Science di Norwich, University of East Anglia (UK) secondo la metodologia descritta nell'Allegato A2.ii. I singoli valori sono riportati nell'Allegato D.2 (Tab. D.2.1). Presso il Dipartimento di Scienze della Terra a Firenze è stato analizzato anche un campione recente raccolto alla sorgente (novembre 2009) (Tab. 5.3).

I valori fossili del  $\delta^{18}\text{O}$  non mostrano oscillazioni significative (-6,43‰/-4,57‰ PDB) al contrario di quelli del  $\delta^{13}\text{C}$  (-3,29‰/3,05‰ PDB) (Tab. 5.3).

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)
<b>Valore minimo campioni fossili</b>	-6,43	-3,29
<b>Valore massimo campioni fossili</b>	-4,57	3,05
<b>Campione recente</b>	-8,00	2,68

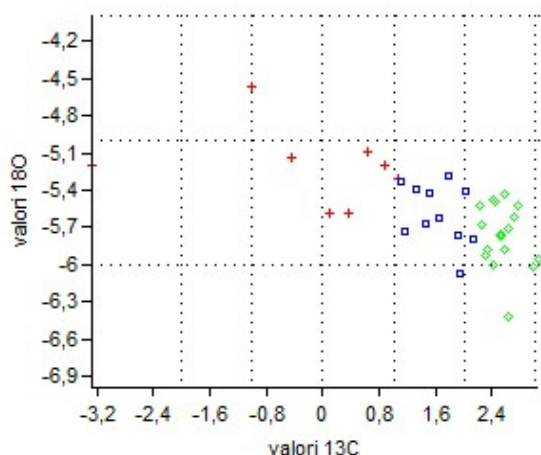
Tab. 5.3 - Podere Bagnoli: range di variazione dei valori isotopici del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  per i campioni fossili e valore  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  del campione recente.

I valori  $\delta^{18}\text{O}$  hanno una distribuzione normale (con un valore medio pari a -5,60‰); il  $\delta^{13}\text{C}$  presenta invece una distribuzione più complessa (valore della mediana pari a 2,09‰) che consente di individuare 3 popolazioni distinte (Allegato D.2: Figg. D.2.1 e D.2.2)

Nel campione carbonatico recente (Tab. 5.3):

- il valore del  $\delta^{18}\text{O}$  si differenzia dal record fossile assumendo un valore marcatamente più negativo.
- il valore del  $\delta^{13}\text{C}$  è invece perfettamente confrontabile con i valori fossili, in particolare è molto simile al valore della mediana.

In Figura 5.13 è mostrata la correlazione tra i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  (suddivisi in 3 popolazioni identificate con colori diversi). Appare evidente come la correlazione sia inversa, con l'indice di correlazione  $r$  più negativo per il gruppo rosso (valori più negativi del  $\delta^{13}\text{C}$ ).



Indice di correlazione lineare r:

Gruppo rosso (con esclusione del valore estremo  $\delta^{13}\text{C} = -3,29\text{‰ PDB}$ ): -0,56

Gruppo blu: -0,39

Gruppo verde: -0,27

Fig. 5.13 - Correlazione tra i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  (‰, PDB) misurati al Podere Bagnoli.

$\delta^{18}\text{O}$ : Partendo dal valore del  $\delta^{18}\text{O}$  del campione recente e conoscendo anche il  $\delta^{18}\text{O}_w$  di un campione di acqua attuale prelevato alla sorgente (-5,48‰ SMOW, Vaselli & Huertas, com. personale), la temperatura dell'acqua di precipitazione è stata calcolata applicando l'equazione di Hays & Grossman (1991) (Par. 1.5.1). I risultati sono mostrati in Tab. 5.4; qui è riportato anche il valore di temperatura calcolato per il valore medio della distribuzione dei campioni fossili. Il valore di circa 27°C, calcolato per il campione recente, risulta essere piuttosto alto se confrontato con quello misurato alla sorgente (23°C; Casagli *et al.*, 1990). I valori fossili restituiscono invece temperature variabili tra circa 12°C e 20°C con valore medio intorno ai 16°C.

	Valori misurati (‰)	Temperatura calcolata (°C)
$\delta^{18}\text{O}_w$ (SMOW)	-5,48	
$\delta^{18}\text{O}_c$ recente (PDB)	-8,00	27,45
$\delta^{18}\text{O}_c$ valore medio fossile (PDB)	-5,6	16,22
$\delta^{18}\text{O}_c$ valore max fossile (PDB)	-4,57	11,83
$\delta^{18}\text{O}_c$ valore min fossile (PDB)	-6,43	19,95

Tab. 5.4 - Calcolo della temperatura di precipitazione della calcite utilizzando l'equazione di Hays e Grossmann (1991).

$\delta^{13}\text{C}$ : L'equazione di Panichi e Tongiorgi (1975), che lega il valore del  $\delta^{13}\text{C}$  della calcite al valore del  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  (Par. 1.5.2), è stata applicata alle tre popolazioni riconosciute. Qui di seguito sono indicati i valori corrispondenti.

Gruppo rosso: da -14,45 (valore estremo) a -9,23‰ PDB.

Gruppo blu: da -9,15 a -7,92‰ PDB.

Gruppo verde: da -7,85 a -6,84‰ PDB.

La maggioranza dei campioni ha quindi un valore  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  corrispondente compreso tra circa -7 e -9‰ PDB.

Il campione recente, in accordo con il record fossile, ha un valore corrispondente pari a -7,28‰ PDB.

## 5.7 Sintesi dei risultati

L'integrazione e il confronto dei diversi dati raccolti attraverso l'applicazione dello strumento palinologico, incluso l'utilizzo delle funzioni di transfer e la geochimica, consentono di effettuare una sintesi (Fig. 5.14) che di seguito viene organizzata sulla base dei 10 intervalli (PB1-10) già definiti per i diagrammi di dettaglio.

**PB1. 3-3,65 m (campioni CB3a, CB3c e CB4):** Livello di argille sabbiose alla base della successione dove si registra una progressiva diminuzione del pino, l'elemento arboreo dominante, ed una associata espansione delle piante erbacee (Asteraceae Cichorioideae). Presenti anche le piante acquatiche (2,5-6,5%, Cyperaceae).

Le quantificazioni climatiche rivelano  $T_a$  variabili tra circa 17°, 16° e 20°C e  $P_a$  di 937, 840 e 1196 mm/anno (rispettivamente in CB3a, CB3c e CB4).

I dati isotopici non sono disponibili per questo intervallo.

**PB2. 3,8-4,4 m (campioni CB5, CB6 e CB7):** Con questo intervallo ha inizio la deposizione dei *calcareous tufa*. Le piante erbacee, dopo un picco in corrispondenza del campione CB5, marcato dalla presenza di Rosaceae, Poaceae ed Asteraceae Cichorioideae, diminuiscono verso il tetto dell'intervallo. Si osserva poi il marcato aumento di arboree come *Pinus* (picco in CB7) e latifoglie decidue di foresta temperata (querce decidue, picco nel campione CB6) la cui presenza da questo livello diventa continua e dominante lungo tutta la successione. *Artemisia* è presente lungo tutto l'intervallo con valori tra il 2 ed il 4% e si osserva anche la presenza costante di Cyperaceae (ca 5-6%)

Dal campione CB5 al campione CB7 si osserva un lieve aumento delle  $T_a$  che variano tra 15° e 16°C. I valori delle  $P_a$ , più variabili rispetto alle temperature, sono di 598, 1099 e 630 mm/anno (rispettivamente in CB5, CB6 e CB7).

Da qui ha inizio il record isotopico: sia il  $\delta^{13}\text{C}$  (2,15/2,6‰) che il  $\delta^{18}\text{O}$  (-5,4/-5,8‰) mostrano valori relativamente costanti.

**PB3. CB8 (4,55 m):** Livello siltoso che interrompe la sedimentazione carbonatica. *Pinus* è il taxon più rappresentato (85%); tra le erbacee prevalgono Asteraceae Cichorioideae (ca

9%). Per questo livello non sono disponibili né dati di quantificazione climatica né dati isotopici.

**PB4. 4,65-4,75 m (campioni CB9 e CB10):** *Calcareous tufa* in cui dominano le piante arboree come *Pinus* (CB10) e latifoglie decidue di foresta temperata, tra le quali, dal campione CB9, oltre a *Quercus* deciduo, si ha anche un incremento di *Carpinus* e *Corylus*; le essenze mediterranee sono registrate per la prima volta con valori maggiori del 5% (CB9). Le piante erbacee sono subordinate: è tuttavia in questo livello che gli elementi steppici (*Artemisia* ed *Ephedra*) raggiungono i valori più alti di tutta la successione, variabili tra il 3 ed il 5%.

Le Ta variano da 19°C a 13,5°C dal campione CB9 al campione CB10; i valori delle Pa sono costanti (840 mm/anno).

Diminuiscono anche i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (da 2,3 a 1,2‰) mentre è in lieve aumento il  $\delta^{18}\text{O}$  (da -5,9 a -5,7‰).

**PB5. 5,03-6,1 m (campioni CB12, CB13, CB14 e CB14a):** *Calcareous tufa* caratterizzati, come quelli sottostanti (PB2 e PB4), dalla dominanza delle piante arboree che qui raggiungono percentuali tra le più alte dell'intera successione (tra 60 e 90%): tra queste, ad eccezione del livello basale dove il pino è il taxon dominante, spiccano le latifoglie decidue di foresta temperata (picco campione CB13) e le essenze mediterranee che nel campione CB14 raggiungono valori maggiori del 15% (associazione olivo-leccio). Erbe come Poaceae aumentano dal campione CB12 al campione CB14.

Ta e Pa molto simili all'intervallo precedente PB4: si registrano infatti valori praticamente costanti delle Pa (880-840 mm/anno) mentre le Ta diminuiscono da 19° a 14°C (da CB12 a CB14).

I valori isotopici sono disponibili anche per il campione CB14a (virtualmente sterile in palinomorfi). In particolare aumentano i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (da 1‰ in CB12 a 2,8‰ in CB14a) mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  tende verso valori più negativi (da -5,3‰ in CB12 a -5,5‰ in CB14a).

**PB6. 6,4-8,05 m (campioni CB14b, CB15, CB15a, CB16, CB17, CB18 e CB18a):** Primo pacco di travertini caratterizzato dalla buona rappresentazione di piante arboree come latifoglie decidue termofile (picco in CB16 e CB18a) ed elementi mediterranei (picco CB18a). Le piante erbacee, con valori intorno al 30%, mostrano due picchi: campione CB14b e CB17. Il pino non mostra oscillazioni rilevanti con percentuali comprese tra il 5 ed il 10%. Gli elementi montani esigenti così come i taxa steppici non superano l'1,5% nei campioni CB16 e CB17. Le Ta aumentano (16°-17,4°C campione CB14b-CB17) per poi diminuire (14,4°C in CB18 e CB18a). Le Pa sono più alte per il campione CB14b (ca 940 mm/anno) e poi costanti per gli altri campioni (840 mm/anno).

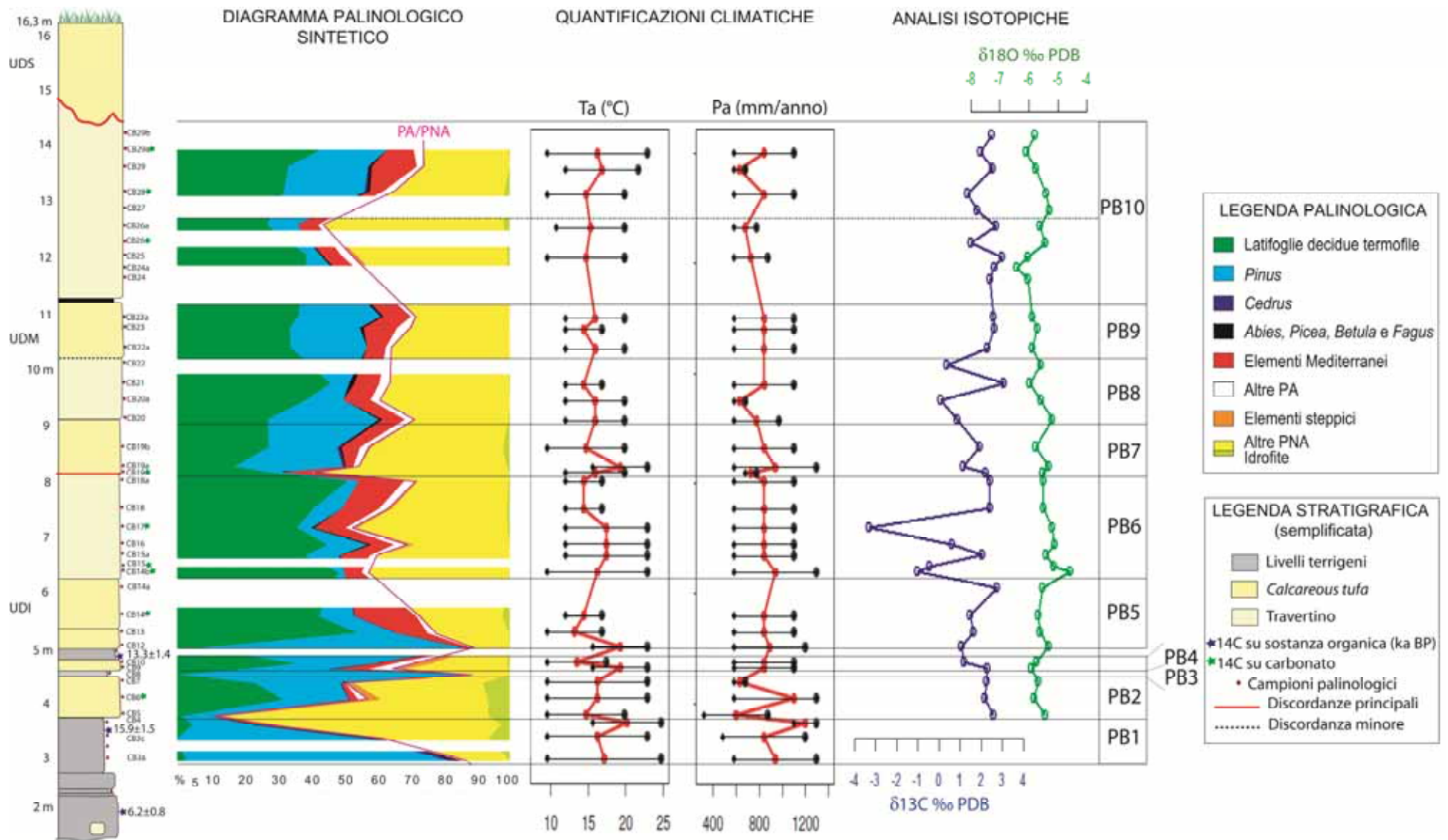


Fig. 5.14 - Podere Bagnoli: datazioni, diagramma palinologico sintetico, ricostruzioni climatiche (Ta e Pa) e valori isotopici.

La curva del  $\delta^{13}\text{C}$  mostra due picchi negativi, raggiungendo i valori più negativi di tutta la successione (-1‰ e -3,2‰ rispettivamente in CB14b e CB17). Più costante il  $\delta^{18}\text{O}$ , con valore meno negativo in CB14b (-4,5‰) e poi praticamente costante nei campioni soprastanti (-5,1‰/-5,5‰).

Con questo intervallo ha termine il primo ciclo di deposizione carbonatica (unità deposizionale inferiore) marcata al tetto da una discontinuità (Capezzuoli *et al.*, 2008).

**PB7. 8,2-8,65 m (campioni CB19, CB19a e CB19b):** Primo pacco di *calcareous tufa* dell'unità deposizionale media. La vegetazione prima dominata da piante erbacee (CB19 con picco Fabaceae), viene poi colonizzata da piante arboree: si osserva un aumento delle latifoglie decidue termofile e del pino mentre gli elementi mediterranei sono sempre presenti intorno al 5% circa. Da segnalare la presenza delle idrofite, quella sporadica del cedro, e, tra gli elementi montani esigenti, di *Abies* e *Betula*.

Le Ta, intorno ai 15°C, aumentano nel campione CB19a (19°C). Stesso andamento per le Pa: 730, 940 e 840 mm/anno (rispettivamente in CB19, CB19a e CB19b).

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$ , intorno al 2‰ in CB19 e CB19b e minori in CB19a (1,1‰), hanno un trend inversamente correlato a quello dei dati di quantificazione climatica. Piuttosto costanti i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  (ca -5,5‰).

**PB8. 9,15-9,8 m (campioni CB20, CB20a, CB21 e CB22):** Travertino in cui si osserva una generale dominanza delle piante arboree. Prosegue il trend di aumento di piante come le latifoglie decidue termofile (circa 20%) iniziato nei *calcareous tufa* (PB7). Dal campione CB20 a CB21 si osserva anche il declino delle percentuali del pino e l'aumento delle erbe (Asteraceae, picco CB20a); le essenze mediterranee sono praticamente costanti (intorno al 5%). Tra gli elementi montani esigenti (ca l'1,5%) è da segnalare la presenza di *Fagus* e *Betula*.

Le Ta, costanti nei campioni CB20 e CB20a (ca 16°C), diminuiscono in CB21 (14,4°C). Variabili le Pa, con valore più basso nel campione mediano (rispettivamente 970, 680 e 1.100 mm/anno in CB20, CB20a e CB21).

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono, come nel precedente intervallo di travertino (PB6, Fig. 5.14), fortemente variabili: intorno allo 0‰ in CB20, CB20a e CB22 ed oltre il 3‰ in CB21. Il  $\delta^{18}\text{O}$  varia invece tra -5,1‰ e -5,9‰.

L'intervallo è delimitato al tetto da una discontinuità fisica minore.

**PB9. 10,45-11 m (campioni CB22a, CB23 e CB23a):** *Calcareous tufa*; qui le arboree, rappresentando oltre il 60% della vegetazione, dominano sulle erbacee. *Pinus* e latifoglie termofile, come le querce decidue ed il carpino, sono i taxa più rappresentati, con valori piuttosto costanti in tutto l'intervallo. Le essenze mediterranee, 5-10%, aumentano dalla

base al tetto con un picco nel campione CB23. Gli altri gruppi vegetazionali sono in percentuali praticamente irrilevanti.

Poco variabili i valori delle Ta (16°C in CB22a e CB23a e 14,4°C in CB23) e costanti le Pa (840 mm/anno).

Anche i valori isotopici sono piuttosto costanti:  $\delta^{13}\text{C}$  circa 2,5‰ e  $\delta^{18}\text{O}$  pari a -5,8‰.

**PB10. 11,7-14,3 m (CB24, CB24a, CB25, CB26, CB26a, CB27, CB28, CB29, CB29a e CB29b):** Intervallo di travertino al tetto della unità deposizionale media. Molti campioni sono virtualmente sterili in palinomorfi (CB24, CB24a, CB26, CB27 e CB29b).

- **Campioni CB25 e CB26a (12,1-12,65 m):** sono caratterizzati da una diminuzione, da CB25 a CB26a, di arboree come le latifoglie termofile e da un conseguente aumento di piante erbacee. Aumenta il pino e costanti sono le essenze mediterranee. Il gruppo degli elementi steppici (*Artemisia*) è presente in CB25 con valori intorno all'1,5%. In CB26a si osserva una vegetazione costituita dal 50% da piante arboree e dal 50% da erbacee ed arbustive.
- **Campioni CB28, CB29 e CB29a (13,25-14 m):** costante aumento di piante arboree come le latifoglie decidue temperate rispetto ai campioni CB25 e CB26a. Aumentano anche le essenze mediterranee per subire però una diminuzione nel campione CB29a (circa 5%). Il pino rappresenta in tutto l'intervallo il 20% della vegetazione. Si registra anche la presenza sporadica di elementi montani esigenti come *Abies* e *Betula* e conifere meso-termiche come *Cedrus*.

In generale, in tutto l'intervallo (PB10; Fig. 5.14), si osservano due andamenti: nei campioni CB25 e CB26a si osserva l'aumento di piante non arboree, soprattutto a spese delle latifoglie termofile (costanza del pino e delle essenze mediterranee); nei campioni sovrastanti (CB28, CB29 e CB29a) si ha invece una tendenza opposta con un generale incremento di tutte le specie arboree (latifoglie, incluse le essenze mediterranee, e pino). Da segnalare anche la presenza in CB25, CB26a e CB28 delle idrofite. Al tetto della deposizione travertinoso (campione CB29a) le specie arboree rappresentano più del 70% della vegetazione totale.

I valori delle Ta sono piuttosto costanti nei campioni CB25, CB26a e CB28 (14,7°-15,3°C), mentre si alzano in CB29 e CB29a (ca 16,5°C). I valori delle Pa, con oscillazioni più accentuate rispetto alle Ta, sono inversamente correlati a quest'ultime: in particolare, in un trend di diminuzione dei valori (870, 770 e 680 mm/anno in CB25, CB26a e CB29), si osservano due picchi più positivi in CB28 e CB29a (1.100 mm/anno).

I valori del  $\delta^{13}\text{C}$ , come nei precedenti intervalli di travertino (PB6 e PB8), sono abbastanza variabili: in particolare si osservano tre picchi più negativi in CB26, CB27-CB28 e CB29a



(rispettivamente 1,5‰, 1,7-1,3‰ e 1,9‰) mentre i valori degli altri campioni sono intorno al 2,7‰. I valori del  $\delta^{18}\text{O}$  invece hanno un andamento inversamente correlato a quelli del  $\delta^{13}\text{C}$  (con variazioni meno marcate): in particolare si osserva una diminuzione dei valori passando dal campione CB24 a CB24a (-6/-6,5‰), un aumento fino al campione CB27 (-5,3‰), una nuova diminuzione fino al campione CB29a (-6,1‰) ed un valore maggiore per il campione al tetto CB29b (-5,8‰).

## 5.8 Discussione e conclusioni

La sezione di Bagnoli, sulla base sia di datazioni  $^{14}\text{C}$  di alcuni livelli organici appartenenti a diversi sintemi della Valdelsa sia di correlazioni di stratigrafia fisica, è stata collocata cronologicamente nell'intorno di 14-15 ka BP (Tardiglaciale) e quindi attribuita al Sintema Torrente Foci (Fig. 5.3; Capezzuoli *et al.*, 2008; 2010).

La mancanza di datazioni dirette su questa sezione deriva dal fatto che precedenti datazioni U/Th non hanno restituito buoni risultati (Capezzuoli *et al.*, 2010). Nell'ambito di questa ricerca sono state quindi sperimentate nuove tecniche di datazione: datazioni con metodo  $^{14}\text{C}$  sui carbonati e  $^{14}\text{C}$  sulla sostanza organica estratta dal sedimento (quest'ultime in parte ancora in corso).

Le datazioni  $^{14}\text{C}$  effettuate sui carbonati hanno restituito dati discutibili (età talvolta invertite rispetto all'ordine stratigrafico; Tab. 5.1). Tali carbonati, a causa di differenti "contaminazioni" durante la loro genesi, non sono infatti risultati essere ottimali per questa metodologia di datazione (Horvatinčić, com. personale).

Tre datazioni  $^{14}\text{C}$  sugli acidi umici estratti in campioni terrigeni basali indicano invece età pari a  $6.2 \pm 0.8$  ka BP (DAT 1) e intorno a  $15.9 \pm 1.5$  -  $13.3 \pm 1.4$  ka BP (DAT 3 e DAT 4) (Fig. 5.10 per la posizione dei campioni). Le datazioni DAT 3 e DAT 4, in sequenza, confermano quindi un'età tardiglaciale della successione. La datazione stratigraficamente più bassa invece (DAT 1), restituisce un'età olocenica, in netto disaccordo con i due campioni soprastanti.

L'analisi palinologica di tutti i campioni prelevati nella successione del Podere Bagnoli ci consente di tracciare la storia floristico-vegetazionale e climatica durante la quale si è formato il deposito.

I livelli terrigeni alla base della sezione (PB1, Fig. 5.14) registrano una progressiva diminuzione delle arboree prevalentemente rappresentate da conifere (*Pinus*) ed il progressivo incremento prima di Asteraceae e poi di Poaceae e Rosaceae. I dati di

quantificazione climatica testimoniano comunque un buon tasso di umidità ( $P_a >$  di 800 mm/anno, con picco fino a 1200 mm/anno) e  $T_a$  piuttosto elevate (picco a 20°C).

L'inizio della deposizione carbonatica è marcato dal massimo incremento di erbacee come Rosaceae e Poaceae (in CB5, PB2; Fig. 5.14); tale incremento rappresenta la fase conclusiva di un trend iniziato precedentemente nei livelli terrigeni e culminato con la massima espansione delle Asteraceae Cichorioideae in CB4. Si osserva anche una contemporanea diminuzione dei valori delle  $T_a$  (< di 15°C) e delle  $P_a$  (< di 550 mm/anno) (Fig. 5.14). Da questo momento in poi (CB6, PB2) l'ambiente viene velocemente colonizzato da una vegetazione tipica di climi temperati (es. prima querce decidue, poi olivo e leccio), con  $T_a$  praticamente sempre comprese tra 14° e 19/20°C e  $P_a$  maggiori di 800 mm/anno (Fig. 5.14).

Riflesso di tale cambiamento ambientale è l'inizio della deposizione stessa dei *calcareous tufa* prima e dei travertini dopo.

La buona corrispondenza tra la presenza di latifoglie di foresta temperata e la deposizione carbonatica è confermata anche osservando i livelli terrigeni soprastanti: l'interruzione della deposizione carbonatica coincide infatti con una brusca diminuzione di gran parte delle specie arboree (ed erbacee) e con un incremento del pino (insieme ad Asteraceae Cichorioideae, campione CB8; Figg. 5.11 e 5.12).

L'unità deposizionale inferiore si sviluppa, dal campione CB13 al campione CB18a (PB5 e PB6, Fig. 5.14), sotto un clima temperato a buon tasso di umidità con alternanza tra picchi di latifoglie termofile, es. CB13, e di elementi mediterranei, es. CB14. Il tetto dell'unità (campioni CB18 e CB18a) è caratterizzato da un abbassamento delle  $T_a$  (ca 14°C).

È nei primi campioni dell'unità deposizionale media (CB19 e CB19a, PB7; Fig. 5.14) che si osserva il più marcato cambiamento vegetazionale di tutta la sequenza carbonatica: le latifoglie temperate, inclusi i taxa mediterranei, raggiungono i valori più bassi, con un aumento marcato delle piante erbacee; le  $T_a$  aumentano con picco fino a oltre 19°C e le  $P_a$  diminuiscono a 700 mm/anno. La buona correlazione di queste evidenze con la superficie di discordanza principale che separa le due unità, porta ad ipotizzare che tale discontinuità registri una fase ambientale durante la quale non sarebbero più verificate le condizioni necessarie alla deposizione dei carbonati (clima, input di acqua incrostante e/o termale).

Nei campioni soprastanti dell'unità media (PB7-10; Fig. 5.14) si osserva poi il nuovo aumento delle specie arboree temperate, in percentuali sempre piuttosto elevate fino alla fine del record. L'assenza di livelli terrigeni ed un maggior spessore dei livelli a

travertino indicano un probabile maggior input di acqua termale in questa unità rispetto a quella sottostante.

Sebbene il fattore climatico/ambientale sia sicuramente un importante controllo nel passaggio tra deposizione terrigena e carbonatica, come anche evidenziato da molteplici studi sull'argomento (es. Henning *et al.*, 1983; Burjachs & Juliá, 1994; Capezzuoli *et al.*, 2010), nel considerare ed interpretare le evidenze floristiche (e quindi i dati di quantificazione climatica) bisogna anche prendere in considerazione eventuali fattori tafonomici che potrebbero aver condizionato i diversi assemblaggi pollinici sotto condizioni di deposizione terrigena e carbonatica.

Vermoere *et al.* (1999) a questo proposito, nel loro studio di due sezioni travertinose turche, sottolineano come in questo tipo di deposito si abbia una sovra-rappresentazione della vegetazione locale rispetto a quella regionale (più strettamente legata al segnale climatico).

La contrapposizione quindi tra le alte percentuali del pino associate ad i livelli terrigeni, e la consistente presenza di latifoglie di foresta temperata e di erbacee -es. Asteraceae Cichorioideae- in tutta la successione carbonatica potrebbe anche essere conseguenza di un diverso tipo di trasporto e quindi di deposizione (terrigena vs carbonatica). Lo spettro pollinico dei livelli terrigeni, associati alla fase strettamente erosiva del sistema fluviale, può quindi riflettere condizioni vegetazionali più ampie a scala di bacino rispetto alla vegetazione più locale registrata nelle fasi palustri (*calcareous tufa* e travertini).

Possibile evidenza e conseguenza di una vegetazione locale contrapposta ad una più regionale è anche data dalla difficoltà di interpretazione del dato di quantificazione climatica che mostra diverse oscillazioni dei valori di  $T_a$  e  $P_a$  lungo tutto la successione. La sovra-rappresentazione di alcuni tipi di piante può infatti sbilanciare le quantificazioni climatiche, alterando in parte il segnale climatico primario.

Il record isotopico del  $\delta^{18}O$ , variando tra -6,43 e -4,57‰ PDB (Fig. 5.14), non mostra significative oscillazioni; ciò è in accordo con il dato palinologico, che non registra variazioni climatiche di rilievo durante l'intervallo carbonatico.

Il valore piuttosto elevato di temperatura dell'acqua che si ottiene applicando l'equazione di Hays & Grossmann (1991) al campione recente di travertino (Tab. 5.4), rende più difficile l'interpretazione del valore fossile del  $\delta^{18}O$  dei carbonati in senso assoluto (come valore di temperatura dell'acqua di precipitazione). Bisogna tuttavia considerare che, seppur in presenza di disequilibrio alla sorgente, allontanandosi da questa (campioni fossili) si assiste ad un generale riequilibrio della temperatura dell'acqua a basso termalismo con quella atmosferica (Gonfiantini *et al.*, 1968).

Nel tentativo quindi di analizzare i valori in senso assoluto è stata applicata l'equazione di Hays & Grossman, secondo la quale le temperature di precipitazione variano tra circa 12° e 20°C (Tab. 5.4). Confrontando la curva dei valori del  $\delta^{18}\text{O}$  con quella ricostruita dai dati di temperatura (Fig. 5.14) non sembra tuttavia esistere alcuna corrispondenza puntuale. A tale proposito, anche i diagrammi di dispersione che associano i dati di temperatura, precipitazione e quelli isotopici non mostrano una correlazione significativa tra le diverse serie di valori (Figg. 5.15 e 5.16). Tale complicazione potrebbe essere anche legata al fatto che la successione carbonatica di Bagnoli è, subordinatamente, condizionata da dinamiche di circolazione profonda (acqua termale) indipendenti dalle condizioni climatiche.

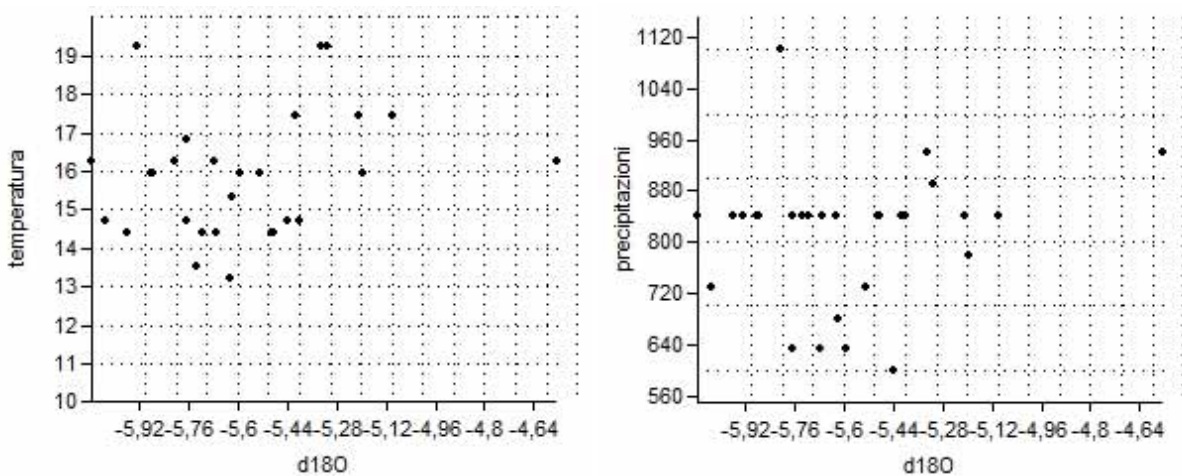


Fig. 5.15 - Podere Bagnoli: correlazione tra i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  (‰, PDB) e temperature (°C) ( $r: 0,25$ ) e correlazione tra i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  (‰, PDB) e precipitazioni (mm/anno),  $r: 0,14$ .

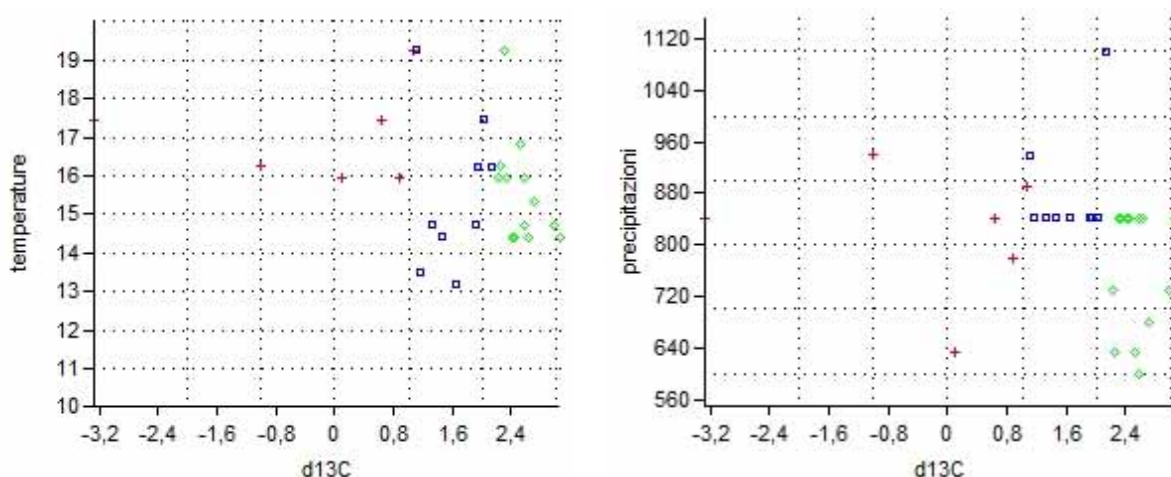


Fig. 5.16 - Podere Bagnoli: correlazione tra i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (‰, PDB) e temperature (°C) ( $r: -0,29$ ) e correlazione tra i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  (‰, PDB) e precipitazioni (mm/anno),  $r: -0,19$ .

È comunque evidente dal dato pollinico come tutta la successione carbonatica sia vincolata alle condizioni ambientali/climatiche e riferibile appunto ad un intervallo

climaticamente stabile; il principale cambiamento climatico/ambientale avviene probabilmente al passaggio tra deposizione terrigena e carbonatica.

Il record del  $\delta^{13}\text{C}$  risulta difficilmente interpretabile (Fig. 5.14). Applicando l'equazione di Panichi e Tongiorgi (1975) emerge la complessità dell'origine della  $\text{CO}_2$  che sembra essere legata a più fattori. Sebbene una prima analisi statistica abbia mostrato la presenza di più popolazioni di dati, la maggior parte dei valori ( $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  ricalcolato) sono compresi tra -7/-9‰ PDB, valore molto simile a quello della componente atmosferica. Trattandosi di depositi originatisi da una sorgente a basso termalismo è possibile ipotizzare un meccanismo di *mixing* tra una  $\text{CO}_2$  di origine più superficiale (sostanza organica nel suolo) ed una più profonda legata alla dissoluzione dei calcari dell'acquifero. In tal caso tempi diversi di residenza dell'acqua nell'acquifero limiterebbero o aumenterebbero la componente profonda. Le diverse popolazioni di valori rifletterebbero quindi diversi gradi di "contaminazione" superficiale e profonda, che avrebbero interessato, in ugual modo anche il campione recente.

Osservando anche i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  rimane quindi indubbia, pur trattandosi di una sorgente a basso termalismo, l'importanza, qui a Bagnoli, della componente profonda. Tale evidenza è avvalorata anche dall'attività del  $^{14}\text{C}$  del campione recente di tufa raccolto vicino alla sorgente (Tab. 5.1): la bassa attività registrata, riferibile a quella di un campione di circa 17 ka fa, testimonia infatti la presenza di una sorgente di carbonio più antica, legata alla dissoluzione dei calcari dell'acquifero e quindi profonda (Horvatinčić, com. personale).

È infine interessante notare come nella successione gli intervalli definiti propriamente travertinosi mostrino le fluttuazioni più marcate del  $\delta^{13}\text{C}$  con i valori più negativi. Gli intervalli a *calcareous tufa* registrano invece i valori più positivi e con minori fluttuazioni (Fig. 5.14). La distinzione classica su base geochimica tra *calcareous tufa* e travertini (i primi con  $\text{CO}_2$  di origine superficiale ed i secondi con  $\text{CO}_2$  di origine profonda) sembra quindi qui essere invertita, evidenziando la difficoltà di discriminare depositi che sono invece strettamente e geneticamente legati tra di loro (es. Pedley, 2009).

La correlazione inversa tra il  $\delta^{13}\text{C}$  ed il  $\delta^{18}\text{O}$ , soprattutto per la popolazione di valori del  $\delta^{13}\text{C}$  più negativi (gruppo rosso; Fig. 5.13), esclude che uno stesso fenomeno di disquilibrio (es. degassamento) abbia alterato entrambi i record (es. O'Brien *et al.*, 2006). Viene discussa l'ipotesi che fenomeni di diluizione con acqua piovana possano essere responsabili di tale correlazione. Si potrebbe infatti ipotizzare, nonostante la complessità e la variabilità della composizione isotopica della pioggia (legata alla latitudine ed alla morfologia, alla quota, alla temperatura, alla "quantità", ai venti;

Longinelli & Selmo, 2003), che i valori più negativi del  $\delta^{13}\text{C}$  siano dovuti a fasi a maggior piovosità che alterano la firma isotopica, il dato pollinico corrispondente non mostra tuttavia evidenze in questo senso, diluendo la componente profonda, più positiva. Allo stesso modo, sotto condizioni di temperatura costante, una maggior diluizione con acqua piovana potrebbe determinare valori meno negativi del  $\delta^{18}\text{O}$ , assumendo appunto un valore medio della composizione isotopica della pioggia di circa -6‰ (Longinelli & Selmo, 2003).

### 5.8.1 Integrazione tra dato palinologico e dato cronologico

La mancanza, ad oggi, di un set significativo di datazioni assolute attendibili, effettuate direttamente sulla successione del Podere Bagnoli, spinge a discutere il dato cronologico anche su base pollinica, in particolare vengono confrontati i dati palinologici di Bagnoli con quelli di altri record calibrati vicini, Lago dell'Accesa in Toscana meridionale e Lago di Mezzano, Lagaccione, Lago di Vico e Valle di Castiglione nel Lazio settentrionale (Figg. 2.2 e 2.8).

Il dato palinologico di Bagnoli mostra come la quasi totalità dei taxa riconosciuti appartengano ad elementi tipici dell'Europa centro-meridionale (inclusa l'area mediterranea) per il tardo Pleistocene ed attuale. In particolare alcuni taxa chiave (Fig. 5.11), sono:

- Olea: a Bagnoli viene ritrovato dai campioni basali, in percentuali però inizialmente molto basse (< dell'1%). Dal campione CB13 le percentuali aumentano per rimanere sempre intorno a valori del 4-5% (tre picchi di 11,3-8 e 9,5% rispettivamente nei campioni CB14, CB18a e CB29).
- Quercus ilex: compare con percentuali maggiori dell'1% nel campione CB6 (primo pacco carbonatico) ed aumenta, così come *Olea*, dal campione CB13, con valori variabili tra circa 2 e 4-5% in tutta la successione soprastante.
- Elementi montani esigenti: il ritrovamento di taxa montani esigenti come *Picea*, *Abies*, *Betula* e *Fagus* è sempre molto limitato (ciascun taxon sempre minore dell'1%) e sporadico.
- Querce decidue ed altre latifoglie (*Ulmus*, *Carpinus*, *Corylus* e *Tilia*): a Bagnoli l'inizio della deposizione carbonatica (CB6) coincide con l'aumento delle querce decidue, variabili per tutta la sequenza tra il 20 ed il 40%. Insieme alle querce decidue è da segnalare anche la presenza di *Carpinus* (5-16%). *Corylus* (ca 1-5%) e

*Fraxinus* (0,5-2%) sono più rari mentre sporadico è il ritrovamento di *Ulmus*, *Tilia* e *Castanea* (< dell'1%).

- *Cedrus*: viene ritrovato in modo continuo nei livelli terrigeni basali (fino a ca il 2%). Diventa poi sporadico nei campioni carbonatici ( $\leq$  allo 0,5-1%).

Sulla base del dato palinologico e delle datazioni sopra ricordate è possibile formulare due ipotesi di inquadramento cronostratigrafico della successione.

- La prima è in accordo con le due datazioni DAT 3 e DAT 4 e, assumendo erronea la datazione alla base (DAT 1), conferma l'ipotesi di Capezzuoli *et al.* (2010) che attribuisce alla successione un'età tardiglaciale (Fig. 5.17). In gran parte dei siti dell'Italia centrale, l'intervallo antecedente allo *Younger Dryas*, il Tardiglaciale, è infatti caratterizzato, in buon accordo con il dato palinologico di Bagnoli, da una espansione degli elementi di foresta temperata. Al Lago dell'Accesa (Massa Marittima; Drescher-Schneider *et al.*, 2007), l'importante fase di incremento delle querce decidue (15-30%) è registrata tra circa 14-13 ka cal BP (Fig. 5.17C). Tale fase è caratterizzata anche dalla presenza di *Fraxinus*, *Ulmus*, *Tilia*, *Corylus* ed *Acer* (ciascuno  $\leq$  al 5%). Da segnalare la presenza in questo sito di *Betula* che varia tra il 4 ed il 14%. L'interstadiale del Tardiglaciale è anche ben rappresentato al Lago di Mezzano (Valentano; Ramrath *et al.*, 2000) e a Lagaccione (lago di Bolsena; Magri, 1999). In quest'ultimo sito notevole è la presenza di querce decidue (45%), *Corylus* (fino al 20%), *Tilia* e *Ulmus*. Sebbene a Vico (Magri & Sadori, 1999) e Valle di Castiglione la fase di espansione delle latifoglie durante il Tardiglaciale sia molto debole, le querce caducifoglie sono comunque gli elementi più importanti. *Cedrus* è infine presente in modo molto sporadico in tutti i siti.

L'attribuzione della successione carbonatica di Bagnoli al Tardiglaciale è senz'altro peculiare. In letteratura per l'Europa si conoscono infatti solo tre siti per questo intervallo: in Galles (Garnett *et al.*, 2006), in Bielorussia (Makhnach *et al.*, 2004) ed in Austria (Boch *et al.*, 2005).

- Assumendo come valida la datazione DAT 1 di Bagnoli che ha restituito un'età di  $6.2 \pm 0.8$  ka BP nonché la significativa presenza di taxa mediterranei (es. *Olea*, *Quercus ilex*, *Vitis*) ed il ritrovamento di sporadici granuli di cereali, è probabile che la successione esaminata sia olocenica e quindi più recente di quanto proposto sulla base dell'ipotesi precedente.

Al Lago dell'Accesa *Olea* è infatti praticamente assente durante il Tardiglaciale; viene ritrovato sporadicamente da circa 9 ka cal BP ma è solo da 6.5 ka cal BP che la sua presenza diventa continua (Drescher-Schneider *et al.*, 2007). Sempre in Italia centrale:

a Lagaccione, *Olea* compare intorno agli 8 ka BP ma diventa continuo da circa 7 ka BP (Magri, 1999); nel record del Lago di Vico (Magri & Sadori, 1999) la presenza di *Olea* è significativa da circa 6 ka BP. A Valle di Castiglione (Follieri *et al.*, 1988) *Olea* è completamente assente durante il Tardiglaciale e compare solo con l'inizio dell'Olocene ma sempre al di sotto del 5%. Al Lago dell'Accesa si osserva la presenza di *Quercus ilex* già nel Tardiglaciale (circa 14 ka cal BP) con percentuali intorno al 5% (e comunque mai superiori al 10%). Con l'Olocene (circa 8 ka cal BP) *Quercus ilex* non scende mai al di sotto del 10% con picchi tra il 20-60% (Drescher-Schneider *et al.*, 2007). A Lagaccione (Magri, 1999) sporadici granuli di *Quercus ilex* vengono ritrovati anche durante il Pleniglaciale ma è da circa 11 ka BP che il leccio viene ritrovato in modo continuo; da circa 8 ka BP la sua percentuale aumenta oltre il 10%. Situazione praticamente analoga è registrata presso il Lago di Vico (Magri & Sadori, 1999). A Valle di Castiglione *Quercus ilex* è praticamente assente durante il Tardiglaciale; le percentuali aumentano con l'Olocene dove viene sempre ritrovato tra il 5 ed il 30% (Follieri *et al.*, 1988). Ovviamente le latifoglie temperate, che hanno mostrato un primo incremento durante il Tardiglaciale, sono presenti in tutti i siti in maniera continua, anche durante l'Olocene. Al Lago dell'Accesa per esempio, l'espansione olocenica ha inizio a circa 11.5 ka cal BP, e, salvo brevi fasi di stabilizzazione climatica in cui si osserva un abbassamento della temperatura, il resto dell'Olocene è qui caratterizzato da una vegetazione arborea dominata sempre da querce decidue (20-60%) talvolta alternate con le specie mediterranee (vedi ad esempio le fasi di incremento del *Quercus ilex*).

Sulla base di quest'ultima ipotesi la successione studiata apparterebbe al Sistema olocenico di Bellavista e non più a quello del Torrente Foci (Fig. 5.3).

La successione, se olocenica, sarebbe più giovane di ca 7-6 ka BP (DAT 1, Tab. 5.2) ma probabilmente più vecchia della fase generalizzata di declino dei depositi carbonatici, descritta, a livello europeo, a circa 2.5 ka cal BP (*Late Holocene Tufa decline*; Goudie *et al.*, 1993; Par. 1.1). Ciò è in accordo con l'ipotesi di Capezuoli *et al.* (2010) che fanno coincidere, in Valdelsa, la fine della deposizione carbonatica registrata nel Sistema di Bellavista con questo evento. Nel cercare quindi di individuare all'interno dell'Olocene un intervallo plausibile di formazione di questi carbonati, si sono cercate le principali analogie tra il record vegetazionale di Bagnoli e quello dei due siti più vicini per i quali era disponibile un record dettagliato: Lago dell'Accesa e Lagaccione (Fig. 5.17D).

In dettaglio, osservando il record del Lago dell'Accesa, Bagnoli potrebbe essere correlato all'intervallo compreso tra circa 4.3 e 3.7 ka cal BP (Fig. 5.18B). Sono infatti scartati



intervalli più antichi per la presenza di *Abies*, all'Accesa, in percentuali anche maggiori del 18% tra 9 e 8 ka cal BP. È inoltre tra 4.3 e 3.7 ka cal BP che si osserva la contemporanea presenza di querce caducifoglie, *Carpinus*, *Corylus*, *Ostrya*, l'incremento di *Olea* e *Quercus ilex* su valori inferiori al 20%.

Il confronto con Lagaccione porta invece ad ipotizzare un intervallo leggermente più antico compreso tra 6.5 e 3.8 ka BP (non calibrati) (Fig. 5.18C); nel sito laziale si osserva in questo intervallo la presenza di una foresta con elementi decidui (*Quercus*, *Fagus*, *Corylus*, *Carpinus betulus*, *Carpinus orientalis* = *Ostrya*, *Alnus*) e sempreverdi (*Quercus ilex*, *Olea*). Sono esclusi in questo caso intervalli più antichi per la presenza da 8 a 7 ka BP di un'espansione di *Fagus* (> del 40%) ed un declino della foresta a circa 6.5 ka BP.

Secondo la sintesi di Jalut *et al.* (2009) sulla variabilità climatica dell'area mediterranea, l'Olocene viene suddiviso in una porzione inferiore (11.5-7 ka cal BP), caratterizzata da un buon tasso di umidità, in una fase di transizione (7-5.5 ka cal BP) ed in un Olocene superiore (5.5 ka cal BP-presente), generalmente più arido. Sulla base di questa suddivisione, l'attribuzione olocenica di Bagnoli nell'intervallo post 5.5/6 ka cal BP (Fig. 5.18A), collocherebbe la successione, contrariamente alle evidenze del dato floristico e vegetazionale prima descritte, in un intervallo tendenzialmente arido a cavallo tra la fase di transizione e l'Olocene superiore.

Figure nelle pagine successive:

Fig. 5.17 - Ipotesi di attribuzione della sezione del Podere Bagnoli al Tardiglaciale. A: scala cronostratigrafica di riferimento (da Ravazzi, 2003). B: datazioni dei terrazzi della Valdelsa (da Capezzuoli *et al.*, 2010). C: record palinologico tardo pleistocenico delle arboree al Lago dell'Accesa; sigle relative ai livelli di Tefra: PP - Pomici Principali (9.7±0.3 ka BP e 10.3±0.05 ka BP), NYT - *Neapolitan Yellow Tuff* (1.2±0.3 ka BP), TB - Tufi Biancastri (14.6 varve ka BP), A - Amendore (15.5 varve ka BP) (da Drescher-Schneider *et al.*, 2007). D: Ubicazione dei siti palinologici.

Fig. 5.18 - Ipotesi di attribuzione della sezione del Podere Bagnoli all'Olocene. A: scala cronostratigrafica di riferimento (da Ravazzi, 2003). B: record palinologico olocenico delle arboree al Lago dell'Accesa (da Drescher-Schneider *et al.*, 2007). C: record palinologico olocenico delle arboree a Lagaccione (da Magri, 1999).

Fig. 5.17

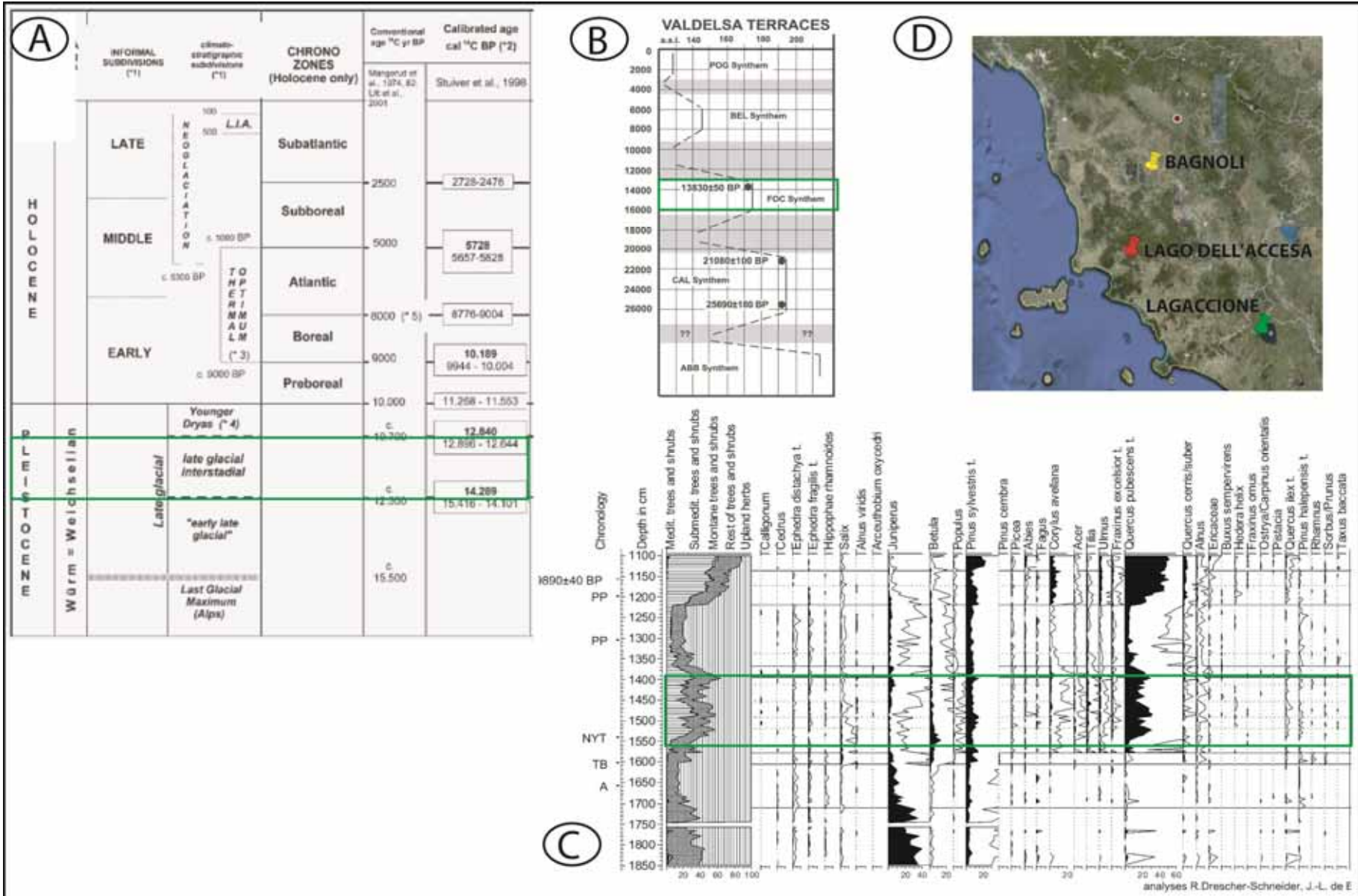
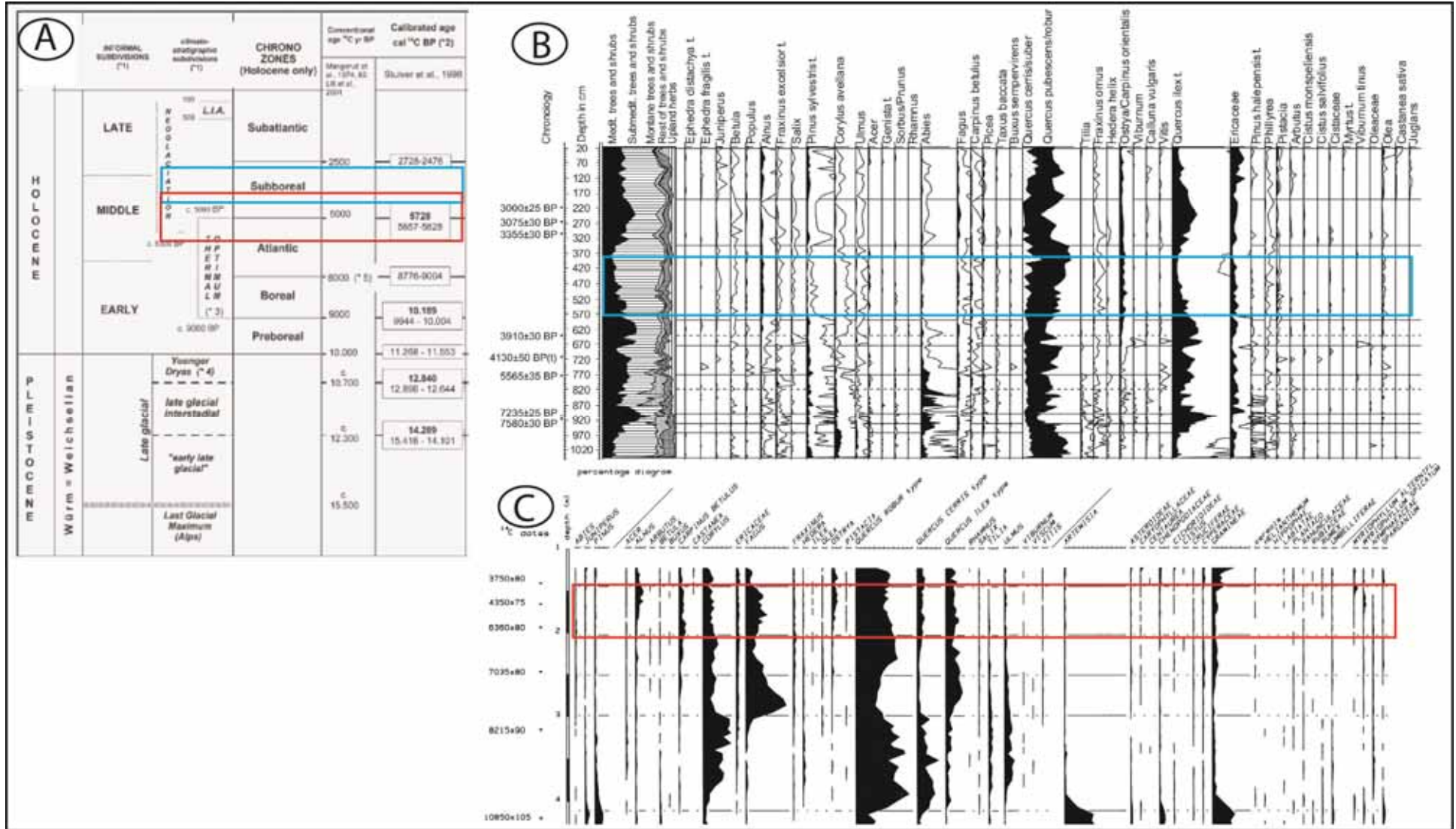


Fig. 5.18







Il complesso metamorfico apuano è nello specifico composto dall'Unità di Massa e dall'Autoctono Apuano. L'Unità di Massa, di grado metamorfico leggermente più elevato è formata dal Basamento Paleozoico (Filladi, Porfiroidi, Scisti e Dolomie) e da depositi continentali e marini Triassici (Verrucano). L'Autoctono Apuano è anch'esso composto da un basamento paleozoico e dalla sua copertura sedimentaria triassica-oligocenica prevalentemente carbonatica (Verrucano, "Grezzoni", "Marmi", sequenza di Calcari, Diaspri e Scisti e chiusura della sequenza con il flysch arenaceo-torbiditico metamorfico "Pseudomacigno") (Conti *et al.*, 2004 *cum biblio*).

Nelle unità metamorfiche delle Alpi Apuane sono stati descritti almeno due principali eventi tettono-metamorfici polifasici: D1 e D2 (Carmignani & Kligfield, 1990). Durante l'evento D1 si ha la messa in posto delle unità superficiali non metamorfiche con lo sviluppo di pieghe isoclinali a scala chilometrica, mentre, durante il D2, si ha la deformazione delle strutture precedentemente formate e l'esumazione del complesso metamorfico attraverso i livelli strutturali più superficiali. I dati radiometrici disponibili (datazioni K-Ar e Ar-Ar) collocano l'inizio delle deformazioni a circa 27 Ma (Oligocene) per le fasi deformative D1, e tra i 10-8 Ma (Miocene) per le prime fasi deformative D2 (Conti *et al.*, 2004 *cum biblio*). Questi eventi sono interpretati essere il risultato della progressiva deformazione del margine continentale dell'Appennino Settentrionale durante le fasi collisionali e post collisionali (Conti *et al.*, 2004).

Nell'area apuana si osserva poi l'importante sviluppo di complessi carsici ipogei tra i 3 ed i 2.5 Ma (Piccini, 2005). Tale processo è legato all'esumazione del complesso metamorfico apuano ad opera dei processi orogenetici appenninici (Piccini, 2005 *cum biblio*).

La maggior parte delle grotte presenti nelle Alpi Apuane sono incluse nelle formazioni carbonatiche del nucleo metamorfico apuano, essenzialmente nei "marmi" e nei "Grezzoni" (Piccini, 2005 *cum biblio*).

Sebbene alcune cavità relitte, formatesi precedentemente al sollevamento delle Apuane, si trovino tra i 1.400 m e 1.600 m s.l.m. (Piccini, 2005), sulla base della distribuzione altimetrica dei condotti, è possibile riconoscere tre generazioni principali di grotte, sviluppatesi in prossimità dei paleo-livelli di base (Piccini, 2005). Il livello principale delle cavità freatiche ed epifreatiche è situato tra 750 e 1.000 m di quota ed è probabilmente dovuto ad un periodo di relativa stasi del livello di base durante il Pleistocene medio. L'abbassamento del livello di base avrebbe permesso lo sviluppo di altri sistemi carsici di cui si trovano le tracce in diverse cavità del versante marino intorno a 800-900 m di quota (Piccini & Drysdale, 2003). Il livello più basso di gallerie paleo-freatiche si trova tra 500 e

650 m di quota. Molte di queste cavità sono tuttora parzialmente attive e ancora interessate dall'oscillazione della superficie piezometrica (Piccini, 2005).

La complessa storia della distribuzione altimetrica dei condotti carsici caratterizzata da fasi di relativo stazionamento del livello di base, intervallate da fasi, più o meno rapide, di approfondimento dei sistemi carsici sembra essere essenzialmente legata ad una diversa velocità di sollevamento e, solo subordinatamente, ad oscillazioni di carattere climatico (Piccini, 2005).

## 6.2 “Buca dell’Onice”

La grotta “Buca dell’Onice” (Fig. 6.2), registrata nel 1967 (e successivi aggiornamenti del 1998) nel Censimento Grotte della Regione Toscana con la sigla n. 334T/MS, è localizzata in corrispondenza del versante meridionale del Monte Girello ad una quota di 573 m, in località Pian dei Santi, presso la frazione di Casania, nel territorio comunale di Massa. Si trova inclusa nella formazione dei “Grezzoni”, dolomie di piattaforma di colore grigiastro. Il loro nome, deriva dal gergo dei cavatori dell’epoca: con il nome Grezzone si voleva indicare infatti una tipologia di roccia scarsamente lucidabile, a differenza del pregiato Marmo di Carrara.

La grotta (Donati *et al.*, 1966), un segmento di condotto freatico relitto, sviluppatosi secondo la direttrice E-O sub-parallelamente alla linea del versante (Fig. 6.2), si estende per una lunghezza di circa 150 m ed un dislivello interno complessivo di circa 35 m, con andamento discendente a partire dall’ingresso naturale. L’accesso è agevole mediante i tre punti di ingresso presenti: quello naturale, posto all’estremità occidentale della cavità, e le due gallerie artificiali (lunghe alcune decine di metri), realizzate durante il periodo di sfruttamento minerario.

La grotta fu scoperta casualmente nel 1925, per la presenza in affioramento, nei pressi dell’attuale ingresso superiore, di un materiale roccioso particolarmente lucente e di colore diverso dal resto dell’ambiente circostante. Venne quindi scoperta la grande cavità rivestita di concrezioni e l’azienda Tonarelli di Massa, operante nel settore del marmo, iniziò l’attività estrattiva nel 1934. Questa cessò temporaneamente durante gli eventi della Seconda Guerra Mondiale, periodo durante il quale la cavità servì da rifugio per la popolazione in fuga, e riprese poi dal termine del conflitto fino alla prima metà degli anni ’50, quando la cava venne definitivamente abbandonata (Fialdini, 2004).

Il riempimento della grotta è caratterizzato da una colata calcitica (*flowstone*) che presenta uno spessore maggiore di 3 m. Un fronte di cava, grazie al quale si ha

l'esposizione dell'intera sezione del *flowstone*, è visibile a circa 30 m dall'ingresso naturale, in corrispondenza dell'intersezione con il primo tunnel artificiale (Figg. 6.2 e 6.3).

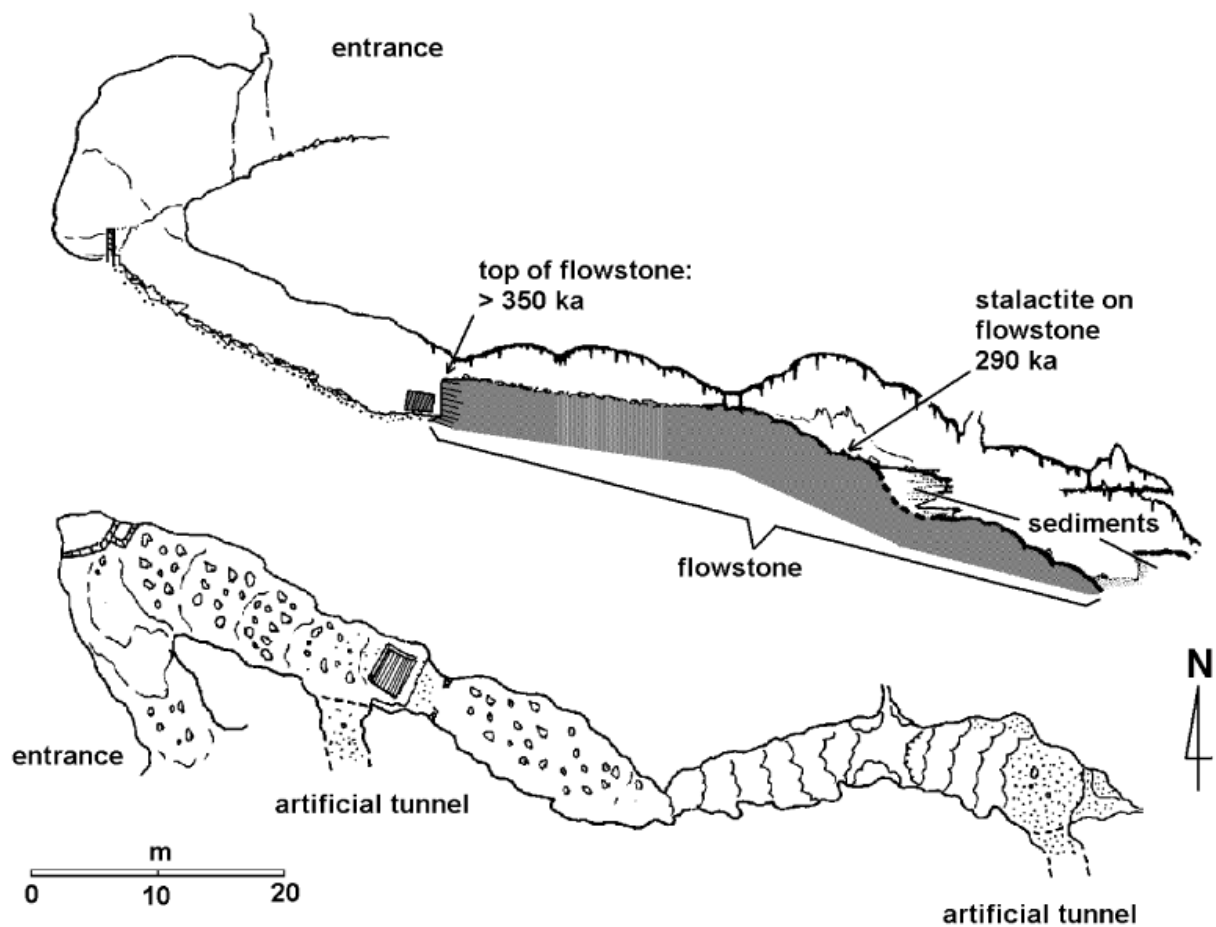


Fig. 6.2 - "Buca dell'Onice": sezione e pianta della grotta (da Piccini *et al.*, 2003b).

Nel deposito sono stati riconosciuti due cicli di deposizione, separati a circa 1,4 m dal top, da una discontinuità. La parte inferiore, spessa più di 1,7 m, ha un aspetto massivo ed è regolarmente laminata. La parte superiore si presenta meno regolare con la presenza di molteplici livelli e sacche di sabbia carbonatica (Massini, 2010). Due datazioni, effettuate nella parte alta della colata calcitica e su una piccola stalagmite cresciuta al di sopra di questa, hanno restituito, rispettivamente, un'età più vecchia di 350 ka ed un'età di 290 (+85/-55) ka (Fig. 6.2) (Piccini *et al.*, 2003b).

Procedendo verso la parte inferiore della grotta (verso la seconda entrata artificiale, Fig. 6.2), è visibile un deposito di silt e sabbia carbonatica, spesso 5-6 m che seppellisce la colata calcitica (Fig. 6.4; Barbieri, 2010). Anche questo deposito clastico è diviso in due cicli deposizionali da una crosta calcitica datata 120 ( $\pm 10$ ) ka (Piccini *et al.*, 2003b).





Fig. 6.3 - “Buca dell’Onice”: fronte di cava e sezione del *flowstone* (foto di Miguel Barbieri).



Fig. 6.4 - “Buca dell’Onice”: silt e sabbie carbonatiche nella parte inferiore della grotta (foto di Miguel Barbieri).

### 6.3 Analisi palinologiche ed evidenze floristico-vegetazionali

Sia il fronte del *flowstone* che il deposito clastico sono stati campionati per analisi palinologiche (Fig. 6.5; Massini *et al.*, 2010).

I tre campioni terrigeni prelevati nel deposito clastico che affiora nella parte inferiore della grotta (ONS 1, ONS A e ONS B) sono risultati essere sterili in palinomorfi, mentre 5 dei campioni prelevati nella colata calcitica (su 9 totali), sebbene con concentrazioni molto basse (2,3-20,8 granuli/g), hanno restituito granuli pollinici (Fig. 6.5). La lista floristica è riportata nell'Allegato B (Tab. B.2).

	PA	PA+PNA	tot granuli
ONC10	4,54	6,73	86
ONC33L	2,15	2,39	30
ONC138	3,8	6,07	56
ONC170	19,38	20,81	218
ONC320	2,5	2,64	40

Tab. 6.2 - Concentrazioni espresse in granuli di polline/grammo di sedimento. Piante arboree (PA); piante non arboree (PNA). Nell'ultima colonna è riportato il numero totale di granuli contati per ciascun campione.

La palinoflora include 37 taxa pollinici di piante arboree, arbustive ed erbacee. I granuli pollinici sono ben preservati.

ONC 320: Le piante arboree dominano l'assemblaggio. Pino è il taxon dominante (67,5%). Seguono poi *Quercus deciduo* (12,5%), *Quercus ilex* (sempreverde) (7,5%), *Fagus* (5%) e *Abies* (2,5%). Le erbacee sono qui rappresentate da *Artemisia* e *Plantago* (2,5%).

ONC 170: Le piante arboree sono sempre dominanti sulle erbacee. Pino rimane il genere maggiormente rappresentato (ca 51%); da segnalare l'aumento considerevole di *Abies* che raggiunge in questo livello il 30% circa. Tra le arboree seguono poi *Quercus deciduo* (ca 6%) e *Quercus ilex* (3,5%). Presenti sporadici granuli di Pinaceae, *Carpinus*, *Olea* e *Carya*. Le erbacee sono rappresentate da Asteraceae Cichorioideae (ca 3%), Poaceae (ca 2%) e da isolati granuli di Campanulaceae, Chenopodiaceae, *Rumex* e Scrofulariaceae.

ONC 138: La percentuale delle piante erbacee aumenta assestandosi su valori intorno al 40%. Le arboree, sempre dominanti, registrano rispetto ai campioni precedenti un'ulteriore decrescita di *Pinus* (29%); si osserva un marcato aumento di *Quercus ilex* (21,5%). Seguono poi *Quercus deciduo* (9%) e le Cupressacee (1,8%). Le famiglie dominanti tra le erbacee sono Poaceae (16%) e Cyperaceae (11%). Altri taxa presenti sono *Artemisia*, Asteraceae Cichorioideae, Brassicaceae, Scrofulariaceae e Rosaceae (ciascuno intorno al 2%).

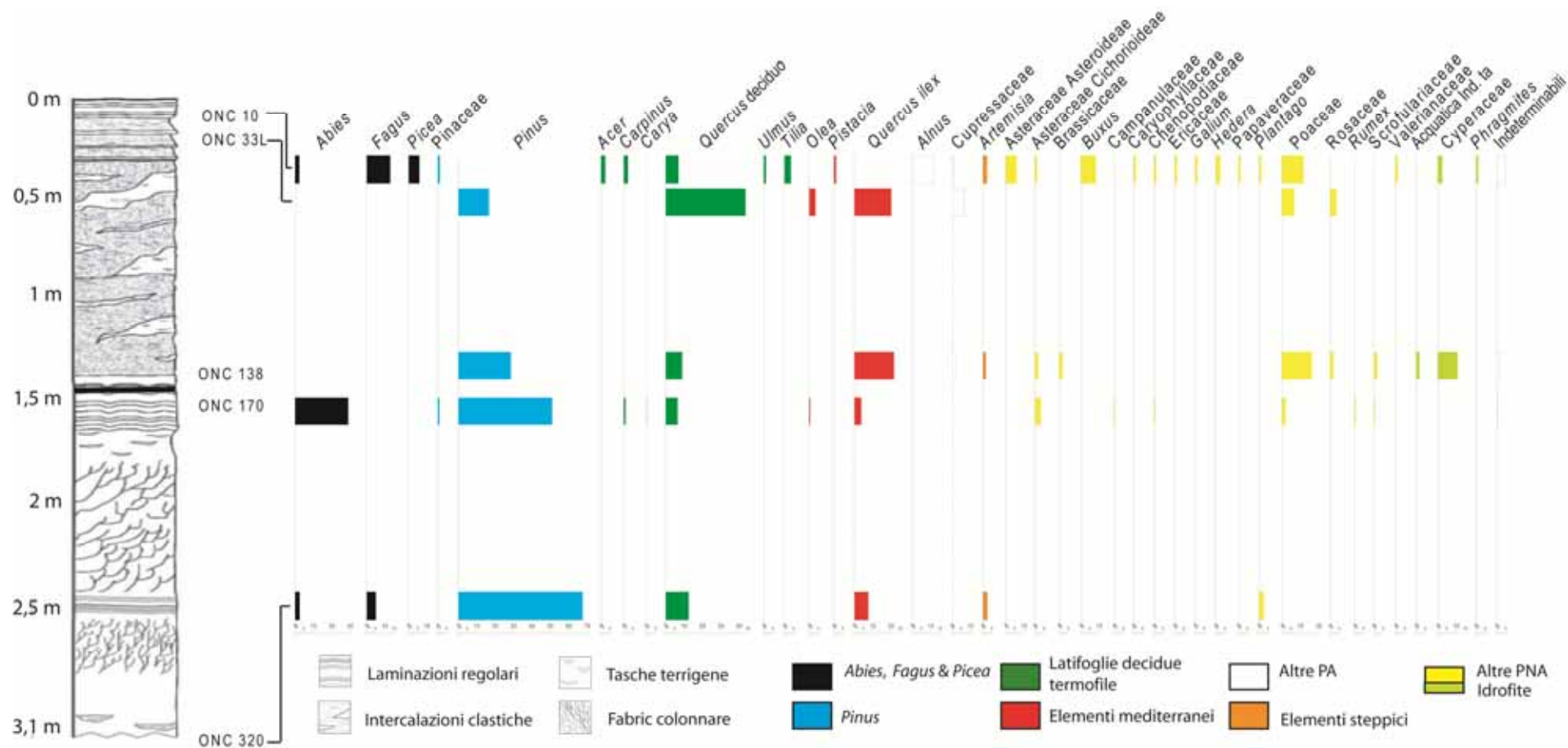


Fig. 6.5 - Colonna litologica e diagramma palinologico di dettaglio del *flowstone* di grotta "Buca dell'Onice".

ONC 33L: Si osserva una nuova forte diminuzione delle erbacee. *Quercus deciduo* è il taxon dominante (43%). Seguono poi *Quercus ilex* (20%), *Pinus* (17%), Cupressaceae (7%) ed *Olea* (3%). Le erbacee sono unicamente rappresentate da Poaceae (7%) e Rosaceae (3%).

ONC 10: Pur rimanendo le arboree dominanti, si osserva un nuovo incremento delle erbacee (ca 40%). Tra le arboree *Fagus* ed *Alnus* sono i taxa dominanti (rispettivamente al 13% ed al 12%). Seguono poi *Quercus deciduo* (7%), *Picea* (6%), *Tilia* (3,5%), *Abies*, *Acer* e *Carpinus* (tutti ca 2%) quindi Pinaceae, *Ulmus*, *Pistacia* e Cupressaceae (ca l'1% ciascuno). Le piante non arboree sono prevalentemente rappresentate da Poaceae (ca 12%), *Buxus* (8%) ed Asteraceae Asteroideae (6%). Seguono poi *Artemisia*, *Hedera* e Cyperaceae (ca 2%) nonché Asteraceae Cichorioideae, Caryophyllaceae, Chenopodiaceae, Ericaceae, *Galium*, Papaveraceae, *Plantago*, Valerianaceae e *Phragmites* (ca l'1% ciascuno).

## 6.4 Discussione e conclusioni

Le analisi palinologiche mostrano una generale dominanza delle piante arboree su quelle erbacee con alcuni taxa arborei come *Pinus*, *Quercus deciduo*, *Abies*, *Quercus ilex* e *Fagus* che raggiungono anche percentuali molto elevate.

Osservando il rapporto tra piante arboree ed erbacee ed anche la comparsa/scomparsa e diminuzione/incremento di singoli taxa, è possibile fare deduzioni di ordine vegetazionale, identificando così alcuni cambiamenti climatici determinanti per l'interpretazione ambientale. In particolare è interessante osservare le differenze tra i due campioni (ONC 170 e ONC 138; Fig. 6.5) che si trovano rispettivamente uno al di sotto ed uno al di sopra della discontinuità fisica posta a circa 1,4 m dal top. Il campione ONC 170 sembra registrare l'inizio di una fase glaciale in cui l'incremento di *Abies* e la presenza più limitata di querce decidue e sempreverdi (rispetto al campione più basso, ONC 320) potrebbero testimoniare una diminuzione della temperatura senza importanti variazioni nei valori dell'umidità. Al contrario il campione successivo (ONC 138) sembra marcare l'inizio di un interglaciale, testimoniato dalla scomparsa della conifera *Abies* e dall'incremento marcato della quercia sempreverde (*Quercus ilex*) in coincidenza di un aumento della temperatura associato a bassi tassi di umidità. Secondo questa ricostruzione la fase propriamente di acme glaciale (valori minimi di temperatura ed umidità, solitamente rappresentati dall'espansione delle piante erbacee, Fig. 6.6), quindi precedente a quella ora descritta in un ideale ciclo glaciale/interglaciale, non sarebbe registrata nel *flowstone*.

Anche lo spettro palinologico dei due campioni più alti (ONC 33L e ONC 10; Fig. 6.5) potrebbe indicare una fase finale del periodo interglaciale, con l'inizio della fase glaciale marcata nel campione al tetto da un nuovo aumento di elementi montani esigenti, *Fagus* e *Picea*, e dalla diminuzione di querce decidue e sempreverdi (molto meglio rappresentate nel campione ONC 10). Anche in questo caso non sarebbe registrato l'acme glaciale poiché si ha l'interruzione definitiva della deposizione della colata calcitica.

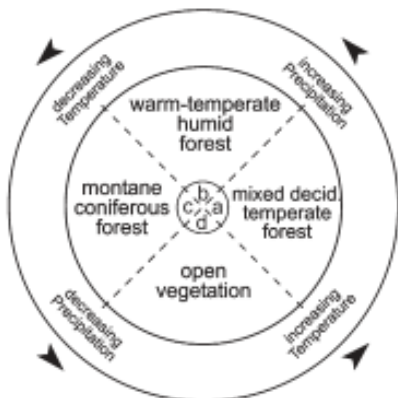


Fig. 6.6 - Rappresentazione schematica di un teorico ciclo vegetazionale durante una fase glaciale/interglaciale (da Fusco, 2007).

Fig. 6.6 - Rappresentazione schematica di un teorico ciclo vegetazionale durante una fase glaciale/interglaciale (da Fusco, 2007).

Tali forti cambiamenti climatici potrebbero proprio essere la causa della interruzione nella deposizione carbonatica. In condizioni di massimo glaciale infatti è plausibile pensare ad una vera e propria interruzione del flusso di acqua all'interno della grotta o ad una trasformazione delle acque da soprassature a sottosature per la forte riduzione dello spessore del suolo (Piccini, com. personale). Anche Holzschläger *et al.* (2005), descrivendo le fasi di sviluppo di un *flowstone* alpino, mostrano la buona correlazione che esiste tra deposizione carbonatica ed interglaciali e *hiatuses* e glaciali.

La datazione effettuata al tetto del *flowstone*, colloca tutta la colata calcitica in un intervallo più antico di 350 ka (Piccini *et al.*, 2003b). In Figura 6.7 è mostrata un'ipotesi di durata temporale del deposito, calcolata sulla base dello spessore del *flowstone* e del tasso di accumulo (Piccini *et al.*, 2003b), che colloca la sequenza studiata all'interno del Pleistocene medio (ONICE, 350-500 ka) (Piccini *et al.*, 2005).

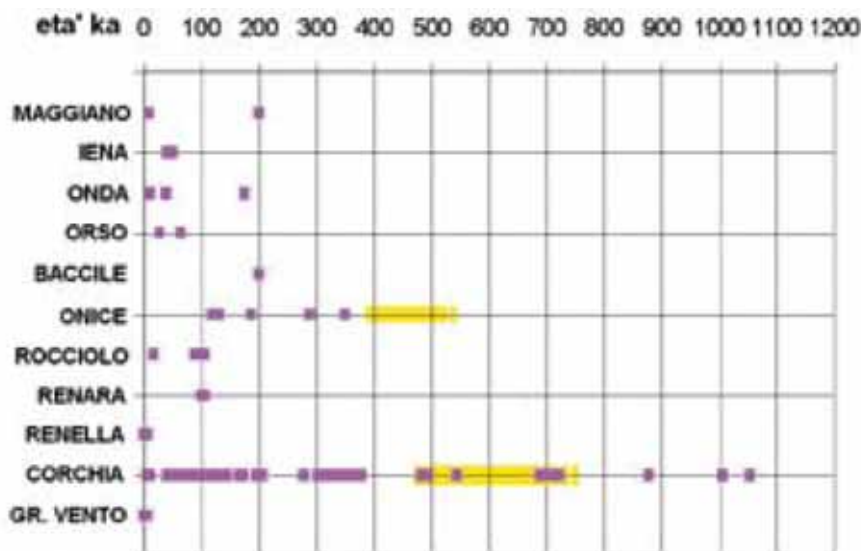


Fig. 6.7 - Quadro sinottico delle datazioni eseguite su speleotemi delle grotte delle Alpi Apuane: in viola sono riportate le datazioni certe, in giallo la durata ipotetica dei depositi (da Piccini *et al.*, 2005).

Tale attribuzione cronologica è in buon accordo con i dati palinologici che non supportano la presenza di associazioni e taxa caratterizzanti l'intervallo pre-Pleistocene medio. Da segnalare solo il ritrovamento di un granulo di *Carya*: taxon che in Italia scompare progressivamente durante il Pleistocene medio (Russo Ermolli & Cheddadi, 1997; Bertini, 2010).

Sulla base delle precedenti asserzioni si potrebbe supporre quindi che, i cicli glaciale/interglaciale, evidenziati dalle analisi palinologiche effettuate, possano essere riferibili ai MIS 13-12-11 e 10. In particolare si ipotizza che le due fasi di acme glaciale che determinano l'interruzione della deposizione della colata calcitica corrispondano rispettivamente alle *Termination V* e *IV* (Fig. 6.8).

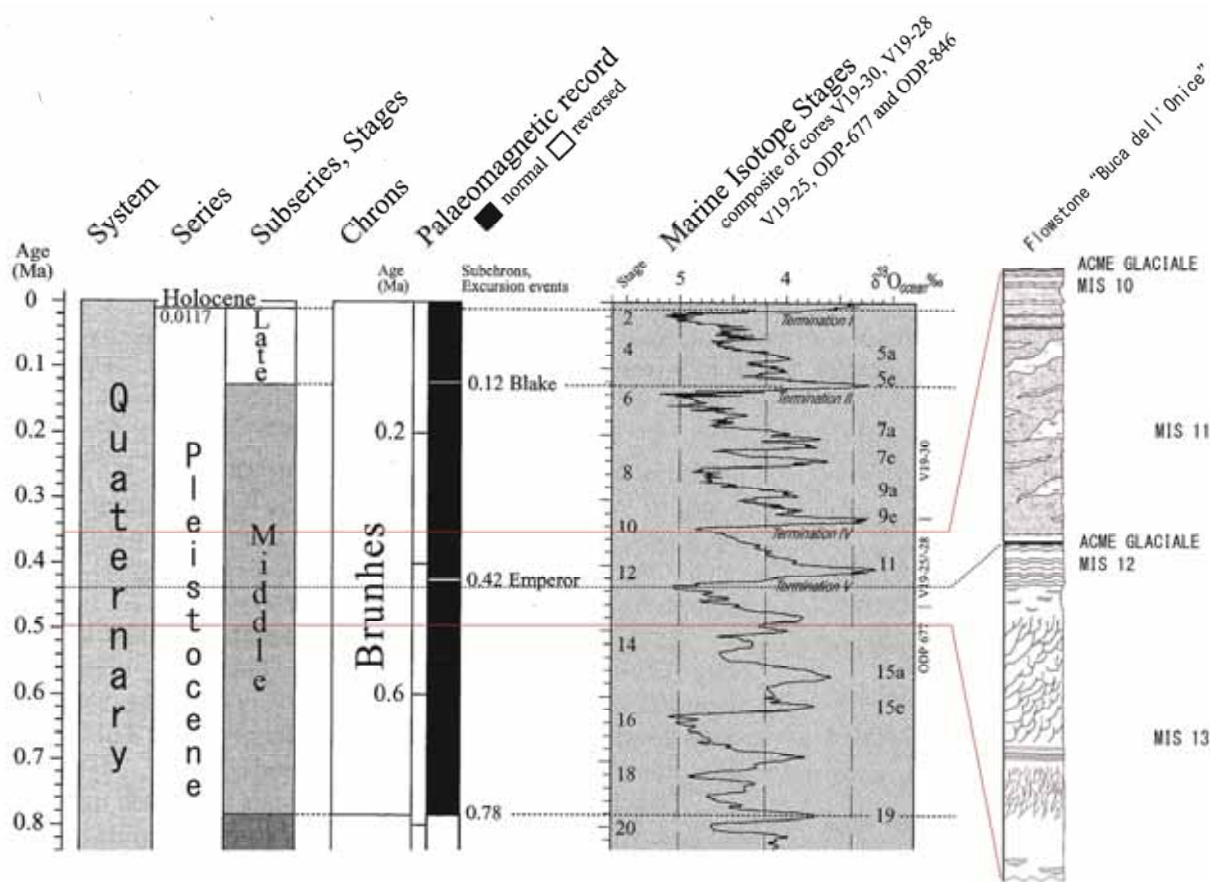


Fig. 6.8 - Ipotesi di collocazione cronologica del *flowstone* di “Buca dell’Onice” durante il Pleistocene Medio (scala stratigrafica modificata da Gibbard & Cohen, 2008).

Durante questo intervallo di tempo, non esistendo record palinologici per l’Italia centrale (Bertini, 2010), l’unico record utile è quello di Sessano, che copre i MIS 14-13 e 12 (Molise - Russo Ermolli *et al.*, 2010). A Sessano è evidente la presenza di cicli glaciale/interglaciale rappresentati rispettivamente dall’alternanza tra fasi di sviluppo di erbacee, come Poaceae, Asteraceae, Chenopodiaceae, Caryophyllaceae e, tra i taxa steppici, *Artemisia* ed *Ephedra*, e fasi di incremento delle arboree (*Quercus* deciduo,

*Carpinus*, *Acer*, *Corylus*, *Tilia*, *Ulmus* e *Zelkova*). È interessante sottolineare che a Sessano, tra gli elementi montani esigenti, sono presenti prevalentemente *Abies* e *Fagus*, mentre, tra i taxa mediterranei (*Quercus ilex* e *Pistacia*), *Olea* è assente (Russo Ermolli *et al.*, 2010).

Secondo questa ipotesi cronologica la colata calcitica presente nella grotta “Buca dell’Onice” sarebbe, al momento, il record più antico disponibile per l’area Apuana. L’inizio della formazione della stalagmite più antica studiata nell’Antro del Corchia (CC1; Drysdale *et al.*, 2004) ha infatti inizio solo circa 380 ka, sovrapponendosi al *flowstone* solo per un breve intervallo del MIS 11.

Tuttavia è importante sottolineare che l’assenza di datazioni all’interno della colata calcitica non permette una collocazione temporale precisa e certa, limitando fortemente la contestualizzazione, al di là delle ipotesi proposte, delle variazioni ambientali osservate in un quadro di oscillazioni climatiche regionali e/o globali.

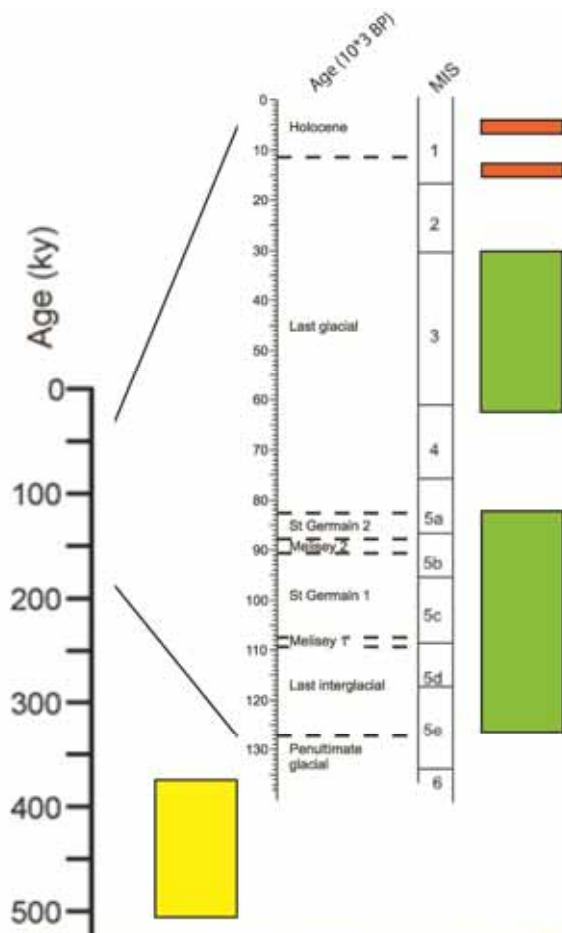
In accordo con altri lavori compiuti nell’area alpina (Holzkämper *et al.*, 2005; Meyer *et al.*, 2008; 2009) e nella zona del carso sloveno (Gradziński *et al.*, 1997), queste indagini pilota hanno comunque mostrato le grandi potenzialità dei *flowstones* dell’area apuana ad essere utilizzati come archivio paleoambientale, evidenziando la necessità di portare avanti, nel futuro, analisi palinologiche più dettagliate ed anche integrate con ulteriori metodologie di indagine come l’analisi petrologica e geochimica.





## 7 CONCLUSIONI

Lo studio *multi-proxy* di successioni carbonatiche come travertini, *calcareous tufa* e speleotemi effettuato nell'ambito di questo Dottorato attraverso analisi palinologiche (incluse quantificazioni climatiche), isotopiche e datazioni, ne ha permesso l'inquadramento paleoambientale, la ricostruzione in termini di evoluzione vegetazionale-climatica nonché un'attribuzione cronologica.



Più nel dettaglio sono state studiate quattro successioni toscane carbonatiche quaternarie (Fig. 7.1):

- Due successioni di travertino (depositi termali) ubicate rispettivamente a Cava Oliviera e a Cava Le Querciolaie, nel comprensorio estrattivo di Serre di Rapolano, Siena. Le successioni sono state campionate per analisi palinologiche, isotopiche ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) e datazioni U/Th.

- Una successione di *calcareous tufa* (depositi che precipitano da acque a temperatura ambiente) e travertini a basso termalismo in località Podere Bagnoli, San Gimignano, Siena. Sulla successione sono state effettuate analisi palinologiche, analisi isotopiche e datazioni  $^{14}\text{C}$  sia sul carbonato che sugli acidi umici estratti dal sedimento.

- Una colata calcitica (*flowstone*) nella grotta "Buca dell'Onice", Casania (Alpi Apuane), Massa. Il *flowstone* è stato campionato per analisi palinologiche.

Fig. 7.1 - Inquadramento geografico e stratigrafico delle sezioni studiate; scala cronostratigrafica degli ultimi 130 ka BP modificata da Brauer *et al.* (2007).

## 7.1 Palinologia

### 7.1.1 Considerazioni tafonomiche

Considerata la limitata applicazione dello strumento palinologico nei depositi carbonatici terrestri (es. Weinstein-Evron, 1987; Caseldine *et al.*, 2008), il ritrovamento di polline ben conservato in molti dei livelli carbonatici analizzati rappresenta in sé un risultato degno di nota. Nei preparati palinologici i granuli pollinici conservano infatti le principali caratteristiche morfologiche riconoscibili al microscopio ottico (Fig. 7.2). Il polline si presenta generalmente con un colore molto chiaro, in accordo con Gray & Boucot (1975) che sottolineano come nei sedimenti carbonatici i granuli pollinici siano molto meno soggetti, rispetto a quelli contenuti nei depositi terrigeni, ad assumere una colorazione più scura.

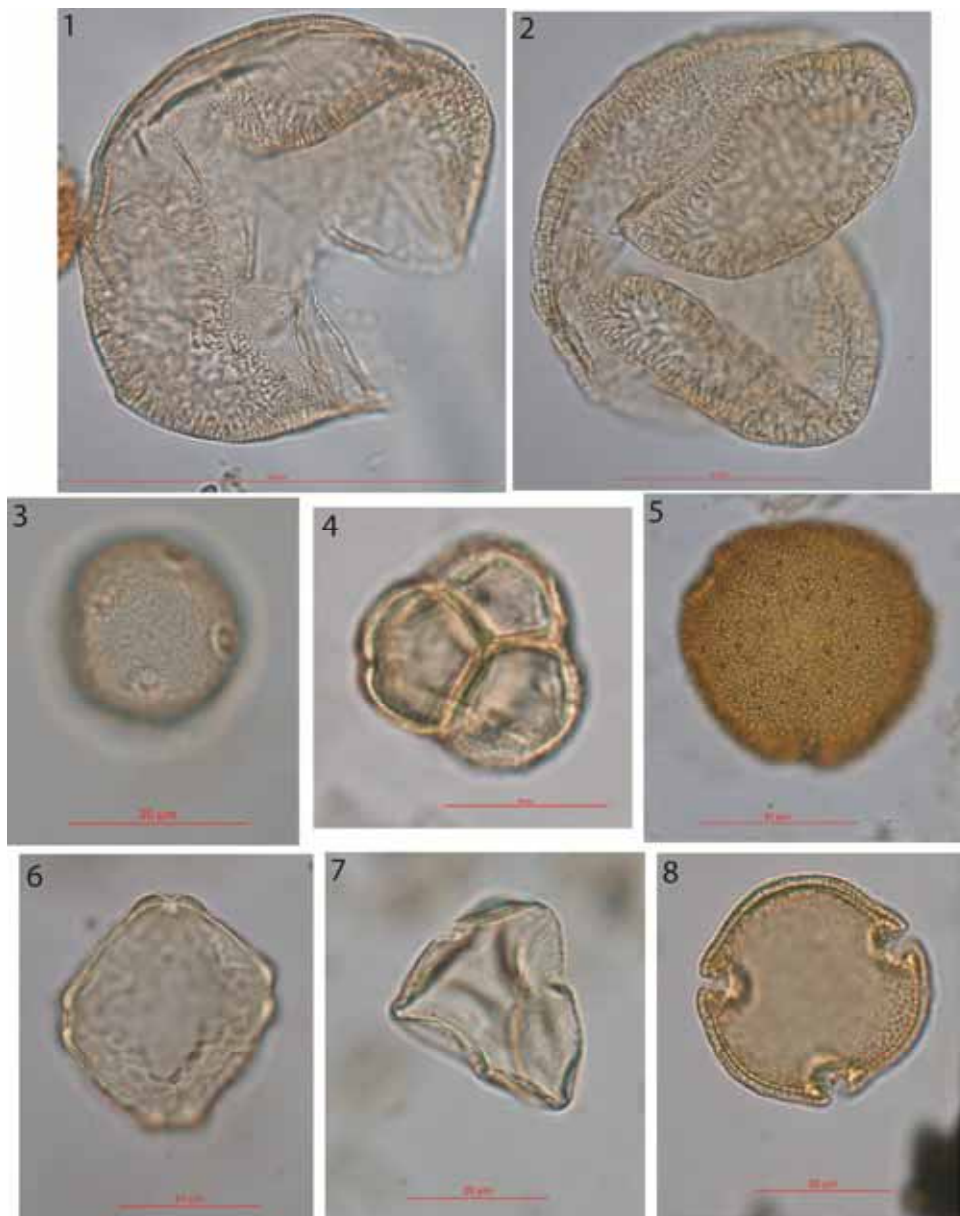


Fig. 7.2 - 1. *Picea* ("Buca dell'Onice"); 2. *Abies* ("Buca dell'Onice"); 3. *Plantago* (Podere Bagnoli); 4. Ericaceae (Podere Bagnoli); 5. *Knautia* (Podere Bagnoli); 6. *Zelkova* (Cava Oliviera); 7. Cyperaceae (Cava Oliviera); 8. *Tilia* (Cava Oliviera).

In generale il polline è stato ritrovato in concentrazioni relativamente basse, variabili da poche unità a circa 7.000 granuli/g (Fig. 7.3); i valori inferiori sono stati registrati nel *flowstone* di “Buca dell’Onice” (Cap. 6), per il quale si segnala tuttavia il numero limitato di campioni analizzati (Fig. 7.3).

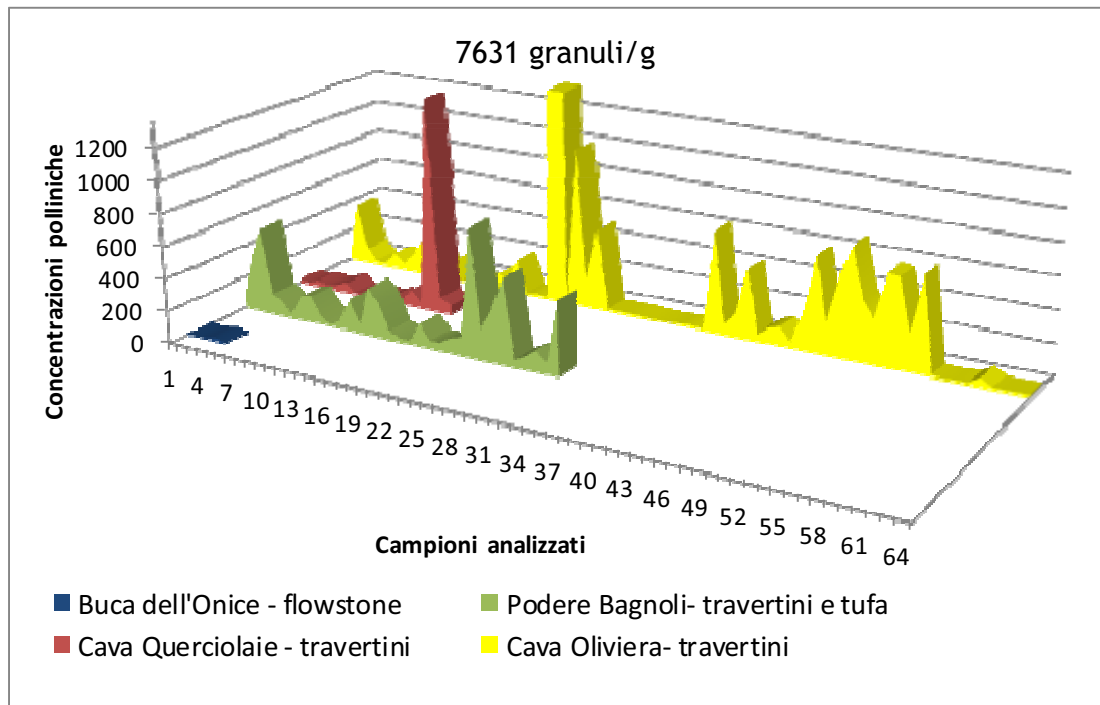
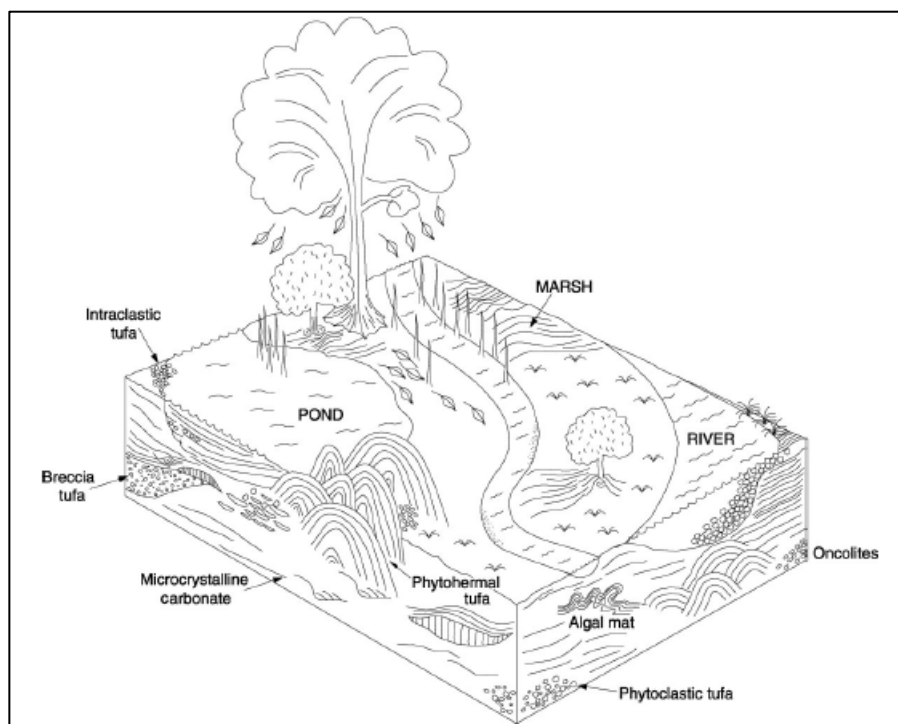


Fig. 7.3 - Concentrazioni polliniche (granuli/g) di tutti i campioni analizzati.

Il processo di trasporto del polline ma anche dei macroresti vegetali nei diversi depositi



carbonatici vedi travertini, *calcareous tufa* (Fig. 7.4) e speleotemi (Fig. 7.5), è essenzialmente ad opera del vento e dell’acqua.

Fig. 7.4 - Rappresentazione schematica della diffusione di macroresti in un ambiente fluviale di deposizione di un tufa (Da Glover & Robertson, 2003).

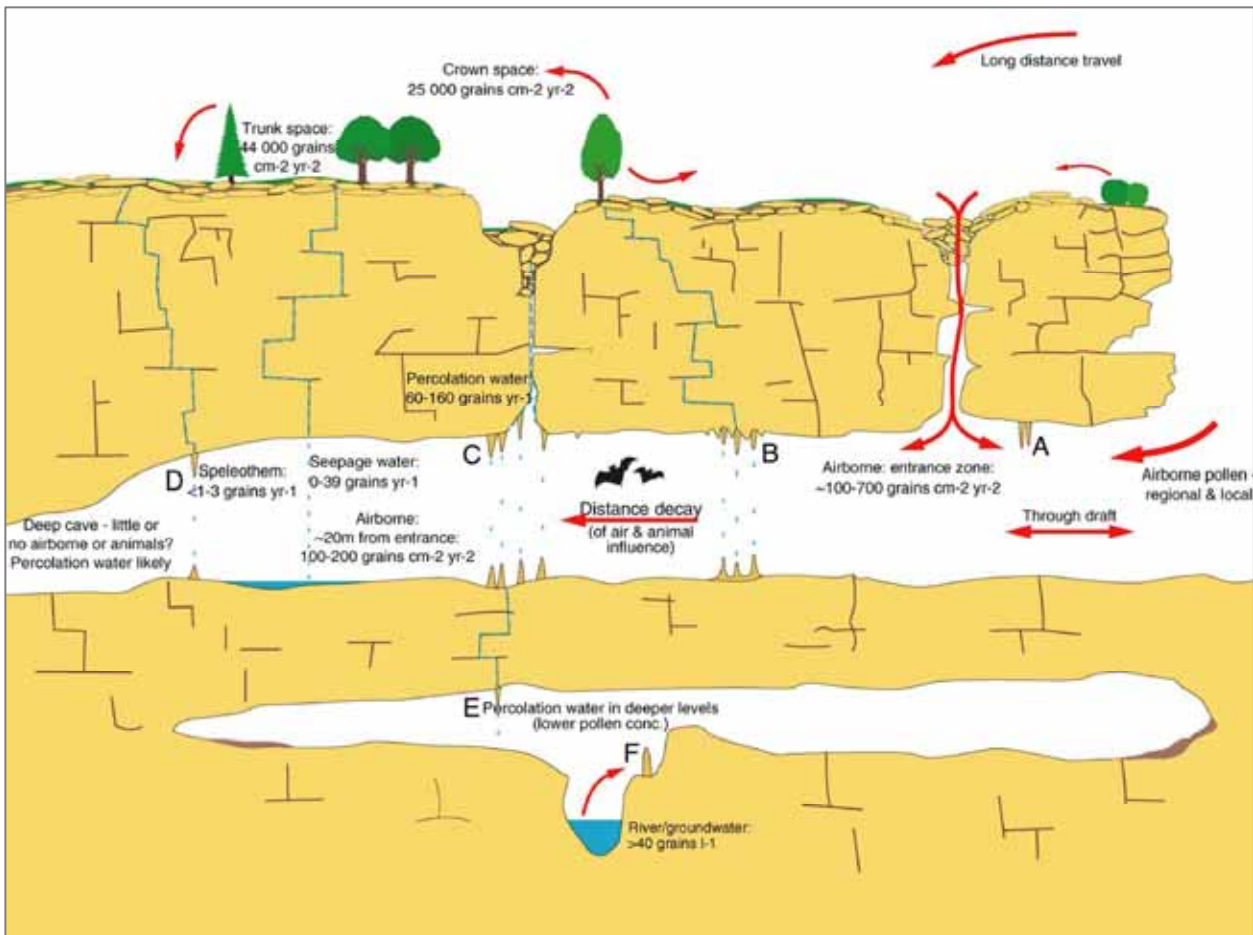


Fig. 7.5 - Modello di dispersione e di accumulo del polline negli speleotemi (da McGarry & Caseldine, 2004).

A tale proposito è molto interessante la sintesi di McGarry & Caseldine (2004) che offre una panoramica piuttosto approfondita sullo stato dell'arte delle conoscenze in tema di tafonomia pollinica in ambiente di grotta; secondo gli autori l'acqua (sia di percolazione che di scorrimento) e l'aria (in base alla posizione delle entrate alla grotta) sono i veicoli principali di trasporto del polline.

Si è osservato inoltre che spesso, nei depositi carbonatici studiati, si ha una forte rappresentazione della vegetazione erbacea locale (es. base della carota di Cava Le Querciolaie, Par. 4.3.5). Ciò è probabilmente dovuto al fatto che, trattandosi di depositi di sorgente come travertini e *calcareous tufa* (tipologie di depositi per i quali si dispone di più dati), la precipitazione avviene nelle immediate vicinanze della sorgente dove molte delle usuali modalità di apporto del polline risultano da assenti a ridotte. Una buona parte della componente vegetazionale regionale è infatti trasportata, per esempio, dalle acque di un fiume che percorrono notevoli distanze (bacino idrografico); tale apporto è praticamente inesistente nei depositi in questione.

L'analisi di campioni associati a differenti ambienti deposizionali, come ad esempio di pendio o di depressione (Par. 1.4.1) ha permesso di fare alcune considerazioni sul processo di accumulo del polline. Il ritrovamento di granuli pollinici nei diversi litotipi carbonatici sembra infatti essere legato prevalentemente a:

- 1) la possibilità di accumulo;
- 2) l'assenza di processi di ossidazione sin o post-diagenetici.

1) Il diverso grado di accumulo del polline dipende dall'energia dell'ambiente deposizionale (Fig. 7.6). Facies di vasca, o comunque a bassa energia (Par. 1.4.1), permettono infatti lo sviluppo di piante e l'accumulo di granuli pollinici. Allo stesso modo in ambiente di pendio o cascata, terrazzi a piccola o grande scala o comunque zone di accumulo, possono limitare il processo di dilavamento che determina la perdita di polline. Ciò è bene evidente dal record di Cava Le Querciolaie (Par. 4.3.5) in cui i campioni nei litotipi più chiari, associati talvolta a croste cristalline e quindi ad ambienti a maggior grado di energia, sono praticamente tutti virtualmente sterili in palinomorfi.

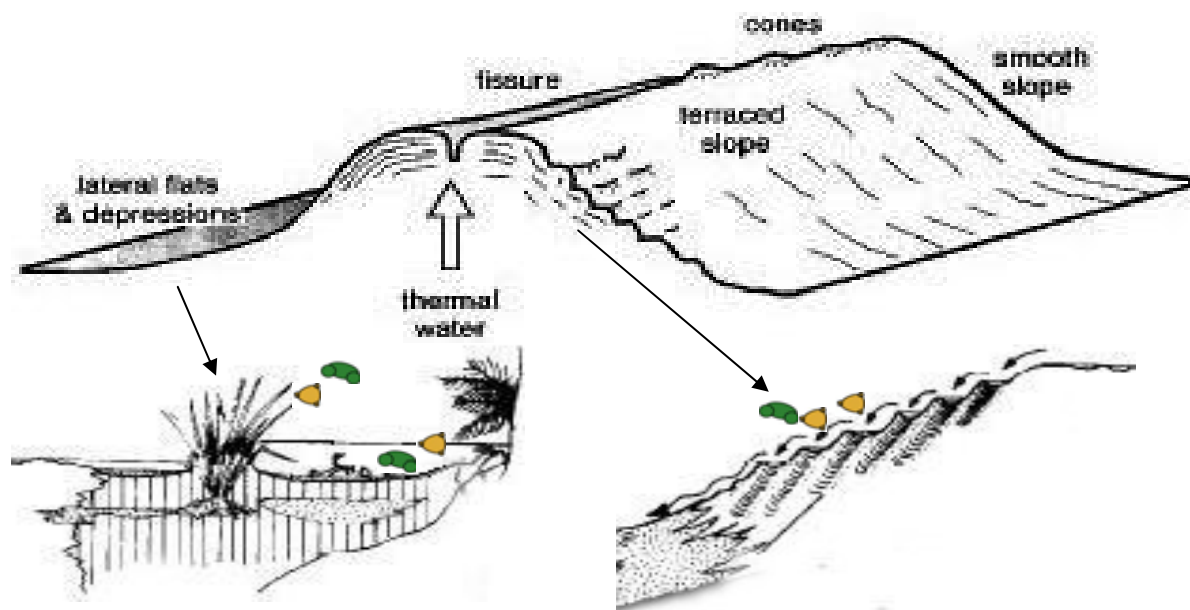
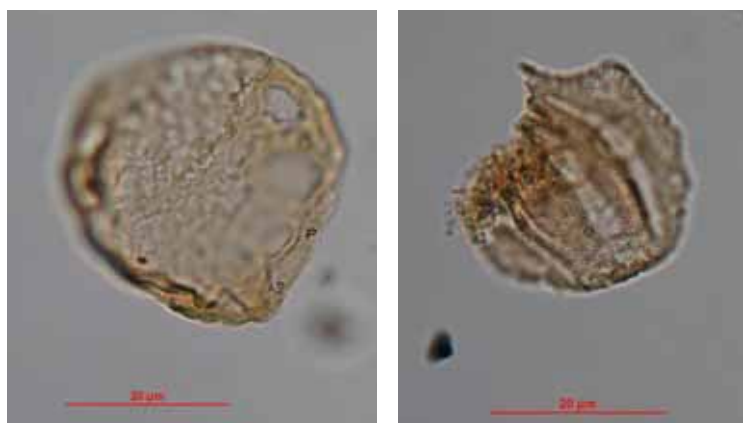


Fig. 7.6 - Modello schematico di deposizione e di accumulo del polline in un ambiente di dorsale di travertino (modificata, da Ford & Pedley, 1996 e Guo & Riding, 1999).

Nel caso dell'Oliviera invece la situazione sembra più complessa: la carota 3 (Fig. 4.31), associata ad un ambiente di pendio con diffusi livelli a croste cristalline, mostra infatti la presenza di polline (prevalentemente arboreo), in quasi tutti i campioni analizzati. In questo caso sembra quindi che tale tipo di ambiente, durante intervalli climaticamente favorevoli allo sviluppo di una copertura vegetale, permetta comunque l'accumulo del polline.

Da ciò si evince anche che il tasso di accumulo del polline, in qualunque tipo di ambiente, è ovviamente legato e condizionato dal grado di sviluppo della copertura vegetale arborea ed erbacea limitrofa, e dalla velocità di precipitazione del carbonato (in termini di tempo utile all'inclusione di granuli pollinici all'interno del sedimento).

2) Il polline, se accumulato, può essere poi distrutto durante processi sin o post-diagenetici. Nel caso di depositi travertinosi il principale meccanismo di distruzione sembra essere l'ossidazione. Questa può avvenire in seguito a successiva esposizione aerea (es. disseccamento pozza) o per l'infiltrazione in fratture di acque ossigenate. Gli effetti di tale azione possono portare alla degradazione del polline ed alla conservazione preferenziale di alcuni tipi di granuli, per esempio di quelli dotati di un'esina più spessa. Evidenze di processi di degradazione di questo tipo sono state osservate alla base della carota 1 di Cava Oliviera (Fig. 4.22), dove granuli pollinici molto corrosi (prevalenza



*Pinus*) sono associati a livelli di travertino pedogenizzato (Fig. 7.7).

Fig. 7.7 - Da sinistra a destra: *Carya* e *Fagus*. I granuli mostrano un avanzato stadio di ossidazione che ha obliterato la struttura dell'esina e sviluppato spazi vacuolari.

### 7.1.2 Considerazioni paleoambientali

L'analisi floristico-vegetazionale del dato pollinico inclusa l'indispensabile valutazione dei fattori tafonomici, ha permesso di discutere l'evoluzione vegetazionale e climatica dei diversi depositi analizzati.

Sulla base di datazioni U/Th, nuove e pregresse, i travertini di Serre di Rapolano sono stati associati al MIS 5 e 3 (Par. 4.4). A Cava Oliviera (Par. 4.2.6) la successione carbonatica si svilupperebbe tra 130 e 90 ka e, per un breve intervallo, a cavallo di circa 45 ka mentre il travertino studiato a Cava Le Querciolaie (Par. 4.3.6) si sarebbe formato tra circa 60 e 30 ka fa. Sulla base di tali evidenze il dato pollinico ha permesso la discriminazione ed il riconoscimento di fasi stadiali ed interstadiali (Eemiano, St Germain e Melisey) all'interno dello stadio isotopico 5 (Cava Oliviera; Fig. 7.1) e di fasi di incremento delle piante arboree all'interno del periodo "glaciale" Weichseliano (MIS 3;

Cava Oliviera e Cava Le Querciolaie), caratterizzato appunto dalla presenza marcata di piante erbacee (incluse fasi steppiche) (Fig. 7.1).

La datazione della successione carbonatica del Podere Bagnoli con metodi  $^{14}\text{C}$  è risultata complessa e non completamente risolutiva (Par. 5.8.1). Alla successione era stata attribuita un'età tardiglaciale sulla base di correlazioni stratigrafiche (Capezzuoli *et al.*, 2010) e di alcune datazioni (ca 15 e 13 ka BP). Un'età olocenica non può tuttavia essere del tutto esclusa a causa sia di una datazione alla base della successione che ha restituito un'età pari a circa 6 ka BP sia delle discusse evidenze floristiche. Il dato pollinico evidenzia comunque una forte contrapposizione tra la vegetazione associata alla deposizione terrigena fluviale basale (*Pinus*, erbacee) e quella associata alla successione carbonatica, caratterizzata dal repentino e forte aumento di piante arboree come latifoglie di foresta temperata (incluse le essenze mediterranee); la deposizione dei carbonati risulta quindi avvenuta sotto condizioni di clima relativamente caldo ed umido in un intervallo che potrebbe corrispondere, secondo le ipotesi sviluppate, al Tardiglaciale o ad una fase tardo olocenica.

Il dato ricavato dal *flowstone* di “Grotta buca dell’Onice” infine, per quanto discontinuo e limitato (Par. 6.4), ha comunque permesso, grazie anche ad alcune indicazioni cronologiche pregresse (Piccini *et al.*, 2003b), interessanti ipotesi vegetazionali correlate alla ciclicità glaciale/interglaciale del Pleistocene medio.

Per concludere è importante ricordare che il dato palinologico ricavato dalle successioni carbonatiche di Cava Le Querciolaie e del Podere Bagnoli ha anche permesso la quantificazione di parametri paleoclimatici come temperature e precipitazioni in collaborazione con la Dott.ssa Fauquette (Figg 4.36 e 5.14).

## 7.2 Isotopi stabili dell’ossigeno e del carbonio

Le analisi isotopiche effettuate nei depositi di Serre di Rapolano e nella successione del Podere Bagnoli hanno restituito un ampio set di dati, utile all’integrazione con altri record isotopici noti in bibliografia provenienti da siti italiani e stranieri. Nella Figura 7.8 tale correlazione è mostrata in un diagramma  $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$  (mod., da Gandin & Capezzuoli, 2008). È possibile osservare, come in parte già evidenziato nel Paragrafo 4.2.6, che i dati isotopici dei travertini di Serre di Rapolano sono ben correlabili ed in generale accordo con i dati bibliografici provenienti sempre dall’area di Rapolano Terme (Terme San Giovanni, Acqua Borra) (Fig. 7.8). I dati isotopici del Podere Bagnoli cadono invece in un

settore del grafico trasversale, tendente appunto verso valori negativi (si avvicinano al campo dei dati isotopici dei *calcareous tufa* e speleotemi). Infatti, applicando l'equazione di Panichi e Tongiorgi (1975) (Parr. 1.5.2 e 5.6), che lega il valore del  $\delta^{13}\text{C}$  della calcite al valore del  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$ , si osserva come la maggioranza dei campioni del Podere Bagnoli abbia un valore  $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  corrispondente compreso tra circa -7 e -9‰ PDB, intermedio rispetto al campo dei depositi termali ( $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  tra -1 e +2‰) e dei depositi a temperatura ambiente ( $\delta^{13}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  < di 20‰) (Fig. 1.14). È stato infatti

ipotizzato che un meccanismo di *mixing* tra una  $\text{CO}_2$  di origine più superficiale (sostanza organica nel suolo) ed una più profonda legata alla dissoluzione dei calcari dell'acquifero possa essere responsabile di tali valori.

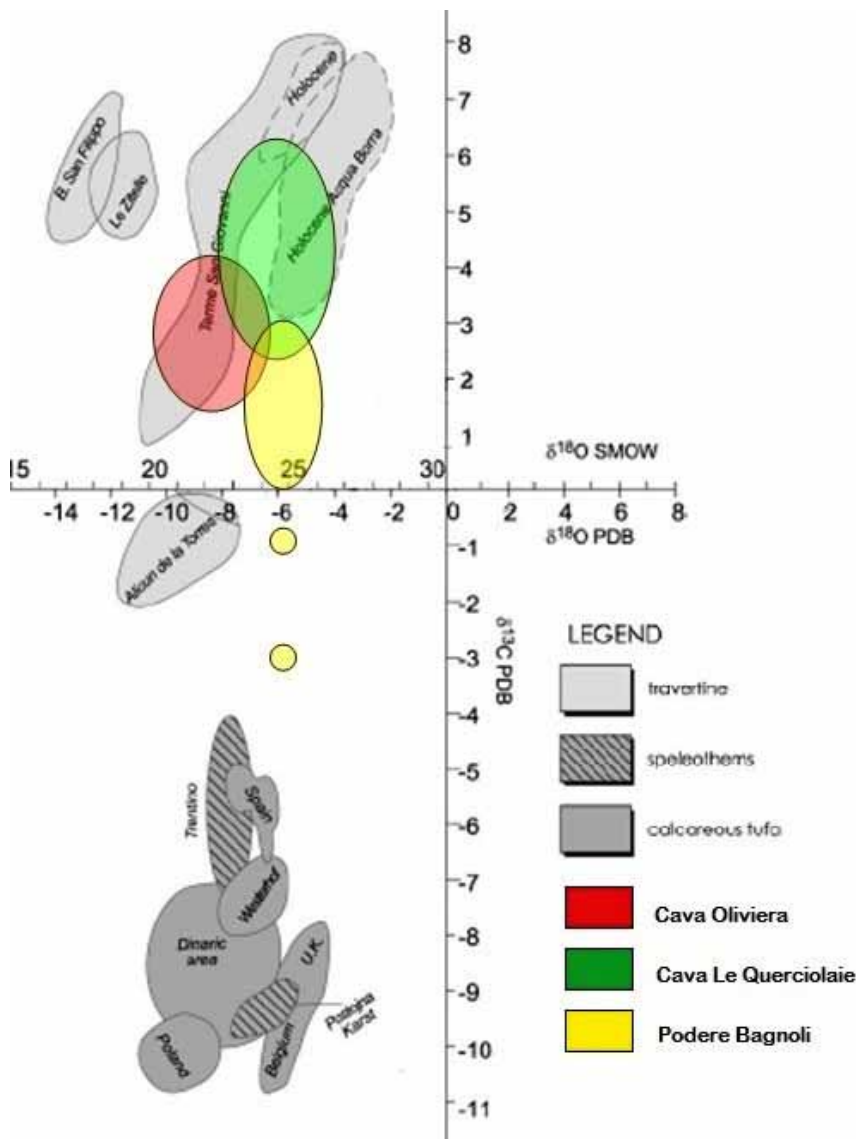


Fig. 7.8 - Analisi isotopiche dei carbonati di Cava Oliviera, Cava Le Querciolaie e del Podere Bagnoli, inseriti in un diagramma  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$  (modificato, da Gandin & Capezzuoli, 2008 *cum biblio*).

Sebbene il dato isotopico abbia fornito utili indicazioni riguardo alla genesi dei carbonati studiati, è stato tuttavia difficile estrapolarne un'informazione paleoclimatica. Ciò è risultato abbastanza evidente dal dato proveniente da Cava Oliviera in cui le firme isotopiche delle carote non si differenziano (Fig. 4.21), pur provenendo da successioni con differente segnale vegetazionale (Par. 4.2.6). La complessiva assenza di correlazione tra singole fluttuazioni vegetazionali (es. aumento o riduzione delle erbacee o delle



arboree) ed isotopiche a Cava Oliviera ha complicato anche l'interpretazione della marcata fluttuazione isotopica (Bellucci, 2007) osservata nella carota di Cava Le Querciolaie, in coincidenza con la fase ad erbacee inclusa *Artemisia* (Par. 4.3.6), che rappresenta l'unico caso in cui si ha un'apparente concordanza dei due segnali. La difficoltà di correlazione tra il dato pollinico, compresa la sua elaborazione sotto forma di quantificazioni climatiche, ed il segnale isotopico, sembra dovuta al fatto che, in depositi termali quali quelli di Serre di Rapolano, il segnale isotopico è maggiormente condizionato da fattori legati alla circolazione profonda ed alla deposizione, in superficie, del carbonato (controllo deposizionale) che (o anche solo unicamente) dal clima.

Nel caso del Podere Bagnoli, la correlazione tra dato isotopico ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e vegetazionale potrebbe essere più probabile. Sotto condizioni di vegetazione costante (foresta temperata) si ha infatti un record isotopico dell'ossigeno piuttosto uniforme (Fig. 5.14). Trattandosi sia di depositi a temperatura ambiente che a basso termalismo sembra infatti plausibile pensare che eventuali fattori di disequilibrio legati alla precipitazione del carbonato possano essere minori o perfino trascurabili, rispetto ai depositi propriamente termali (Par. 1.5.1). Per tale ragione, ed anche poiché per il Podere Bagnoli si disponeva dell'analisi isotopica di un campione di acqua della sorgente termale tuttora attiva, si è provato anche ad applicare l'equazione di Hays e Grossman (1991) per il calcolo delle paleotemperature dell'acqua di precipitazione dal dato del  $\delta^{18}\text{O}$  misurato nei travertini (Par. 1.5.1). Nonostante il range di variazione delle temperature dell'acqua di precipitazione così calcolate ( $12^{\circ}$ - $20^{\circ}\text{C}$ ) sembri essere in accordo con il dato proveniente dalle quantificazioni climatiche ( $T_a$  variabili tra  $13^{\circ}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ ), non si osserva una correlazione puntuale tra i due record.

Evidente è quindi la difficoltà di correlazione e calibrazione del dato isotopico con l'evento vegetazionale e climatico, anche laddove appare più probabile (es. Podere Bagnoli). Tale difficoltà è probabilmente legata al fatto che trattandosi di depositi originatisi dalla precipitazione da acque a circolazione carsica e/o profonda (Par. 1.1), più fattori in complessa sinergia ne condizionano la firma isotopica. La complessità dell'integrazione tra dato vegetazionale ed isotopico che emerge da questo studio conferma del resto ciò che è stato già in parte messo in luce da alcuni lavori pionieristici condotti in depositi di *calcareous tufa* (Vermoere *et al.*, 1999; Makhnach *et al.*, 2004).

### 7.3 I carbonati terrestri ed il clima

Il tentativo di inquadrare i depositi carbonatici studiati da un punto di vista cronologico non è stato semplice a causa della difficile applicabilità dei diversi metodi di datazione utilizzati (U/Th,  $^{14}\text{C}$  sui carbonati e  $^{14}\text{C}$  sugli acidi umici estratti dal sedimento). L'integrazione con il dato palinologico ha tuttavia consentito di discutere il dato cronologico inserendo le diverse successioni studiate in un quadro cronostratigrafico di riferimento. In particolare, sulla base delle ipotesi fatte, i diversi depositi sembrano essersi formati tutti durante stadi isotopici caldi (MIS 13, 11, 5, 3 ed 1) (Fig. 7.9). L'integrazione tra stratigrafia marina e continentale (Cap. 2) complica tuttavia questo quadro mostrando come, all'interno di queste fasi climatiche "calde" si possano riconoscere fasi stadiali ed interstadiali. A tale proposito, per esempio, il MIS 5 è suddiviso tra l'interglaciale (Eemiano) ed il glaciale successivo (Weichseliano) caratterizzato a sua volta dall'alternanza tra stadiali ed interstadiali (Fig. 7.1). Allo stesso modo il MIS 3 è compreso all'interno dell'ultimo glaciale che è appunto il Weichseliano (Fig. 7.1).

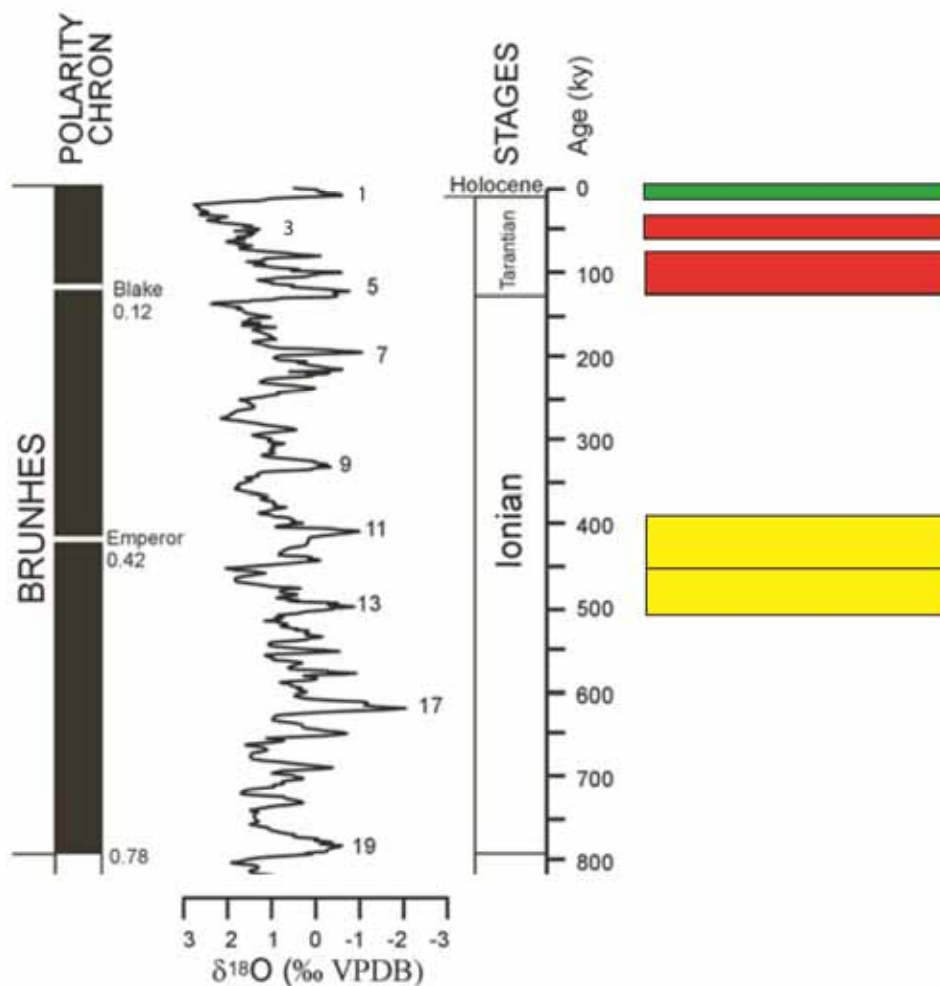


Fig. 7.9 - I depositi del Podere Bagnoli (in verde), Serre di Rapolano (in rosso) e grotta "Buca dell'Onice" (in giallo) nel quadro cronostratigrafico di riferimento per il Pleistocene medio-Olocene. (Scala cronostratigrafica modificata da Bertini, 2010).

È indubbio che esiste quindi una relazione tra clima e deposizione carbonatica, deposizione mai documentata nei nostri depositi durante gli stadi isotopici freddi (es. MIS 2, 4). Un'analisi più dettagliata, anche aiutata dal dato palinologico disponibile, mostra tuttavia come la deposizione, nel caso dei depositi termali di Serre di Rapolano, sia avvenuta anche in fasi stadiali, quindi comunque più fredde, come mostrato appunto dalla carota 4 di Cava Oliviera o da alcuni livelli di Cava Le Querciolaie. Nel caso dei travertini quindi, pur essendo confermato il ruolo importante del clima, altri fattori (tettonica) sembrano condizionarne e permetterne la formazione (Faccenna *et al.* 2008; Brogi *et al.*, 2010a).

#### 7.4 Perché studiare i carbonati terrestri

Le premesse iniziali di questa ricerca erano state da una parte l'applicazione dell'indagine palinologica ai depositi carbonatici terrestri, potenziali archivi paleoclimatici, e dall'altra l'integrazione del dato pollinico con quello isotopico ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ), per la calibrazione di eventuali curve a valenza climatica. L'approccio palinologico era scoraggiato dal fatto che tali depositi fossero stati molto raramente sfruttati per studi pollinici (i depositi termali mai) (es. Burjachs & Julià, 1994; McGarry & Caseldine, 2004), mentre la potenzialità del segnale isotopico (anche in depositi termali) sembrava evidente e frutto della crescente attenzione nell'ultima decade verso tale indagine, compiuta soprattutto in speleotemi e *calcareous tufa* (es. Lachniet, 2008; Brasier *et al.*, 2010). Le analisi integrate dei travertini di Serre di Rapolano, dei carbonati del Podere Bagnoli e del *flowstone* di grotta "Buca dell'Onice", hanno, si potrebbe dire, un po' stravolto tali premesse. Da una parte infatti, analisi polliniche, sebbene complicate dalla virtuale assenza di polline in molti livelli, hanno comunque permesso un inquadramento vegetazionale delle successioni studiate ed anche una ricostruzione in termini di evoluzione climatica. Le analisi isotopiche invece, pur fornendo molti spunti per la caratterizzazione deposizionale/ambientale dei diversi depositi, sono state molto più difficilmente correlate al dato vegetazionale e quindi al clima. La correlazione tra i due strumenti ha infatti spesso mostrato un mancato legame tra fluttuazioni vegetazionali ed oscillazioni isotopiche rivelando come queste ultime possano essere legate all'interazione di più fattori, alcuni dei quali svincolati dalle dinamiche climatiche (es. circolazione profonda di un sistema termale). Tale complessità già abbastanza evidente per i depositi termali (Kele *et al.*, 2008a; 2008b), è stata evidenziata anche per i depositi di temperatura ambiente come i *calcareous tufa*, caratterizzati talvolta da processi genetici

piuttosto complessi in grado di alterare l'indicazione paleoclimatica estratta (Rosen *et al.*, 2004; Hori *et al.*, 2009; Lojen *et al.*, 2009).

La complessa natura di questi depositi, frutto di processi profondi e superficiali, l'indispensabile integrazione dei diversi *proxy* e soprattutto la discussione, ed il tentativo, riguardo alla calibrazione del segnale climatico ricavato dalle successione studiate, hanno tuttavia fornito una molteplicità di informazioni che mostrano come, in conclusione, anche i carbonati terrestri, e non solo le successioni sedimentarie classiche continentali, possano offrire un'interessante chiave di lettura riguardo le vicissitudini ambientali e climatiche degli ambienti terrestri nel corso del tardo quaternario.

## BIBLIOGRAFIA

- ALDINUCCI M., BENVENUTI M., CAPEZZUOLI E., CORNAMUSINI G., FORESI L.M., MAZZEI R., SALVATORINI G. & SANDRELLI F. (2007) - *Il Bacino della Valdelsa: evoluzione delle conoscenze relative alla successione pliocenica*. In SANDRELLI F., ALDINUCCI M., CAPEZZUOLI E. (a cura di) "I carbonati continentali quaternari ed i depositi fluviali e marino-costieri piacentini della Valdelsa: Facies, ambienti deposizionali ed architettura stratigrafico - sequenziale" Guida all'escursione GEOSed, pp. 8-13, Siena, 24-28 settembre 2007.
- ALI A.A., TERRAL J.F., GUENDON J.L. & ROIRON P. (2003) - *Holocene palaeoenvironmental changes in southern France: a palaeobotanical study of travertine at St-Antonin, Bouches-du-Rhone*. The Holocene, vol. 13, 293-298.
- ALI A.A., ROIRON P., CHABAL L., AMBERT P., GASCO J., ANDRE' J & TERRAL J.F. (2008) - *Holocene hydrological and vegetation changes in Southern France inferred by the study of an alluvial travertine system (Saint-Guilhem-le-Désert, Hérault)*. C.R. Geoscience, vol. 340, 356-366.
- ALLEN J.R.M. & HUNTLEY B. (2000) - *Weichselian palynological records from southern Europe: correlation and chronology*. Quaternary International, vol. 73/74, 111-125.
- ALLEN J.R.M. & HUNTLEY B. (2009) - *Last Interglacial palaeovegetation, Palaeoenvironments and chronology: a new record from Lago Grande di Monticchio, southern Italy*. Quaternary Science Reviews, vol. 28(15/16), 1521-1538.
- ALLEN J.R.M., WATTS W.A. & HUNTLEY B. (2000) - *Weichselian palynostratigraphy, palaeovegetation and palaeoenvironment; the record from Lago Grande di Monticchio, southern Italy*. Quaternary International, vol. 73/74, 91-110.
- ALTUNEL E. & KARABACAK V. (2005) - *Determination of horizontal extension from fissure-ridge travertines: a case study from the Denizli Basin, southwestern Turkey*. Geodinamica Acta, vol. 18(3-4), 333-342.
- ANDREWS J.E. (2006) - *Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review*. Earth Science Review, vol. 75, 85-104.
- ANDREWS J.E. & BRASIER A.T. (2005) - *Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects*. Journal of Quaternary Science, vol. 20, 411-421.
- ANDREWS J., RIDING R. & DENNIS P.F. (1993) - *Stable isotopic compositions of recent freshwater cyanobacterial carbonates from the British Isles: local and regional environmental controls*. Sedimentology, vol. 40, 303-314.
- ANDREWS J.E., PEDLEY H.M. & DENNIS P.F. (1994) - *Stable isotope record of palaeoclimatic change in a British Holocene tufa*. The Holocene, vol. 4, 349-355.
- ANDREWS J.E., RIDING R., & DENNIS P.F. (1997) - *The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 129, 171-189.

- ANDREWS J.E., PEDLEY M. & DENNIS P.F. (2000) - *Palaeoenvironmental records in Holocene Spanish tufas: a stable isotope approach in search of reliable climatic archives*. *Sedimentology*, vol.47, 961-978.
- ANZALONE E., FERRERI V., SPROVIERI M. & D'ARGENIO B. (2007) - *Travertines as hydrologic archives. The case of the Pontecagnano deposits (Southern Italy)*. *Advances in Water Resources*, vol. 30, 2159-2175.
- BARAZZUOLI P., COSTANTINI A., FONDI R., GANDIN A., GHEZZO C., LAZZAROTTO A., MICHELUCCI M., SALLEOLINI M. & SALVADORI L. (1988) - *I travertini di Rapolano Terme sotto il profilo geologico e geologico-tecnico*. In: "Il travertino di Siena", Consorzio Siena Export ed., Al.Sa.Ba., Siena, Italy.
- BARBIERI M. (2010) - *Indagine stratigrafica del deposito siltoso-sabbioso della grotta Buca dell'Onice (Massa)*. Tesi di Laurea, Università di Firenze.
- BAR-MATTHEWS M., AYALON A., KAUFMAN A. & WASSERBURG G.J. (1999) - *The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave, Israel*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 166, 85-95.
- BAYARI C.S. & KURTTAŞ T. (1997) - *Algae: An important agent in deposition of karstic travertines: Observations on natural-bridge Yerköprü Travertines, Aladağlar, Eastern Taurids, Turkey*. *Karst Water & Environmental Impacts*, Günay & Johnson (eds) © 1997 Balkema, Rotterdam.
- BAKER A. & SIMMS M.J. (1998) - *Active deposition of calcareous tufa in Wessex, UK, and its implications for the 'late-Holocene tufa decline'*. *The Holocene*, vol. 8, 359-365.
- BAKER A., SMART P.L. & FORD D.C. (1993) - *Northwest European palaeoclimate as indicated by growth frequency variations of secondary calcite deposits*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 100, 291-300.
- BELLUCCI F. (2007) - *Isotope stratigraphy of the travertine deposits at Serre di Rapolano, Italy*. Master Thesis Degree, University of Illinois at Chicago.
- BELLUCCI F., HERATY L.J., STURCHIO N.C. & MINISALE A. (2009) - *Isotope and pollen stratigraphy of the travertine deposits at Serre di Rapolano, Italy*. 43rd Annual Meeting of the GSA, (2-3 April 2009), Rockford, Illinois.
- BERTINI A. (2003) - *Early to middle Pleistocene changes of the Italian flora and vegetation in the light of a chronostratigraphic framework*. *Il Quaternario*, vol. 16(1bis), 19-36.
- BERTINI A. (2010) - *Pliocene to Pleistocene palynoflora and vegetation in Italy: State of the art*. *Quaternary International*, vol. 225(1), 5-24.
- BERTINI A., BERTOLDI R. & BUCCIANTI G.F. (1992) - *A computerized procedure for palynological data storage and graphic elaboration applied to a Tuscan Neogene sequence study*. *Paleontologia i Evolució*. 24-25: 429-438. Spagna.
- BERTINI A., MINISALE A. & RICCI M. (2008) - *Use of Quaternary travertine of central-southern Italy as archives of paleoclimate, paleohydrology and neotectonics*. *Il Quaternario*, vol. 21(1B), 99-112.

- BETTARINI I., VACCARI F.P., MIGLIETTA F. & RASCHI A. (1999) - *Stomatal physiology and morphology of calcareous grassland in a future CO<sub>2</sub>-enriched world*. In: *Ecosystem response to CO<sub>2</sub>: The MAPLE project results* (RASCHI A., VACCARI F.P. & MIGLIETTA F. eds), pp 39-52.
- BOCCALETTI M. & SANI F. (1998) - *Cover thrust reactivations related to internal basement involvement during Neogene-Quaternary evolution of the Northern Apennines*. *Tectonics*, vol. 17, 112-130.
- BOCH R., SPÖTL C., REITNER J.M. & KRAMERS J. (2005) - *A Lateglacial travertine deposit in Eastern Tyrol (Austria)*. *Austrian Journal of Earth Sciences*, vol. 98, 78-91.
- BONI C. & COLACICCHI R. (1966) - *I travertini della Valle del Tronto*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, vol. 5, 315-339.
- BONINI M. & SANI F. (2002) - *Extension and compression in the Northern Apennines (Italy) hinterland: Evidence from the late Miocene-Pliocene Siena-Radicofani Basin and relations with basement structures*. *Tectonics*, vol. 21, 32 pp.
- BORSATO A., CUCCHI F., FRISIA S., MIORANDI R., PALADINI M., PICCINI L., POTLECA M., SAURO U., SPÖTL C., TUCCIMEI P., VILLA I. & ZINI L. (2003) - *Ricostruzione climatica degli ultimi 17.000 anni da una stalagmite della Grotta Savi (Trieste, Italia)*. *Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica*, vol. 80, 111-125.
- BRANCACCIO L., D'ARGENIO B., FERRERI V., PREITE MARTINEZ M., STANZIONE D. & TURI B. (1986) - *Caratteri tessiturali e geochimica dei travertini di Rocchetta a Volturno*. *Bollettino Società Geologica Italiana*, vol. 97, 265-277.
- BRANCACCIO L., D'ARGENIO B., FERRERI V., STANZIONE D., TADDEUCCI D. & VOLTAGGIO M. (1988) - *I travertini di Rocchetta a Volturno (Molise): datazioni con <sup>230</sup>Th e modello deposizionale*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, vol. 41, 673-683.
- BRASIER A.T. (2010) - *Searching for Travertines, Calcretes and Speleothems in Deep Time: Processes, Appearances, Predictions and the Impact of Plants*. *Earth Science Reviews*, doi: 10.1016/j.earscirev.2010.10.007.
- BRASIER A.T., ANDREWS J.E., MARCA-BELL A.D. & DENNIS P.F. (2010) - *Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for δ<sup>18</sup>O based palaeotemperatures*. *Global and Planetary Change*, vol. 71(3/4), 160-167.
- BRAUER A., ALLEN J.R.M., MINGRAM J., DULSKI P., WULF S. & HUNTLEY B. (2007) - *Evidence for last interglacial chronology and environmental change from Southern Europe*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, 450-455.
- BREWER S., GUIOT J., SÁNCHEZ GOÑI M.F. & KLOTZ S. (2008) - *The climate in Europe during the Eemian: a multi-method approach using pollen data*. *Quaternary Science Reviews*, vol. 27, 2303-2315.
- BROGI A. (2002) - *Relazione tra strutture distensive neogenico-quadernarie ed i depositi di travertino nell'area di Rapolano Terme (Appennino settentrionale)*. *Atti Ticinesi di Scienze della Terra*, vol. 43, 41-54.

- BROGI A. (2004) - *Faults linkage, damage rocks and hydrothermal fluid circulation: tectonic interpretation of the Rapolano Terme travertines (southern Tuscany, Italy) in the context of Northern Apennines Neogene-Quaternary extension*. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, vol. 97, 307-320.
- BROGI A. (2008) - *Fault zone architecture and permeability features in siliceous sedimentary rocks: Insights from the Rapolano geothermal area (Northern Apennines, Italy)*. *Journal of Structural Geology*, vol. 30, 237-256.
- BROGI A. & CAPEZZUOLI E. (2006) - *La fissure-ridge di travertino delle Terme di S. Giovanni (Rapolano Terme, Toscana meridionale) e sue implicazioni tettoniche*. *Rendiconti Società Geologica Italiana*, vol. 2, Nuova Serie, 90-94.
- BROGI A. & LIOTTA D. (2008) - *Highly extended terrains, lateral segmentation of the substratum and basin development: the Middle-Late Miocene Radicondoli Basin (Inner Northern Apennines, Italy)*. *Tectonics*, vol. 27, pp. 20.
- BROGI A. & CAPEZZUOLI E. (2009) - *Travertine deposition and faulting: the fault-related travertine fissure-ridge at Terme S. Giovanni, Rapolano Terme (Italy)*. *International Journal of Earth Science*, vol. 98, 931-947.
- BROGI A., LAZZAROTTO A., LIOTTA D., RANALLI G. & CROP18 WORKING GROUP (2005) - *Crustal structures in the geothermal areas of southern Tuscany (Italy): Insights from the CROP 18 deep seismic reflection lines*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 148, 60-80.
- BROGI A., CAPEZZUOLI E., AQUÉ R., BRANCA M. & VOLTAGGIO M. (2007a) - *Evidenze di tettonica sin-deposizionale nei travertini pleistocenici della Cava Oliviera, Serre di Rapolano (Siena, Toscana meridionale)*. *Rendiconti Società Geologica Italiana*, vol. 4, 151-155.
- BROGI A., CAPEZZUOLI E. & GANDIN A. (2007b) - *I travertini delle terme di S. Giovanni (Rapolano Terme, Appennino settentrionale) e loro implicazione neotettonica*. *Il Quaternario*, vol. 20, 107-124.
- BROGI A., CAPEZZUOLI E., AQUÉ R., BRANCA M. & VOLTAGGIO M. (2010a) - *Studying travertines for neotectonic investigation: Middle-Late Pleistocene syn-tectonic travertine deposition at Serre di Rapolano (Northern Apennines, Italy)*. *International Journal of Earth Sciences*, vol. 99, 1383-1398.
- BROGI A., CAPEZZUOLI E., BURACCHI E., BRANCA M. & VOLTAGGIO M. (2010b) - *The tectonic control on the deposition of Pleistocene continental carbonates in the Sarteano area (southern Tuscany)*. 85° Congresso Nazionale della Società Geologica Italiana, Pisa 2010. Abstract: 487-488.
- BROOK G.A., ELLWOOD B.B., RAILSBACK L.B. & COWART J.B. (2006) - *A 164 ka record of environmental change in the American Southwest from a Carlsbad Cavern speleothem*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 237, 483-507.
- BUCCINO G., D'ARGENIO B., FERRERI V., BRANCACCIO L., FERRERI M., PANICHI C. & STANZIONE D. (1978) - *I travertini della bassa Valle del Tanagro (Campania): studio geomorfologico, sedimentologico e geochimico*. *Bollettino Società Geologica Italiana*, vol. 97, 617-646.



- BURJACHS F. & JULIA' R. (1994) - *Abrupt Climatic Changes during the Last Glaciation based on Pollen analysis of the Abric Romani, Catatonia, Spain*. Quaternary Research, vol. 42, 308-315.
- ÇAKIR Z. (1999) - *Along-Strike Discontinuity of Active Normal Faults and Its Influence on Quaternary Travertine Deposition; Examples From Western Turkey*. Turkish Journal of Earth Sciences, vol. 8, 67-80.
- CALDERONI G., CILLA G., DRAMIS F., ESU D., MAGNATTI M. & MATERAZZI M. (1996) - *La deposizione del travertino nelle aree prossimali dei fiumi Esino, Potenza e Chienti durante l'Olocene antico (Appennino Centrale Marchigiano)*. Il Quaternario, vol. 9(2), 481-492.
- CAPEZZUOLI E. (2006) - *I carbonati continentali come strumento polivalente per la ricostruzione dell'evoluzione deposizionale - paleogeografica di bacini continentali quaternari. L'esempio della Valdelsa meridionale (provincia di Siena)*. Tesi di Dottorato, Università di Siena.
- CAPEZZUOLI E. & SANDRELLI F. (2006) - *Neotectonics evidence in the Quaternary continental carbonates from southern Valdelsa basin (Tuscany)*. Il Quaternario, vol. 19(1), 155-166.
- CAPEZZUOLI E. & GANDIN A. (2007) - *Classificazioni e nomenclatura dei carbonati continentali*. In SANDRELLI F., ALDINUCCI M., CAPEZZUOLI E. (a cura di) "*I carbonati continentali quaternari ed i depositi fluviali e marino-costieri piacentani della Valdelsa: Facies, ambienti deposizionali ed architettura stratigrafico - sequenziale*" Guida all'escursione GEOSed, pp. 14-21, Siena, 24-28 settembre 2007.
- CAPEZZUOLI E., COSTANTINI A., GANDIN A., PRIORI S. & SANDRELLI F. (2007) - *Facies e assetto stratigrafico dei depositi carbonatici-continentali della Valdelsa durante il Quaternario*. In SANDRELLI F., ALDINUCCI M., CAPEZZUOLI E. (a cura di) "*I carbonati continentali quaternari ed i depositi fluviali e marino-costieri piacentani della Valdelsa: Facies, ambienti deposizionali ed architettura stratigrafico - sequenziale*" Guida all'escursione GEOSed, pp. 23-40, Siena, 24-28 settembre 2007.
- CAPEZZUOLI E., GANDIN A. & SANDRELLI F. (2008) - *Evidence of associated deposition of travertine and calcareous tufa in the quaternary carbonates of Valdelsa basin (Tuscany)*. Il Quaternario, vol. 21, 113-124.
- CAPEZZUOLI E., GANDIN A. & SANDRELLI F. (2010) - *Calcareous tufa as indicators of climatic variability: a case from the Southern Tuscany (Italy)*. In: PEDLEY M. & ROGERSON M. (eds). "Tufas, Speleothems and Stromatolites: Unravelling the Physical and Microbial Controls". Geological Society London, Special Publications, 336, 263-281.
- CARMIGNANI L. & GIGLIA G. (1984) - *Autoctono Apuano e Falda Toscana, sintesi dei dati e interpretazioni più recenti*. Società Geologica Italiana, vol. Giubil., pp. 199-214, ed. Pitagora, Bologna.
- CARMIGNANI L. & KLIGFIELD R. (1990) - *Crustal extension in the Northern Apennines: the transition from compression to extension in the Alpi Apuane Core Complex*. Tectonics, vol. 9, 1275-1303.

- CARMIGNANI L., DECANDIA F.A., DISPERATI L., FANTOZZI P.L., LAZZAROTTO A., LIOTTA D. & MECCHERI M. (1994) - *Tertiary extensional tectonics in Tuscany (Northern Apennines, Italy)*. *Tectonophysics*, vol. 238, 295-315.
- CARMIGNANI L., CONTI P., DISPERATI L., FANTOZZI P.L., GIGLIA G. & MECCHERI M. (2000) - *Sezioni Geologiche e schemi stratigrafico strutturali delle Alpi Apuane*. 1:50.000, SE.L.CA, Firenze.
- CARRARA C. (1991) - *The travertine deposits of the middle Liri Valley (Central Italy): geomorphological, sedimentological and geochemical study. Palaeoenvironmental and paleoclimatic implications*. *Il Quaternario*, vol. 4, 55-83.
- CARRARA C. (1994) - *I travertini di Canino (Viterbo, Italia centrale): elementi di cronolitostratigrafia, di geochimica isotopica e loro significato ambientale e climatico*. *Il Quaternario*, vol. 7, 73-90.
- CARRARA C. (1998) - *I travertini della Valle del Pescara tra Popoli e Tor dé Passeri (Abruzzo, Italia Centrale)*. *Il Quaternario*, vol. 11(2), 163-178.
- CARRARA C., ESU D. & FERRELI L. (1995) - *Lo sbarramento di travertino delle Marmore (Bacino di Rieti, Italia Centrale): aspetti geomorfologici, faunistici e ambientali*. *Il Quaternario*, vol. 8(1), 111-118.
- CARRARA C., CIUFFARELLA L. & PAGANIN G. (1998) - *Inquadramento geomorfologico e climatico ambientale dei travertini di Rapolano Terme (Si)*. *Il Quaternario*, vol. 11(2), 319-329.
- CARRION J.S. & MUNUERA M. (1997) - *Upper Pleistocene palaeoenvironmental change in Eastern Spain: new pollen-analytical data from Cova Beneito (Alicante)*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 128, 287-299.
- CARRION J.S. & SCOTT L. (1999) - *The challenge of pollen analysis in palaeoenvironmental studies of hominid beds: the record from Sterkfontein caves*. *Journal of Human Evolution*, vol. 36, 401-408.
- CARRION J.S., DUPRE' M., FUMANAL M.P. & MONTES R. (1995) - *A palaeoenvironmental Study in Semi-arid Southeastern Spain: the Palynological and Sedimentological Sequence at Perneras Cave (Lorca, Murcia)*. *Journal of Archaeological Science*, vol. 22, 355-367.
- CARRION J.S., MUNUERA M. & NAVARRO C. (1998) - *The palaeoenvironment of Carihuela Cave (Granada, Spain): a reconstruction on the basis of palynological investigations of cave sediments*. *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 99, 317-340.
- CARRION J.S., MUNUERA M., NAVARRO C., BURJACHS F., DUPRE' M. & WALKER M.J. (1999) - *The palaeoecological potential of pollen records in caves: the case of Mediterranean Spain*. *Quaternary Science Reviews*, vol. 18, 1061-1073.
- CASAGLI N., DUCHI V. & PRANZINI G. (1990) - *Low temperature thermal springs of Colle Val D'Elsa (Tuscany, central Italy)*. *MEMOIRES of the 22nd Congresso of IAH*, vol. XXII, Lausanne, 1990.

- CASELDINE C.J., McGARRY S.F., BAKER A., HAWKESWORTH C. & SMART P.L. (2008) - *Late Quaternary speleothem pollen in the British Isles*. *Journal of Quaternary Science*, vol. 23, 193-200.
- CHAFETZ H.S. & FOLK R.L. (1984) - *Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents*. *Journal of Sedimentary Petrology*, vol. 54, 289-316.
- CHEN J., ZHANG D.D., WANG S., XIAO T. & HUANG R. (2004) - *Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites*. *Sedimentary Geology*, vol. 166, 353-366.
- CIPRIANI N., ERCOLI A., MALESANI P. & VANNUCCI S. (1972) - *I travertini di Rapolano Terme (Siena)*. *Memorie della Società Geologica Italiana*, vol. 11(1), 31-46.
- CIPRIANI N., MALESANI P. & VANNUCCI S. (1977) - *I Travertini dell'Italia Centrale*. *Bollettino del servizio geologico d'Italia*, vol. XCVIII, 85-105.
- CONTI P., CARMIGNANI L., GIGLIA G., MECCHERI M. & FANTOZZI P.L. (2004) - *Evolution of geological interpretations in the Alpi Apuane metamorphic complex, and their relevance for the geology of the Northern Apennines*. In "The Regione Toscana project of geological mapping: case histories and data acquisition", ed. D. Morini & P. Bruni, pp. 241-262.
- CONSTANTIN S., BOJAR A.V., LAURITZEN S.E. & LUNDBERG J. (2007) - *Holocene and Late Pleistocene climate in the sub-Mediterranean continental environment: A speleothem record from Poleva Cave (Southern Carpathians, Romania)*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 243, 322-338.
- COSTANTINI A., LAZZAROTTO A. & SANDRELLI F. (1982) - *Conoscenze geologico-strutturali in: il Graben di Siena, "Studi geologici, idrogeologici e geofisici finalizzati alla ricerca di fluidi caldi nel sottosuolo"*. CNR - PFE - RF9. Ed. Milano.
- COUR P. (1974) - *Nouvelle techniques de detection des flux et de retombees polliniques: etude de la sedimentation des pollen et des spores a la surface du sol*. *Pollen et spores*, Paris, vol. 16(1), 103-141.
- COUTEAUX M. (1962) - *Notes sur le prelevement et le preparation de certains sediments*. *Pollen et spores*, Paris, vol. 4(2), 317-322.
- CREMASCHI M., ZERBONI A., SPÖTL C. & FELLETTI F. (2010) - *The calcareous tufa in the Tadrart Acacus Mt. (SW Fezzan, Libya): An early Holocene palaeoclimate archive in the central Sahara*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 287, 81-94.
- D'ARGENIO B. & FERRERI V. (2004) - *Travertines as self regulating carbonate systems. Evolutionary trends and classification*. *Földtani Közlöny*, 134/2, Budapest, pp. 10.
- D'ARGENIO B., FERRERI V., STANZIONE D., BRANCACCIO L. & FERRERI M. (1983) - *I travertini di Pontecagnano (Campania)*. *Geomorfologia, Sedimentologia, Geochimica*. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, vol. 102, 123-136.

- DAVIS O.K. (1999) - *Pollen and other microfossils in Pleistocene speleothems, Kartchner Caverns, Arizona*. Journal of Cave and Karst Studies, 61(2), 89-92.
- DELLA VEDOVA B., BELLANI S., PELLIS G. & SQUARCI P. (2001) - *Deep temperatures and surface heat flow distribution*. In: VAI G.B. & MARTINI I.P., (Eds.) "Anatomy of an Orogeny: the Apennines and Adjacent Mediterranean Basins", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 65-76.
- DENNIS P.F., ROWE P.J. & ATKINSON T.C. (2001) - *The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems*. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 65(6), 871-884.
- DÉTRICHÉ S., BRÉHÉRET J.G., SOULIÉ-MÄRSCHÉ I., KARRAT L. & MACAIRE J.J. (2009) - *Late Holocene water level fluctuations of Lake Afourgagh (Middle-Atlas Mountains, Morocco) inferred from charophyte remains*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 283, 134-147.
- DONATI S., SALVATICI L., UTILI F. (1966) - *Rilievo della grotta Buca dell'Onice di M. Girello (MS)*. Catasto Grotte Reg. Toscana, N 334/T.
- DORALE J.A., EDWARDS R.L., ITO E. & GONZALEZ L.A. (1998) - *Climate and Vegetation History of the Midcontinent from 75 to 25 ka: A Speleothem Record from Crevice Cave, Missouri, USA*. Science, vol. 282, 1871-1874.
- DRAMIS F., MATERAZZI M. & CILLA G. (1999) - *Influence of Climatic Changes on Freshwater Travertine depositing: A New Hypothesis*. Physics and Chemistry of Earth, vol. 24, 893-897.
- DRESCHER-SCHNEIDER R., DE BEAULIEU J.L., MAGNY M., WALTER-SIMONNET A.V., BOSSUET G., MILLET L., BRUGIAPAGLIA E. & DRESCHER A. (2007) - *Vegetation history, climate and human impact over the last 15,000 years at Lago dell'Accesa (Tuscany, Central Italy)*. Vegetation History and Archaeobotany, vol. 16, 279-299.
- DRYSDALE R.N., ZANCHETTA G., HELLSTROM J.C., FALLICK A.E., ZHAO J., ISOLA I. & BRUSCHI G. (2004) - *Palaeoclimatic implications of the growth history and stable isotope ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) geochemistry of a Middle to Late Pleistocene stalagmite from central-western Italy*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 227, 215-229.
- DRYSDALE R.N., ZANCHETTA G., HELLSTROM J.C., FALLICK A.E. & ZHAO J. (2005) - *Stalagmite evidence for the onset of the Last Interglacial in southern Europe at  $129 \pm 1$  ka*. Geophysical Research Letters, vol. 32, pp. L24708-L24712.
- ENGİN B., GUÈVEN O. & KOÈKSA F. (1999) - *Electron spin resonance age determination of a travertine sample from the southwestern part of Turkey*. Applied Radiation and Isotopes, vol. 51, 689-699.
- ERTEN H., SEN S. & ÖZKUL M. (2005) - *Pleistocene mammals from travertine deposits of the Denizli basin (SW Turkey)*. Annales de Paléontologie, vol. 91, 267-278.
- ESPOSITO S., DI FIORE V., FERRERI V. & D'ARGENIO B. (2010) - *Paleoclimatic record of the terminal Pleistocene in a stalagmite from Southern Italy*. 85° Congresso Nazionale della Società Geologica Italiana, Pisa 2010. Abstract: 495-496.

- FACCENNA C., SOLIGO M., BILLI A., DE FILIPPIS L., FUNICIELLO L., ROSSETTI C., TUCCIMEI P. (2008) - *Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, Central Italy): Possible influence of climate and fault activity*. *Global and Planetary Change*, vol. 63, 299-308.
- FAIRCHILD I.J., SMITH C.L., BAKER A., FULLER L., SPÖTL C., MATTEY D., McDERMOTT F. & E.I.M.F. (2006) - *Modification and preservation of environmental signals in speleothems*. *Earth Science Reviews*, vol. 75, 105-153.
- FARABOLLINI P., MATERAZZI M., MICCADEI E. & PIACENTINI T. (2004) - *I travertini dell'Italia centrale adriatica: genesi, cronologia, significato geomorfologico e paleoambientale*. *Il Quaternario*, vol. 17, 58-74.
- FAUQUETTE S., GUIOT J. & SUC J.P. (1998) - *A method for climatic reconstruction of the Mediterranean Pliocene using pollen data*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 144, 183-201.
- FAZZUOLI M., GARZONIO C.A., RODOLFI G. & VANNOCCI P. (1982) - *Lineamenti geologici e geomorfologici dei dintorni di S. Gimignano*. Istituto sperimentale studio e difesa suolo. *Annali*, vol. XIII, 169-203.
- FERRERI M. & STANZIONE D. (1987) - *Contributo alla conoscenza geochimica dei travertini campani: travertini di Paestum e della Bassa Valle del Tanagro*. *Rendiconti Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*, serie IV, vol. 45, 1-15.
- FERRERI V. (1985) - *Criteri di analisi di facies e classificazione dei travertini pleistocenici dell'Italia meridionale*. *Rendiconti Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli*, serie IV, vol. 52, 121-167.
- FIALDINI E. (2004) - *La cava di onice...en Pian d'Sant*. Note storiche presso la Buca dell'Onice.
- FIORASO G. (1999) - *I travertini della Valle di Susa e della Val Chisone (provincia di Torino): caratterizzazione sedimentologica, morfologica e ipotesi genetiche*. *Il Quaternario*, vol. 12(2), 147-160.
- FLETCHER W.J., SÁNCHEZ GOÑI M.F., ALLEN J.R.M., CHEDDADI R., COMBOURIEU-NEBOUT N., HUNTLEY B., LAWSON I., LONDEIX L., MAGRI D., MARGARI V., MULLER U.C., NAUGHTON F., NOVENKO E., ROUCOUX K. & TZEDAKIS P.C. (2009) - *Millennial-scale variability during the last glacial in vegetation records from Europe*. *Quaternary Science Reviews*, vol. 29, 2839-2864.
- FOLLIERI M., MAGRI D. & SADORI L. (1988) - *250,000-year pollen record from Valle di Castiglione (Roma)*. *Pollen et Spores*, vol. 30, 330-356.
- FOLLIERI M., GIARDINI M., MAGRI D. & SADORI L. (1998) - *Palynostratigraphy of the Last Glacial period in the volcanic region of central Italy*. *Quaternary International*, vol. 47/48, 3-20.
- FORD T.D. & PEDLEY H.M. (1996) - *A review of tufa and travertine deposits of the world*. *Earth Science review*, vol. 41, 117-175.

- FOUKE B.W., FARMER J.D., DESMARAIS D.J., PRATT L., STURCHIO N.C., BURNS P.C. & DISCIPULO M.K. (2000) - *Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot spring (Angle Terrace, Mammoth hot spring, Yellowstone National Park, U.S.A.)*. *Journal of Sedimentary Research*, vol. 70, 565-585.
- FRANK N., BRAUM M., HAMBACH U., MANGINI A. & WAGNER G. (2000) - *Warm Period Growth of Travertine during the Last Interglaciation in Southern Germany*. *Quaternary Research*, vol. 54, 38-48.
- FRIEDMAN I. (1970) - *Some investigations of the deposition of travertine from hot-springs; the isotopic chemistry of a travertine-depositing spring*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 34, 1303-1315.
- FRISIA S. (2003) - *Le tessiture negli speleotemi*. *Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica*, vol. 80, 85-94.
- FRISIA S. & BORSATO A. (2010) - *Karst*. In: ALONSO-ZARZA A.M. & TANNER L.H. (Eds), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications. Developments in Sedimentology*, vol. 61. Elsevier, Amsterdam, 269-318.
- FRISIA S., BORSATO A., PRETO N. & McDERMOTT F. (2003) - *Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 216, 411-424.
- FRISIA S., BORSATO A., SPÖTL C., VILLA I.M. & CUCCHI F. (2005) - *Climate variability in the SE Alps of Italy over the past 17.000 years reconstructed from a stalagmite record*. *Boreas*, vol. 34, 445-455.
- FRISIA S., BORSATO A., MANGINI A., SPÖTL C., MADONIA G. & SAURO U. (2006) - *Holocene climate variability in Sicily from a discontinuous stalagmite record and the Mesolithic to Neolithic transition*. *Quaternary Research*, vol. 66, 388-400.
- FRITZ P. (1965) - *Composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei travertini della Toscana*. *Bollettino di Geofisica Teorica e Applicata*, vol. 7, 25-30.
- FULLER B.M., SKLAR L.S., COMPSON Z.G., ADAMS K.J., MARKS J.C. & WILCOX A.C. (2010) - *Ecogeomorphic feedbacks in regrowth of travertine step-pool morphology after dam decommissioning, Fossil Creek, Arizona*. *Geomorphology*, doi: 10.1016/j.geomorph.2010.05.010.
- FUSCO F. (2007) - *Vegetation response to early Pleistocene climatic cycles in the Lamone valley (Northern Apennines, Italy)*. *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 145(1-2), 1-23.
- GANDIN A. & CAPEZZUOLI E. (2008) - *Travertine versus Calcareous tufa: distinctive petrologic features and stable isotopes signatures*. *Il Quaternario*, vol. 21, 125-136.
- GARNETT E.R., ANDREWS J.E., PREECE R.C. & DENNIS P.F. (2004) - *Climatic change recorded by stable isotopes and trace elements in a British Holocene tufa*. *Journal of Quaternary Science*, vol. 19, 251-262.

- GARNETT E.R., ANDREWS J.E., PREECE R.C. & DENNIS P.F. (2006) - *Late-glacial and early Holocene climate and environment from stable isotopes in welsh tufa*. Quaternaire, vol. 17, 31-42.
- GIBBARD P.L. (2007) - *QUATERNARY STRATIGRAPHY - Clmatostratigraphy*. Encyclopedia of Quaternary Science, 2819-2826.
- GIBBARD P.L. & COHEN K.M. (2008) - *Global chronostratigraphical correlation table for the last 2.7 millions years*. Episodes, vol. 31(2), 243-247.
- GIBBARD P.L., HEAD M.J., WALKER M., ALLOWAY B., BEU A.G., COLTORTI M., HALL V.M., LIU J., KNUDSEN K.L., VAN KOLFSCHOTEN T., LITT T., MARKS L., McMANUS J., PARTRIDGE T.C., PIOTROWSKI J.A., PILLANS B., ROUSSEAU D.D., SUC J.P., TESAKOV A.S., TURNER C. & ZAZO C. (2010) - *Formal ratification of the Quaternary System/Period and the Pleistocene Series/Epoch with a base at 2.588 Ma*. Journal of Quaternary Science, vol. 25(2), 96-102.
- GLOVER C. & ROBERTSON A.F. (2003) - *Origin of tufa (cool-water carbonate) and related terraces in the Antalya area, SW Turkey*. Geological Journal, vol. 38, 329-358.
- GONFIANTINI R., PANICHI C. & TONGIORGI E. (1968) - *Isotopic disequilibrium in travertine deposition*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 5, 55-59.
- GOUDIE A.S., VILES H.A. & PENTECOST A. (1993) - *The late-Holocene tufa decline in Europe*. The Holocene, vol. 3, 181-186.
- GRADZIŃSKI M., ROSPONDEK M. & SZULC J. (1997) - *Paleoenvironmental controls and microfacies variability of the flowstone cover from the Zvonivá Cave in the Slovakian Karst*. Slovak geological magazine, vol. 3(4), 299-313.
- GRAY J. & BOUCOT A.J. (1975) - *Colour changes in pollen and spores: a review*. Geological Society of America Bulletin, vol. 86, 1019-1033.
- GROOTES P.M., NADEAU M.J. & RIECK A. (2004) - *<sup>14</sup>C-AMS at the Leibniz-Labor: radiometric dating and isotope research*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 223-224, 55-61.
- GUO L. & RIDING R. (1998) - *Hot-spring travertine facies and sequence, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy*. Sedimentology, vol. 45, 163-180.
- GUO L. & RIDING R. (1999) - *Rapid facies changes in Holocene fissure ridge hot spring travertines, Rapolano Terme, Italy*. Sedimentology, vol. 46, 1145-1158.
- GUO L., ANDREWS J.E., RIDING R., DENNIS P.F. & DRESSER Q. (1996) - *Possible microbial effects on stable carbon isotopes in hot spring travertine*. Journal of Sedimentary Research, vol. 66, 486-473.
- HANCOCK P.L., CHALMERS R.M.L., ALTUNEL E. & ÇAKIR Z. (1999) - *Travitonics: using travertines in active fault studies*. Journal of Structural Geology, vol. 21, 903-916.
- HARMON R.S., THOMPSON P., SCHWARCZ H.P. & FORD D.C. (1978) - *Late Pleistocene paleoclimate of North America as inferred from stable isotope studies of speleothems*. Quaternary Research, vol. 9, 54-70.

- HAYS P.D. & GROSSMAN E.L. (1991) - *Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate*. *Geology*, vol. 19, 441-444.
- HENNING G.J., GRUEN R. & BRUNNACKER K. (1983) - *Speleothems, travertines and paleoclimates*. *Quaternary Research*, vol. 20, 1-29.
- HOEFS J. (2009) - *Stable Isotope Geochemistry*. 6<sup>th</sup> Edition, 2009. Springer.
- HOEK W.Z. (2008) - *The Last Glacial-Interglacial Transition*. *Episodes*, vol. 31(2), 226-229.
- HOLZKÄMPER S., SPÖTL C. & MANGINI A. (2005) - *High-precision constraints on timing of Alpine warm periods during the middle to late Pleistocene using speleothem growth periods*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 236, 751-764.
- HORI M., KAWAI T., MATSUOKA J. & KANO A. (2009) - *Intra-annual perturbations of stable isotopes in tufas: effects of hydrological Processes*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73(6), 1684-1695.
- HORVATINČIĆ N., CALIC R. & GEYH M.A. (2000) - *Interglacial Growth of Tufa in Croatia*. *Quaternary Research*, vol. 53, 185-195.
- HORVATINČIĆ N., BRONIC I.K. & OBELIC B. (2003) - *Differences in the <sup>14</sup>C age, δ<sup>13</sup>C and δ<sup>18</sup>O of Holocene tufa and speleothem in the Dinaric Karst*. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, vol. 193, 139-157.
- HUNTLEY B., WATTS W.A., ALLEN J.R.M. & ZOLITSCHKA B. (1999) - *Paleoclimate, chronology and vegetation history of the Weichselian Lateglacial: comparative analysis of data from three cores at Lago Grande di Monticchio, southern Italy*. *Quaternary Science Reviews*, vol. 18(7), 945-960.
- IHLENFELD C., NORMAN M.D., GAGAN M.K., DRYSDALE R.N., MAAS R. & WEBB J. (2003) - *Climatic significance of seasonal trace element and stable isotope variations in a modern freshwater tufa*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, 2341-2357.
- JALUT G., DEDOUBAT J.J., FONTUGNE M. & OTTO T. (2009) - *Holocene circum-Mediterranean vegetation changes: Climate forcing and human impact*. *Quaternary International*, vol. 200, 4-18.
- JOHNSEN S.J., DAHL-JENSEN D., GUNDESTRUP N., STEFFENSEN J.P., CLAUSEN H.B., MILLER H., MASSON-DELMOTTE V., SVEINBJÖRNSDOTTIR A.E. & WHITE J. (2001) - *Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP*. *Journal of Quaternary Science*, vol. 16(4), 299-307.
- JONES B. & RENAUT R.W. (2010) - *Calcareous spring deposits in continental settings*. In: ALONSO-ZARZA A.M. & TANNER L.H. (Eds), *Carbonates in Continental Settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications*. *Developments in Sedimentology*, vol. 61. Elsevier, Amsterdam, 177-224.
- KELE S., KORPAS L., DEMENY A., KOVACS-PALFFY P., BAJNOCZI B. & MEDZIHRADESKY Z. (2006) - *Paleoenvironmental evaluation of the Tata Travertine Complex (Hungary)*,



*based on stable isotopic and petrographic studies. Acta Geologica Hungarica, vol. 49, 1-31.*

- KELE S., DEMENV A., SIKLOSY Z., NEMETH T., TOTH M. & KOVACS M.B. (2008a) - *Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalok, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. Sedimentary Geology, vol. 211, 53-72.*
- KELE S., DEMENY A., ÖZKUL M., ZÖKGÖZ A., FORIZS I., SIKLOSY Z. & ALCICEK M.C. (2008b) - *Non-equilibrium fractionations during travertine deposition, or a new equilibrium line? Geophysical Research Abstracts, Vol. 10.*
- KOWARIK I. & SAÜMEL I. (2007) - *Biological flora of Central Europe: Ailanthus altissima (Mill.) Swingle. Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics, vol. 8, 207-237.*
- KRATT C., CALVIN W.M. & COOLBAUGH M.F. (2010) - *Mineral mapping in the Pyramid Lake basin: Hydrothermal alteration, chemical precipitates and geothermal energy potential. Remote Sensing of Environment, vol. 114, 2297-2304.*
- KRONFELD J., VOGEL J.C., ROSENTHAL E. & WEISTEIN-EVRON M. (1988) - *Age and paleoclimatic implications of the Bet Shean travertines. Quaternary Research, vol. 3, 298-303.*
- KUKLA G. (2005) - *Saalian supercycle, Mindel/Riss interglacial and Milankovitch's dating. Quaternary Science Reviews, vol. 24, 1573-1583.*
- LACHNIET M.S. (2008) - *Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. Quaternary Science Reviews, vol. 28, 412-432.*
- LI H.C., XU X.M., KU T.L., YOU C.F., BUCHEIM H.P. & PETER R. (2008) - *Isotopic and geochemical evidence of palaeoclimate changes in Salton Basin, California, during the past 20 kyr: 1.  $\delta^{18}O$  and  $\delta^{13}C$  records in lake tufa deposits. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 259, 182-197.*
- LIGIOS S., BENVENUTI M., GLIOZZI E. & ROOK L. (2008) - *Late Miocene palaeoenvironmental evolution of the Baccinello-Cinigiano Basin (Tuscany, central Italy) and new autoecological data on rare fossil fresh- to brackish-water ostracods. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 264, 277-287.*
- LINGE H. & LAURITZEN S.E. (2001) - *Stable Isotope Stratigraphy of a Late Last Interglacial Speleothem from Rana, Northern Norway. Quaternary Research, vol. 56, 155-164.*
- LITT T. & GIBBARD P. (2008) - *Definition of a Global Stratotype Section and Point (GSSP) for the base of the Upper (Late) Pleistocene Subseries (Quaternary System/Period). Episodes, vol. 31(2), 260-263.*
- LOCARDI E. & NICOLICH R. (1992) - *Geodinamica del Tirreno e dell'Appennino centro-meridionale: la nuova carta della Moho. Memorie della Società Geologica Italiana, vol. 41, 121-140.*

- LOJEN S., DOLENEC T., VOKAL B., CUKROV N., MIHELČIĆ G. & PAPESCH W. (2004) - *C and O stable isotope variability in recent freshwater carbonates (River Kra, Croatia)*. *Sedimentology*, vol. 51, 361-375.
- LOJEN S., TRKOV A., SCANCAR J., VAZQUEZ-NAVARRO J.A. & CUKROV N. (2009) - *Continuous 60-year stable isotopic and earth-alkali element records in a modern laminated tufa (Jaruga, river Krka, Croatia): Implications for climate reconstruction*. *Chemical Geology*, vol. 258, 242-250.
- LONGINELLI A. & SELMO E. (2003) - *Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map*. *Journal of Hydrology*, vol. 270, 75-88.
- LOSACCO U. (1952) - *La struttura del territorio di Rapolano e Lucignano (Siena e Arezzo)*. *Bollettino Società Geologica Italiana*, vol. 70, 402-434.
- MADONIA G., FRISIA S., BORSATO A., MACALUSO T., MANGINI A., PALADINI M., PICCINI L., MIORANDI R., SPÖTL C., SAURO U., AGNESI V., DI PIETRO R., PALMERI A. & VATTANO M. (2003) - *La Grotta di Carburangeli - ricostruzione climatica dell'Olocene per la piana costiera della Sicilia nord-occidentale*. *Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica*, vol. 80, 153-167.
- MAGRI D. (1999) - *Late Quaternary vegetation history at Lagaccione near Lago di Bolsena (central Italy)*. *Review of Paleobotany and Palynology*, vol. 106, 171-208.
- MAGRI D. & SADORI L. (1999) - *Late Pleistocene and Holocene pollen stratigraphy at Lago di Vico, central Italy*. *Vegetation History and Archaeobotany*, vol. 8, 247-260.
- MAKHNACH N., ZERNITSKAJA V., KOLOSOV I. & SIMAKOVA G. (2004) - *Stable oxygen and carbon isotopes in Late Glacial-Holocene freshwater carbonates from Belarus and their palaeoclimatic implications*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 209, 73-101.
- MALLICK R. & FRANK N. (2002) - *A new technique for precise uranium-series dating of travertine micro-samples*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66(24), 4261-4272.
- MANCINI A. (2006) - *Aspetti geo-paleontologici e paleoecologici nella formazione superiore del travertino di Tivoli Terme - Scavo delle Acque Albule s.p.a.*. *Annali*, 20-32.
- MANFRA L., MASI U. & TURI B. (1974) - *Effetti isotopici nella diagenesi dei travertini*. *Geologia Romana*, vol. 13, 147-155.
- MANGERUD J., ANDERSEN S.T., BERGLUND B.E. & DONNER J.J. (1974) - *Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification*. *Boreas*, vol. 3, 109-126.
- MARTÍN-ALGARRA M., MARTÍN-MARTÍN M., ANDREO B., JULIA R. & GONZALEZ-GOMEZ C. (2003) - *Sedimentary patterns in perched spring travertines near Granada (Spain) as indicators of the paleohydrological and paleoclimatological evolution of a karst massif*. *Sedimentary Geology*, vol. 161, 217-228.

- MARTINI I.P. & SAGRI M. (1993) - *Tectono-sedimentary characteristics of Late Miocene-Quaternary extensional basins of the northern Apennines, Italy*. Earth Science Reviews, vol. 34, 197-233.
- MASSINI M. (2010) - *Indagine stratigrafica degli speleotemi calcitici della grotta Buca dell'Onice (Ms)*. Tesi di Laurea, Università di Firenze.
- MASSINI M., RICCI M., BARBIERI M., PICCINI L. & BERTINI A. (2010) - *Paleoenvironmental evidence from sedimentological and palynologic data of the late Quaternary cave-fills in the Buca dell'Onice (Massa, Italy)*. 85° Congresso Nazionale della Società Geologica Italiana, Pisa 2010. Abstract: 501.
- MATSUOKA J., KANO A., OBA T., WATANABE T., SAKAI S. & SETO K. (2001) - *Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 192, 31-44.
- MATTHEWS J. (1969) - *The assessment of a method for the determination of absolute pollen frequencies*. New phytology, vol. 68, 161-166.
- McDERMOTT F. (2004) - *Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review*. Quaternary Science Reviews, vol. 23, 901-918.
- McDERMOTT F., FRISIA S., HUANG Y., LONGINELLI A., SPIRO B., HEATON T.H.E., HAWKESWORTH C.J., BORSATO A., KEPPENS E., FAIRCHILD I.J., VAN DER BORG K., VERHEYDEN S. & SELMO E. (1999) - *Holocene climate variability in Europe: Evidence from  $\delta^{18}O$ , textural and extension-rate variations in three speleothems*. Quaternary Science Reviews, vol. 18, 1021-1038.
- McGARRY S.F. & CASELDINE C. (2004) - *Speleothem Palynology: an undervalued tool in Quaternary studies*. Quaternary Science Reviews, vol. 23, 2389-2404.
- MEYER M.C., SPÖTL C. & MANGINI A. (2008) - *The demise of the Last Interglacial recorded in isotopically dated speleothems from the Alps*. Quaternary Science Reviews, vol. 27, 476-496.
- MEYER M.C., CLIFF R.A., SPÖTL C., KNIPPING M. & MANGINI A. (2009) - *Speleothems from the earliest Quaternary: Snapshots of paleoclimate and landscape evolution at the northern rim of the Alps*. Quaternary Science Reviews, vol. 28, 1374-1391.
- MINISSALE A. (2004) - *Origin, transport and discharge of CO<sub>2</sub> in central Italy*. Earth-Science Review, vol. 66, 89-141.
- MINISSALE A., KERRICK D.M., MAGRO G., MURRELL M.T., PALADINI M., RIHS S., STURCHIO N.C., TASSI F. & VASELLI O. (2002a) - *Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 203, 709-728.
- MINISSALE A., VASELLI O., TASSI F., MAGRO G. & GRECHI G.P. (2002b) - *Fluid mixing in carbonate aquifers near Rapolano (central Italy): chemical and isotopic constraints*. Applied Geochemistry, vol. 17, 1329-1342.
- MURTON J.B., BAKER A., BOWEN D.Q., CASELDINE C.J., COOPE G.R., CURRANT A.P., EVANS J.G., FIELD M.H., GREEN C.P., HATTON J., ITO M., JONES R.L., KEEN D.H.,

- KERNEY M.P., MCEWAN R., MCGREGOR D.F.M., PARISH D., ROBINSON J.E., SCHREVE D.C. & SMART P.L. (2001) - *A late Middle Pleistocene Temperate-periglacial-temperate sequence (Oxygen Isotope Stages 7-5e) near Marsworth, Buckinghamshire, UK*. *Quaternary Science Reviews*, vol. 20, 1787-1825.
- NAVARRO C., CARRION J.S., NAVARRO J., MUNUERA M. & PRIETO A.R. (2000) - *An experimental approach to the palynology of cave deposits*. *Journal of Quaternary Science*, vol. 15, 603-619.
- NAVARRO C., CARRION J.S., MUNUERA M. & PRIETO A.R. (2001) - *Cave surface pollen and the palynological potential of karstic cave sediments in palaeoecology*. *Review of Paleobotany and Palynology*, vol. 117, 245-265.
- NAVARRO C., CARRION J.S., PRIETO A.R. & MUNUERA M. (2002) - *Modern cave pollen in an arid environment and its application to describe palaeorecords*. *Complutum*, vol. 13, 7-18.
- O'BRIEN G., KAUFMAN D.S., SHARP W.D., ATUDOREI V., PARNELL R.A. & CROSSEY L.J. (2006) - *Oxygen isotope composition of annually banded modern and mid-Holocene travertine and evidence of paleomonsoon floods, Grand Canyon, Arizona, USA*. *Quaternary Research*, vol. 65, 366-379.
- ORDÓÑEZ S., GONZALES-MARTIN J.A., GARCIA DEL CURA M.A. & PEDLEY H.M. (2005) - *Temperate and semi-arid tufas in the Pleistocene to Recent fluvial barrage system in the Mediterranean area: The Ruidera Lakes Natural Park (Central Spain)*. *Geomorphology*, vol. 69, 332-350.
- ORTIZ J.E., TORRES T., DELGADO A., REYES E. & DIAZ-BAUTISTA A. (2009) - *A review of the Tagus river tufa deposits (central Spain): age and palaeoenvironmental record*. *Quaternary Science Reviews*, vol. 28(9-10), 947-963.
- ÖZKUL M., VAROL B., ALCICEK M.C. (2002) - *Depositional environments and petrography of Denizli travertines*. *Bulletin of Mineral Research and Exploration*, vol. 125, 13-29.
- PANICHI C. & TONGIORGI E. (1975) - *Carbon isotopic composition of CO<sub>2</sub> from springs, fumaroles, mofettes, and travertines of central and southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal area*. *Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. Development Use Geothermal Resources*. San Francisco Calif., 815-825.
- PAZDUR A., PAZDUR M.F., STARKEL S. & SZULC J. (1988) - *Stable isotopes of Holocene calcareous tufa in southern Poland as paleoclimatic indicators*. *Quaternary Research*, vol. 30, 177-189.
- PAZDUR A., DOBROWOLSKI R., DURAKIEWICZ T., MOHANTI M., PIOTROWSKA N. & DAS S. (2002a) - *Radiocarbon time scale for deposition of Holocene calcareous tufa from Poland and India (Orissa)*. *Geochronometria*, vol. 21, 85-96.
- PAZDUR A., DOBROWOLSKI R., DURAKIEWICZ T., PIOTROWSKA N., MOHANTI M. & DAS S. (2002b) -  *$\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  time record and palaeoclimatic implications of the Holocene calcareous tufa from south-eastern Poland and eastern India (Orissa)*. *Geochronometria*, vol. 21, 97-108.

- PEDLEY M. (1990) - *Classification and environmental models of cool freshwater tufas*. Sedimentary Geology, vol. 68, 143-154.
- PEDLEY M. (2009) - *Tufas and travertines of the Mediterranean region: a testing ground for freshwater carbonate concepts and developments*. Sedimentology, vol. 56, 221-246.
- PEDLEY M., ANDREWS J.E., ORDÓÑEZ S., GARCIA DEL CURA A., GONZALES-MARTIN J.A. & TAYLOR D. (1996) - *Does climate control the morphological fabric of freshwater carbonates? A comparative study of Holocene barrage tufas from Spain and Britain*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 121, 239-257.
- PEÑA J.L., SANCHO C. & LOZANO M.V. (2000) - *Climatic and tectonic significance of Late Pleistocene and Holocene tufa deposits in the Mijares River Canyon, Eastern Iberian Range, Northern Spain*. Earth Surface Processes and Landforms, vol. 25, 1403-1417.
- PENTECOST A. (1995a) - *The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor*. Quaternary Science Reviews, vol. 14, 1005-1028.
- PENTECOST A. (1995b) - *The microbial ecology of some Italian hot-spring travertines*. Microbios, vol. 81, 45-58.
- PENTECOST A. (1995c) - *Geochemistry of carbon dioxide in six travertine-depositing waters of Italy*. Journal of Hydrology, vol. 167, 263-278.
- PENTECOST A. & TORTORA P. (1989) - *Bagni di Tivoli, Lazio: a modern travertine-depositing site and its associated microrganisms*. Bollettino della Società Geologica Italiana, vol. 108, 315-324.
- PICCINI L. (2005) - *Morfologia ed evoluzione dei sistemi carsici apuani*. In: Atti del convegno "Le grotte raccontano: un milione di anni di storia naturale conservato nei sistemi carsici delle Alpi Apuane", Castelnuovo Garfagnana (LU) - 11-12 dicembre 2004. Mem. Istituto Italiano di Speleologia, serie II, vol. XVIII, pp. 33-54, Bologna.
- PICCINI L. & DRYSDALE R. (2003) - *Vincoli morfologici e cronologici per una ricostruzione dell'evoluzione del carsismo delle Alpi Apuane*. Atti XIX° Congresso Nazionale di Speleologia, Bologna, 27-31 Agosto 2003, Sottoterra, 114, pp. 29-34.
- PICCINI L., BORSATO A., FRISIA S., PALADINI M., SALZANO R., SAURO U. & TUCCIMEI P. (2003a) - *Concrezionamento olocenico e aspetti geomorfologici della Grotta del Vento (Alpi Apuane - Lucca): analisi paleoclimatica e implicazioni morfogenetiche*. Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica, vol. 80, 127-138.
- PICCINI L., DRYSDALE R. & HEIJNIS H. (2003b) - *Karst morphology and cave sediments as indicators of the uplift history in the Alpi Apuane (Tuscany, Italy)*. Quaternary International, vol. 101/102, 219-227.
- PICCINI L., ZANCHETTA G., DRYSDALE R., ISOLA I. & BRUSCHI G. (2005) - *I depositi fisici e chimici delle grotte delle Alpi Apuane*. In: Atti del convegno "Le grotte raccontano: un milione di anni di storia naturale conservato nei sistemi carsici delle Alpi Apuane", Castelnuovo Garfagnana (LU) - 11-12 dicembre 2004. Mem. Istituto Italiano di Speleologia, serie II, vol. XVIII, pp. 101-118, Bologna.

- PLAGNES V., CAUSSE C., GENTY D., PATERNE M. & BLAMART D. (2002) - *A discontinuous climatic record from 187 to 74 ka from a speleothem of the Clamouse Cave (south of France)*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 201, 87-103.
- RAMRATH A., SADORI L. & NEGENDANK J.F.W. (2000) - *Sediments from Lago di Mezzano, central Italy: a record of Lateglacial/Holocene climatic variations and anthropogenic impact*. The Holocene, vol. 10, 87-95.
- RAVAZZI C. (2002) - *Late Quaternary history of spruce in southern Europe*. Review of Paleobotany and Palynology, vol. 120, 131-177.
- RAVAZZI C. (2003) - *An overview of the Quaternary continental stratigraphic units based on biological and climatic events in Italy*. Il Quaternario, vol. 16(1Bis), 11-18.
- REILLE M. (1990) - *Leçons de palynologie et d'analyse pollinique*. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique.
- REILLE M. (1992, supplemento 1995) - *Pollen et Spores d'Europe et d'Afrique du Nord*. Laboratoire de botanique historique et palynologie, Marseille, France.
- RIEZEBOS P.A. & SLOTBOOM R.T. (1984) - *Three-fold subdivision of the Allerød chronozone*. Boreas, vol. 13, 347-353.
- ROBERTS C.N., ZANCHETTA G. & JONES M.D. (2010) - *Oxygen isotopes as tracers of Mediterranean climate variability: An introduction*. Global and Planetary Change, vol. 71, 135-140.
- ROMANO R., TADDEUCCI A. & VOLTAGGIO M. (1987) - *Uranium-series dating of some travertines from the southwestern flank of Mt Etna*. Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, vol. 42, 249-256.
- ROSEN M.R., AREHART G.B. & LICO M.S. (2004) - *Exceptionally fast growth rate of <100-yr-old tufa, Big Soda Lake, Nevada: Implications for using tufa as a paleoclimate proxy*. Geology, vol. 32(5), 409-412.
- ROSSIGNOL-STRICK M., PLANCHAIS N., PATERNE M. & DUZER D. (1992) - *Vegetation dynamics and climate during the deglaciation in the south adriatic basin from a marine record*. Quaternary Science Review, vol. 11, 415-423.
- ROUSSEAU D.D., HATTE' C., GUIOT J., DUZER D., SCHEVIN P. & KUKLA G. (2006) - *Reconstruction of the Grande Pile Eemian using inverse modeling of biomes and  $\delta^{13}C$* . Quaternary Science Reviews, vol. 25, 2806-2819.
- RUSSO ERMOLLI E. & CHEDDADI R. (1997) - *Climatic reconstruction during the middle Pleistocene: a pollen record from Vallo di Diano (southern Italy)*. Geobios, vol. 30(6), 735-744.
- RUSSO ERMOLLI E., AUCELLI P.P.C., DI ROLLO A., MATTEI M., PETROSINO P., PORRECA M. & ROSSKOPF C. (2010) - *An integrated stratigraphical approach to the Middle Pleistocene succession of the Sessano basin (Molise, Italy)*. Quaternary International, vol. 225, 114-127.

- SAGRI M., MARTINI I.P., PASCUCCI V., CAVINATO G.P. & SANDRELLI F. (2004) - *Sedimentary and tectonic evolution of selected Neogene-Quaternary basins of the Apennines (Italy)*. Field Trip Guide Book, 32° I.G.C. Florence 20-28 August 2004, Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia, vol 63(1), from PR01 to P15, APAT, Roma, pp. 44.
- SÁNCHEZ GOÑI M.F., TURON J.L., EYNAUD F. & GENDREAU S. (2000) - *European Climatic Response to Millennial-Scale Changes in the Atmosphere-Ocean System during the Last Glacial Period*. Quaternary Research, vol. 54, 394-403.
- SÁNCHEZ GOÑI M.F., LANDAIS A., FLETCHER W., NAUGHTON F., DESPRAT S. & DUPRAT J. (2008) - *Contrasting impacts of Dansgaard-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters*. Quaternary Science Reviews, vol. 27, 1136-1151.
- SANI F., BONINI M., PICCARDI L., VANNUCCI G., DELLE DONNE D., BENVENUTI M., MORATTI G., CORTI G., MONTANARI D., SEDDA L. & TANINI C. (2009) - *Late Pliocene-Quaternary evolution of outermost hinterland basins of the Northern Apennines (Italy), and their relevance to active tectonics*. Tectonophysics, vol. 476, 336-356.
- SCHULTE L., JULIA R., BURJACHS F. & HILGERS A. (2008) - *Middle Pleistocene to Holocene geochronology of the River Aguas terrace sequence (Iberian Peninsula): Fluvial response to Mediterranean environmental change*. Geomorphology, vol. 98, 13-33.
- SELVI F. (1998) - *Flora of the mineral CO<sub>2</sub>-SPRING "Bossoleto" (Rapolano Terme, Tuscany) and its relevance to ecological research*. Atti Società Toscana di Scienze Naturali, Memorie, Serie B, vol. 105, 23-30.
- SERRI G., INNOCENTI F. & MANETTI P. (1993) - *Geochemical and petrological evidence of the subduction of delaminated Adriatic continental lithosphere in the genesis of the Neogene-Quaternary magmatism of central Italy*. Tectonophysics, vol. 223, 117-14.
- SHACKLETON N.J., CHAPMAN M., SÁNCHEZ GOÑI M.F. & LANCELOT Y. (2002) - *The Classic Marine Isotope Substage 5e*. Quaternary Research, vol. 58, 14-16.
- SHACKLETON N.J., SÁNCHEZ GOÑI M.F., PAILLER D. & LANCELOT Y. (2003) - *Marine Isotope Substage 5e and the Eemian Interglacial*. Global and Planetary Change, vol. 36, 151-155.
- SIERRALTA M., KELE S., MELCHER F., HAMBACH U., REINDERS J., VAN GELDERN R. & FRECHEN M. (2009) - *Uranium-series dating of travertine from Süttő: Implications for reconstruction of environmental change in Hungary*. Quaternary International, vol. 222, 178-193.
- SOLIGO M. & TUCCIMEI P. (2008) - *Radium-226 chronology of Holocene travertine from Esanatoglia (Central Italy)*. Quaternary Geochronology, vol. 3, 89-98.
- SOLIGO M., TUCCIMEI P., BARBERI R., DELITALA M.C., MICCADEI E. & TADDEUCCI A. (2002) - *U/Th dating of freshwater travertine from Middle Velino Valley (Central Italy): paleoclimatic and geological implications*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 184, 147-161.

- SPÖTL C., UNTERWURZACHER M., MANGINI A. & LONGSTAFFE F.J. (2002) - *Carbonate speleothems in the dry, inneralpine Vinschgau Valley, Northernmost Italy: witnesses of changes in climate and hydrology since the Last Glacial Maximum*. *Journal of Sedimentary Research*, vol. 72(6), 793-808.
- SRDOČ D., OBELIĆ B. & HORVATINČIĆ N. (1980) - *Radiocarbon dating of calcareous tufa: How reliable data can we expect?* *Radiocarbon*, vol. 22(3), 858-802.
- SRDOČ D., HORVATINČIĆ N. & OBELIĆ B. (1983) - *Radiocarbon dating of tufa in paleoclimatic studies*. *Radiocarbon*, vol. 25(2), 421-427.
- SUN H. & LIU Z. (2010) - *Wet-dry seasonal and spatial variations in the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the modern endogenic travertine at Baishuitai, Yunnan, SW China and their paleoclimatic and paleoenvironmental implications*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, 1016-1029.
- TANK V., PFANZ H. & KICK H. (2008) - *New remote sensing techniques for the detection and quantification of earth surface  $\text{CO}_2$  degassing*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 177, 515-524.
- TAYLOR D.M., GRIFFITHS H.I., PEDLEY M. & PRINCE I. (1994) - *Radiocarbon-dated Holocene pollen and ostracod sequences from barrage tufa-dammed fluvial systems in the White Peak, Derbyshire, UK*. *The Holocene*, vol. 4, 356-364.
- TAYLOR D.M., PEDLEY H.M., DAVIES P. & WRIGHT M.W. (1998) - *Pollen and mollusc records for environmental change in central Spain during the mid- and late Holocene*. *The Holocene*, vol. 8, 605-612.
- TIAN F., CAO X., XU Q. & LI Y. (2009) - *A laboratorial study on influence of alkaline and oxidative environment on preservation of *Pinus tabulaeformis* pollen*. *Frontiers of Earth Science in China*, vol. 3(2), 226-230.
- TIWARI R.S., VIJAYA & MISRA B.K. (1994) - *Taphonomy of spores and pollen in Gondwana sequence of India*. *Palaeobotanist*, vol. 42, 108-119.
- TRAVERSE A. (2007) - *Paleopalynology*. Second Edition. Volume 28, Topics in Geobiology. Series Editors: Neil H. Landman and Douglas S. Jones. Springer.
- TSCHUDY R.H. & SCOTT R.A. (1969) - *Aspects of Palynology*. Wiley - Interscience.
- TUCCIMEI P., BORSATO A., FORTI P., FRISIA S., PALADINI M., PICCINI L., SALZANO R. & SAURO U. (2003) - *Ricostruzione climatica dell'Olocene-Pleistocene superiore da una stalagmite del sistema carsico "Grotta del Fiume - Grotta Grande del Vento" (Gola di Frasassi, Ancona, Italia)*. *Studi Trentini di Scienze Naturali, Acta Geologica*, vol. 80, 139-151.
- TUCCIMEI P., GIORDANO G. & TEDESCHI M. (2006) -  *$\text{CO}_2$  release variations during the last 2000 years at the Colli Albani volcano (Roma, Italy) from speleothems studies*. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 243, 449-462.
- TZEDAKIS P.C., FROGLEY M.R. & HEATON T.H.E. (2003) - *Last Interglacial conditions in southern Europe: evidence from Ioannina, northwest Greece*. *Global and Planetary Change*, vol. 36, 157-170.



- USDOWSKI E., HOEFS J. & MENSCHHEL G. (1979) - *Relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring: a model of chemical variations with inorganic  $\text{CaCO}_3$  precipitation*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 42, 267-276.
- UYSAL I.T., FENG Y., ZHAO J., ISIK V., NURIEL P. & GOLDING S.D. (2009) - *Hydrothermal  $\text{CO}_2$  degassing in seismically active zones during the late Quaternary*. Chemical Geology, vol. 265, 442-454.
- VALERO GARCÉS B.L., MORENO A., NAVAS A., MATA P., MACHIN J., DELGADO HUERTAS A., GONZÁLEZ SAMPERIZ P., SCHWALB A., MORELLÓN M., CHENG H. & EDWARDS R.L. (2008) - *The Taravilla lake and tufa deposits (Central Iberian Range, Spain) as palaeohydrological and palaeoclimatic indicators*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 259, 136-156.
- VERMOERE M., DEGRYSEN P., VANHECKE L., MUCHEZ P., PAULISSEN E., SMETS E. & WAELKENS M. (1999) - *Pollen analysis of two travertine sections in Basköy (southwestern Turkey): implications for environmental conditions during the early Holocene*. Review of Palaeobotany and Palynology, vol. 105, 93-110.
- VERRUBBI V. & ARCASENZA M. (1998) - *Cenni sulla datazione assoluta mediante il metodo del  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$* . Il Quaternario, vol. 11(1), 85-87.
- WAINER K., GENTY D., BLAMART D., HOFFMANN D. & COUCHOUD I. (2009) - *A new stage 3 millennial climatic variability record from a SW France speleothem*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, vol. 271, 130-139.
- WATTS W.A., ALLEN J.R.M., HUNTLEY B. & FRITZ S.C. (1996) - *Vegetation history and climate of the last 15,000 years at Laghi di Monticchio, southern Italy*. Quaternary Science Reviews, vol. 15, 113-132.
- WEINSTEIN-EVRON M. (1987) - *Palynology of Pleistocene travertines from the Arava Valley, Israel*. Quaternary Research, vol. 27, 82-88.
- WOILLARD G.M. (1978) - *Grande Pile peat bog: a continuous pollen record for the last 140,000 years*. Quaternary International, vol. 9, 1-21.
- ZANCHETTA G., DRYSDALE R.N., HELLSTROM J.C., FALLICK A.E., ISOLA I., GAGAN M.K. & PARESCHI M.T. (2007) - *Enhanced rainfall in the Western Mediterranean during deposition of sapropel S1: stalagmite evidence from Corchia cave (Central Italy)*. Quaternary Science Reviews, vol. 26, 279-286.
- ZAK K., LOZEK V., KADLEC J., HLADIKOVA J. & CILEK V. (2002) - *Climate-induced changes in Holocene calcareous tufa formations, Bohemian Karst, Czech Republic*. Quaternary International, vol. 91, 137-152.



## ALLEGATO A. TECNICHE DI LABORATORIO

### A1. METODOLOGIA PER L'ESTRAZIONE DEI PALINOMORFI

#### A1.i. Trattamento chimico-fisico dei campioni terrigeni

Per isolare il polline viene eseguito un lungo trattamento, in cui i vari passaggi permettono di eliminare tutti i diversi costituenti minerali ed organici del sedimento, ad eccezione appunto del polline; il polline è in grado infatti di resistere a tutti gli attacchi chimico-fisici grazie alla particolare composizione chimica dell'esina di cui è composto.

Il procedimento classico che viene seguito in laboratorio, e che è stato utilizzato per i campioni argillosi, consiste in una serie di attacchi chimico-fisici qui di seguito elencati:

-I campioni vengono pesati.

-Dopo essere stati trasferiti nelle apposite provette viene aggiunta una pasticca di *Lycopodium* a concentrazione nota (es. 18.583 spore), per facilitare, al termine del trattamento, il calcolo della concentrazione del polline per grammo di sedimento.

-I campioni vengono trattati quindi con HCl (soluzione al 20%), a freddo, per eliminare i carbonati e successivamente lavati con acqua distillata. Per poter eseguire le diverse decantazioni è stata utilizzata la centrifuga per 10 minuti a 2.500 giri al minuto; un suo corretto utilizzo prevede un esatto bilanciamento, mediante aggiunta di acqua distillata, delle varie provette (l'operazione di centrifugazione può anche essere ripetuta più volte).

-Dopo la decantazione, si passa al trattamento con HF (soluzione al 48%), lasciando agire l'acido per circa 48 ore, tempo necessario per l'eliminazione di tutti i silicati (il sedimento reagisce fumando e riscaldando la provetta). Segue sempre la centrifugazione e la decantazione.

-Il passaggio successivo prevede l'utilizzo dell'HCl (soluzione al 20%), a caldo (bagnomaria con temperatura media). Questo serve ad eliminare i fluorosilicati formati durante la fase precedente. In genere i campioni dovrebbero rimanere a bagnomaria per circa 4-5 ore; tuttavia, poiché questo trattamento può provocare la distruzione (o corrosione selettiva) delle cisti di Dinoflagellati, il tempo di attesa viene ridotto nel caso di depositi marini. Segue sempre un lavaggio e la centrifugazione.

-Successivamente i campioni vengono trattati con esametafosfato di sodio a bagnomaria per 10 minuti. Quest'ultima fase contribuisce a schiarire i granuli pollinici, permette la solubilizzazione e l'estrazione di cationi, in particolare quelli del Fe, e favorisce la dispersione delle particelle.

-Si procede con il trattamento con KOH (soluzione al 10%), a caldo (bagnomaria per 10 minuti). Questo permette la solubilizzazione degli acidi umici e fulvici e quindi la distruzione degli aggregati organico-minerali del suolo (Couteaux, 1962). Tutto il contenuto della provetta viene poi filtrato con un setaccio a 200  $\mu\text{m}$  e centrifugato.

-Segue il gradiente di densità con  $\text{ZnCl}_2$  (densità 2); i campioni devono essere ben asciutti prima di procedere a questo trattamento. Viene quindi aggiunto  $\text{ZnCl}_2$ , in una quantità simile a quella del sedimento cercando di omogeneizzare il più possibile il materiale usando l'agitatore per provette; le provette vengono poi messe in centrifuga per 5 minuti a 1.000 giri al minuto.  $\text{ZnCl}_2$  ha lo scopo di separare il polline dal resto del sedimento (particelle minerali ed organiche dense).

La soluzione viene poi recuperata ripulendo bene il cuneo formatesi con HCl (soluzione al 20%), mentre con la parte rimasta al fondo vengono fatti dei vetrini speditivi (di prova) per verificare la presenza di eventuali granuli pollinici; se qualche granulo è presente nel residuo di fondo, si è obbligati a ripetere il passaggio con  $\text{ZnCl}_2$ . In caso negativo si procede invece con la centrifugazione delle varie provette in acqua distillata, due volte, per eliminare bene il reagente utilizzato che potrebbe danneggiare il filtro nel passaggio successivo.

-Successivamente si effettua la filtrazione agli ultrasuoni (filtro a 10  $\mu\text{m}$ ). Importante in questo passaggio è cercare di far passare il materiale nel filtro il più velocemente possibile assicurandosi che non rimanga mai senza acqua: gli ultrasuoni infatti, utilizzati proprio per il loro potere di disgregare le particelle, a lungo, possono danneggiare anche il polline e soprattutto le cisti di Dinoflagellati contenute nel sedimento.

-Il residuo viene conservato nella glicerina. Questo allo scopo di non far seccare il campione e di facilitare le osservazioni al microscopio.

#### **A1.ii. Trattamento chimico-fisico dei campioni carbonatici**

In questo lavoro, poiché molti dei campioni analizzati provengono da depositi carbonatici quali travertini, *calcareous tufa* e speleotemi, sono state effettuate delle modifiche al trattamento standard prima descritto. Innanzitutto particolare attenzione è stata dedicata alla macinazione dei campioni eseguita nel Laboratorio Tecnico e Sezioni dell'Università di Firenze: qui i campioni sono stati tagliati con sega diamantata e ripuliti della parte più esterna per evitare il rischio di inquinamento; asciutti sono stati frantumati con un molino a ganasce (FRITSCH PULVERISETTE). Ovviamente le varie parti dei macchinari sono state ripulite con attenzione ad ogni passaggio per non contaminare tra di loro i vari campioni. Considerando la particolare litologia si è cercato di trattare

una grande quantità di materiale partendo da campioni di circa 100 g. La fase di attacco con HCl puro (37,5%) a freddo, essendo depositi carbonatici praticamente puri, è risultata essere molto importante. La reazione molto forte porta infatti allo scioglimento di quasi tutto il materiale con tempi molto lunghi di reazione (circa 24 ore) e con una notevole effervescenza (reazione in becker da 1 litro). Al contrario, data la scarsità, ma non la totale assenza, di silicati è stato dimezzato il tempo di reazione con HF (circa 24 ore). Anche il tempo di reazione con HCl a caldo è stato prolungato fino a circa 4-5 ore per poter assicurare una completa dissoluzione dei carbonati presenti. È stato poi scelto di eliminare il passaggio con l'esametafosfato di sodio data la scarsa presenza di argille in questo tipo di sedimenti. Il trattamento con KOH, infine, non è stato eliminato del tutto ma effettuato solo su quei campioni che sono risultati essere più ricchi in sostanza organica. La preparazione si è conclusa con l'uso del  $ZnCl_2$ , del filtro ad ultrasuoni e l'aggiunta di glicerina.

#### **A1.iii. Misure volumetriche dei campioni**

Le misure volumetriche servono innanzitutto per il calcolo delle concentrazioni secondo un metodo messo a punto da Cour (1974). Noi, essendoci avvalsi di un metodo diverso per il calcolo delle concentrazioni (A1.iv), le abbiamo utilizzate solo come ausilio per una più bilanciata aggiunta di glicerina.

Le misure, che sono state eseguite con l'ausilio di una pipetta regolabile, consistono in questa serie di passaggi:

- 1) Si immette una quantità di glicerina proporzionale alla quantità di materiale rimasto (GLICERINA I), es. 200  $\mu$ l.
- 2) Si calcola il residuo totale prelevandolo con la pipetta (glicerina immessa + residuo prelevato), es. 300  $\mu$ l.
- 3) Si calcola il residuo secco sottraendo al residuo totale la quantità di glicerina, nel caso del nostro esempio quindi 100  $\mu$ l.
- 4) Si calcola la glicerina che deve essere nuovamente immessa (GLICERINA II) per la diluizione desiderata (6% o 10%) in questo modo: si moltiplica il valore del residuo secco per 10 (o per 6) ed a questo valore si sottrae la prima quantità di glicerina immessa. Nel nostro esempio quindi:  $(100 \mu\text{l} \times 10) - 200 \mu\text{l} = 800 \mu\text{l}$ .
- 5) A questa quantità di glicerina si somma infine la quantità di residuo totale precedentemente calcolato; nel nostro esempio otteniamo così un valore finale pari a 1.100  $\mu$ l.

#### **A1.iv. Concentrazione**

Per il calcolo delle concentrazioni è stato utilizzato il **Metodo modificato dei “marker-grain”** (Matthews, 1969). Tale metodo si basa sulla proporzione tra i granuli pollinici fossili e quelli esotici (nel nostro caso più precisamente le spore di *Lycopodium*). Questi ultimi, come precedentemente spiegato (A1.i), vengono aggiunti nel campione in quantità nota, prima di iniziare il trattamento chimico-fisico.

Assumendo che i differenti granuli abbiano densità simili, il meccanismo di perdita (ad esempio durante la decantazione) può essere considerato proporzionale.

Il calcolo è espresso dalla seguente formula:

Concentrazione = (numero di granuli pollinici fossili contati x numero di granuli di *Lycopodium* aggiunti)/(numeri di granuli di *Lycopodium* contati).

Per conoscere il numero di granuli per grammo di sedimento va infine considerata la quantità di sedimento trattata.

#### **A1.v. Montaggio dei preparati microscopici**

I campioni sono stati infine montati su vetrino per le successive osservazioni al microscopio ottico.

Prima di tutto sono stati preparati i vetrini coprioggetto tracciando sui due bordi principali di questi un tratto molto fine con un collante (istolacca). In questo modo si crea uno spazio libero tra il vetrino ed il coprioggetto che facilita poi, durante le analisi al microscopio, la rotazione dei granuli in posizione polare o equatoriale. Su ciascun vetrino, con l'ausilio di una pipetta, vengono posti al centro 50 µl di campione, sotto forma di una goccia ellittica. I vetrini vengono quindi chiusi con i precedenti vetrini coprioggetti cercando di non far entrare bolle d'aria e cercando di distribuire il materiale su tutta la superficie del vetrino. Infine si procede al fissaggio completo dei vetrini effettuando con l'istolacca un secondo tratto sui due lati perpendicolari a quelli precedenti.

## A2. METODOLOGIA PER LA DETERMINAZIONE DEL $\delta^{13}\text{C}$ E DEL $\delta^{18}\text{O}$ DELLA $\text{CO}_2$ DEI TRAVERTINI

### A2.i. Metodologia in uso presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze

La determinazione dei rapporti isotopici nei travertini viene eseguita misurando tali rapporti sulla  $\text{CO}_2$  da essi derivata; per fare questo si usa una “linea di purificazione” che lavora con un vuoto relativamente spinto (circa  $3,5^{-1}$  torr).

Innanzitutto si procede alla macinazione del campione fino ad ottenere una polvere molto sottile ed omogenea (per le analisi isotopiche è sufficiente una quantità bassissima di materiale, circa 1 mg).

Trattandosi di campioni di travertino non puri, si procede poi alla calcinazione, ovverosia alla combustione in stufa, sotto vuoto, a  $550^\circ\text{C}$ , per 20 minuti, per rimuovere la sostanza organica eventualmente presente.

Il campione calcinato, quindi, deve essere fatto reagire, sotto vuoto, con acido ortofosforico anidro (10 ml), opportunamente degassato, per eliminare gas atmosferici che possono essere comunque presenti. Per fare questo si procede con la fase di degassamento, usando opportuni contenitori in vetro (“nasi”) costituiti da due appendici in cui vengono rispettivamente messi il campione e l'acido senza che ci sia reazione tra i due. Questi contenitori vengono collegati alla linea di purificazione, sempre sotto vuoto, e vengono lasciati a degassare per circa 24-48 ore. Solo dopo che l'acido si è perfettamente degassato si permette la reazione vera e propria tra il campione e questo. I contenitori vengono quindi immessi in un bagno termostatico a  $25^\circ\text{C}$  per 8 ore, in modo da consentire alla reazione di avvenire completamente e alla  $\text{CO}_2$  formata di equilibrarsi con la soluzione.

A questo punto si procede all'estrazione dell'anidride carbonica così prodotta. Prima di raccogliere la  $\text{CO}_2$  vengono adottate delle tecniche di “ripulitura” attraverso condensazioni “selettive” dei gas, eventualmente presenti, a temperature diverse. Per questa operazione si utilizza sempre la linea di purificazione. Tutti i gas vengono fatti quindi condensare abbassando la temperatura a circa  $-150^\circ\text{C}$  con l'utilizzo di azoto liquido (circa 5 minuti). Mantenendo questa temperatura la  $\text{CO}_2$  rimane in fase liquida mentre, aprendo i singoli rubinetti, vengono persi gli altri gas. La seconda fase prevede poi l'utilizzo di una miscela di azoto liquido e tricloroetileno che porta la temperatura a circa  $-70^\circ\text{C}$  (10 minuti). In questo modo la  $\text{CO}_2$  passa nuovamente allo stato gassoso e può essere raccolta in apposite ampolle.

A questo punto la CO<sub>2</sub> viene analizzata allo spettrometro di massa (“delta S Finnigan MAT”) per la determinazione dei rapporti isotopici dell’ossigeno (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O) e del carbonio (<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C).

#### **A2.ii. Metodologia in uso presso la School of Environmental Science, University of East Anglia (UK)**

La prima fase, come a Firenze, consiste nella macinazione dei campioni con mortaio e pestello di agata fino ad ottenere una polvere quanto più fine. Per eliminare la sostanza organica si usa la tecnica di “*ashing*” utilizzando un “RF PLASMA BARREL ETCHER”. Questo strumento è costituito da un cilindro metallico in cui vengono inseriti i campioni, collocati in piccolissimi becker di vetro. Viene rimosso tutto l’ossigeno dallo strumento e poi viene rimesso in quantità bassissima per lavorare al di sotto della pressione atmosferica (quasi sotto vuoto, pressione inferiore ad 1 bar). A questo punto viene generata una leggera carica che brucia la superficie dei campioni gratificando la sostanza organica. La carica agisce solo sulla superficie esposta del campione: ogni due ore, quindi, per circa un giorno, i campioni vengono agitati in modo tale che vengano esposte tutte le superfici delle particelle, rimuovendo così la sostanza organica presente. A questo punto il materiale (circa 0,1 mg) viene immesso in piccolissimi cilindri di acciaio inossidabile utilizzando una bilancia elettronica di altissima precisione. I campioni sono quindi pronti per reagire con l’acido ortofosforico anidro in modo tale che venga liberata anidride carbonica sulla quale verrà effettuata la lettura dei rapporti isotopici. La reazione tra campioni ed acido avviene in uno strumento, collegato allo spettrometro, chiamato “*carousel*” (sorta di carosello ruotante) che lavora sotto vuoto. Schematicamente può essere descritto come un disco, nel quale vengono riposte tutte le capsule con i campioni, che ruota e che lascia progressivamente cadere i campioni in un’ampolla sottostante nella quale c’è l’acido ed un magnete che agita la soluzione. Tale ampolla è immersa in acqua riscaldata che porta la temperatura dell’acido a circa 90° C (sorta di bagnomaria). Questo strumento è collegato allo spettrometro mediante una bocca laterale dalla quale viene incanalata ed esce la CO<sub>2</sub> prodotta da ogni singolo campione. Il “carosello” è infatti collegato direttamente all’*“Inlet system”*, insieme di valvole, connettori e strumenti che preparano il gas prodotto alla lettura nello spettrometro (es. “pulitura” e raffreddamento). Nel carosello vengono inseriti, per ciascun ciclo di analisi, 37 campioni e 8 standard per un numero totale di 45 campioni. Dal momento in cui i campioni vengono fatti reagire con l’acido a quando si ottengono i



primi risultati passano circa 30 ore. Per le misure è stato utilizzato uno spettrometro VG SIRA SERIES II.

### **A3. ESTRAZIONE DEGLI ACIDI UMICI PER DATAZIONI $^{14}\text{C}$ AMS**

#### **A3.i. Procedura di estrazione degli acidi umici dal sedimento**

La procedura adottata per l'estrazione della sostanza organica in sedimenti terrigeni alla base della successione carbonatica del Podere Bagnoli è stata messa a punto presso l'Università di Firenze integrando, con qualche modifica, le procedure descritte da Grootes *et al.* (2004), per campioni di suolo, con quella eseguita dal Department of Engineering Sciences (Ion Physics Division) dell'Università di Uppsala in Svezia (Sadori, com. personale).

Tutti i passaggi, di seguito descritti, sono stati eseguiti nel Laboratorio di Palinologia, lavorando sotto cappa e sempre con bacchette, becker e provette in vetro per non inquinare i campioni.

- Prelevati 10 g di materiale secco per ciascun campione. I campioni sono stati precedentemente macinati con mortaio e pestello in agata e setacciati con filtro a maglia di 0,250 mm per eliminare la parte organica e clastica grossolana.
- Attacco con HCl (3,7%) a bagnomaria per 8/10 ore per eliminare la frazione carbonatica. Data la natura carbonatica del campione sono state aggiunte, durante la reazione, alcune gocce di acido puro (37,5%). Il campione è stato poi centrifugato più volte (2500 giri/minuto per 10 minuti) per eliminare l'acido, neutralizzando così la soluzione.
- Attacco con KOH (1%) a bagnomaria per 4 ore. Terminato il tempo di reazione è stata quindi eseguita una centrifugazione "breve" di 5 minuti a 1000 giri/minuto e si è proceduto al recupero della parte rimasta in soluzione (acidi umici). La sospensione è stata poi acidificata con qualche goccia di HCl per fare avvenire la precipitazione dei composti. Sono infine state eseguite una serie di centrifughe per neutralizzare la soluzione.
- Nuovo attacco con HCl (3,7%) a bagnomaria per 7 ore. Il residuo è stato quindi sciacquato con una serie di centrifughe e seccato.

Il materiale estratto, conservato in piccole provette di vetro, è stato quindi portato all'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare dell'Università di Firenze (Labec).

#### **A3.ii. Procedura di preparazione dei campioni prima della misura allo spettrometro (LABEC, INFN Firenze)**

Tale preparazione è stata eseguita presso il laboratorio LABEC (Dott.ssa M. Fedi).

I campioni estratti sono stati asciugati in stufa a 50°C per due giorni. Successivamente, i residui solidi sono stati bruciati per raccogliere il carbonio sotto forma di CO<sub>2</sub>; la CO<sub>2</sub> è stata quindi convertita a grafite, per essere inserita in sorgente dell'acceleratore per la misura con AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*).

Poiché la quantità di CO<sub>2</sub> ottenuta e raccolta da ciascun campione è stata minore del limite di sensibilità del lettore di pressione utilizzato nella misura (< 1 mbar), si è scelto di aggiungere ai campioni incogniti una frazione di CO<sub>2</sub> ottenuta dalla combustione di un campione *blank*, ovvero con concentrazione nominale di <sup>14</sup>C nulla, così da ottenere, in fase di grafitizzazione, campioni in massa omogenei agli altri misurati nello stesso turno.



## ALLEGATO B. ANALISI PALINOLOGICHE

Il riconoscimento dei palinomorfi è stato effettuato al microscopio ottico NIKON 80i, con l'ausilio di una collezione di confronto di polline attuale e di numeroso materiale iconografico (Reille, 1990; 1992; 1995).

Le elaborazioni grafiche dei dati sono state eseguite con l'uso del programma POLLEN® (Bertini *et al.*, 1992) che ha consentito di tracciare diversi tipi di diagrammi (di dettaglio e sintetici). Nei diagrammi di dettaglio sono elencate le percentuali dei singoli taxa, mentre in quelli sintetici tutti i taxa sono raggruppati in modo informale sulla base delle esigenze di piante simili attuali (Tab. B.1).

Gruppi vegetazionali	Taxa	Indicazioni climatiche
Latifoglie decidue termofile	Es. <i>Quercus</i> deciduo, <i>Carpinus</i> , <i>Tilia</i> , <i>Ulmus</i>	Latifoglie decidue generalmente indicatrici di climi temperato-caldi
<i>Pinus</i>	<i>Pinus</i> e Pinaceae saccate indeterminabili	Il polline del <i>Pinus</i> viene separato dalle altre arboree in quanto è prodotto in grande abbondanza e può essere anche trasportato per notevoli distanze
<i>Cedrus</i> e <i>Tsuga</i>		Elementi meso-termici e meso-microtermici con esigenze umide
Elementi montani esigenti	<i>Abies</i> , <i>Picea</i> , <i>Betula</i> e <i>Fagus</i>	Elementi temperati, temperato-freddi e montani che richiedono condizioni più o meno prolungate di umidità
Elementi mediterranei	Es. <i>Olea</i> , <i>Quercus ilex</i>	Elementi xerofili sempreverdi tipici delle regioni mediterranee con inverni miti ed umidi e pronunciate estati secche
Altre PA	Es. Cupressaceae, <i>Salix</i> , <i>Populus</i>	Elementi non significativi dal punto di vista climatico spesso indicativi di condizioni edafiche locali
Elementi steppici	<i>Artemisia</i> e <i>Ephedra</i>	Taxa tipici della vegetazione associata ad intervalli glaciali
Altre PNA (incluse le idrofite)	Es. Poaceae, Asteraceae, <i>Plantago</i> , Cyperaceae	Elementi erbacei per lo più cosmopoliti, generalmente indicatori di ambienti aperti.

Tab. B.1 - Gruppi vegetazionali utilizzati nei diagrammi pollinici sintetici.

Nelle pagine successive sono illustrati:

- i diagrammi di dettaglio di tutte le sezioni studiate a Cava Oliviera e non mostrati nel testo (Figg. B.1-B.8);
- la lista floristica di tutte le successioni carbonatiche studiate (Tab. B.2).



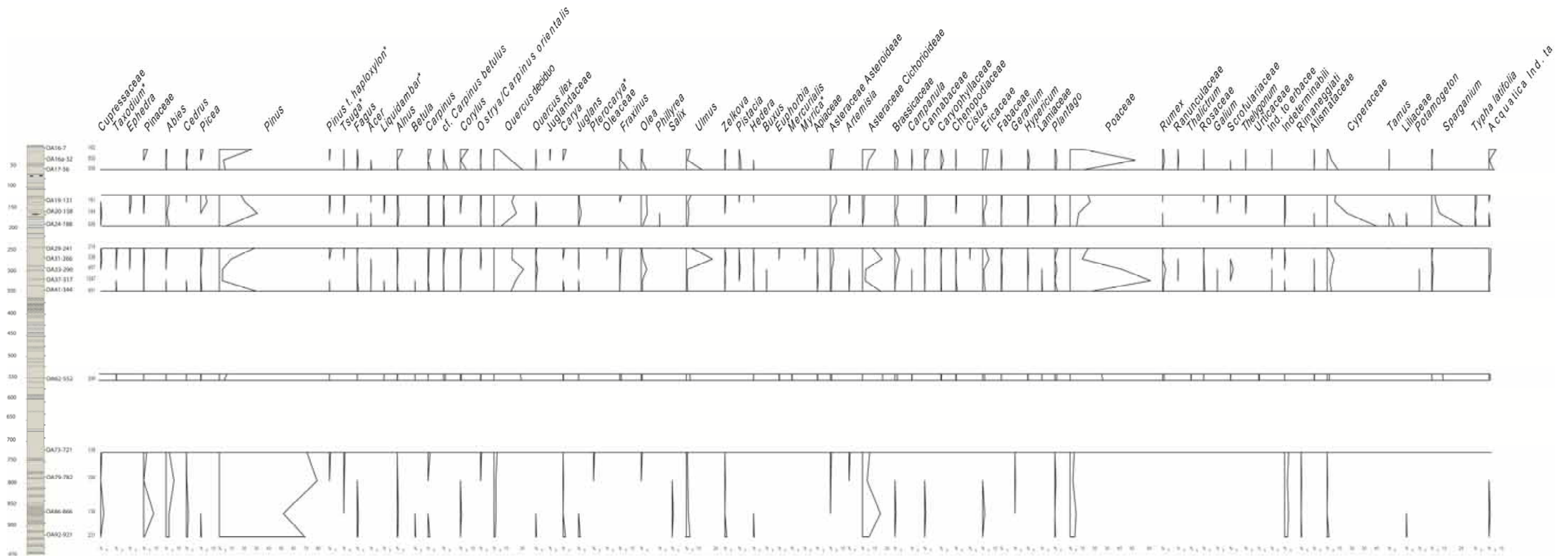


Fig. B.1 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio della carota 1 (l'asterisco evidenzia i taxa "arcaici" rimaneggiati).

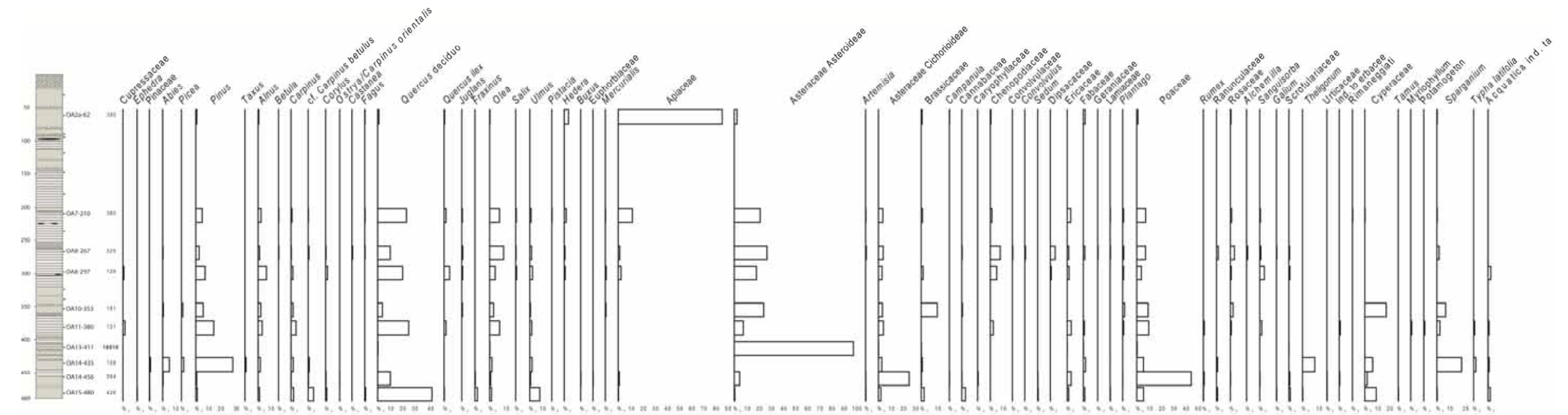


Fig. B.2 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio della carota 2.





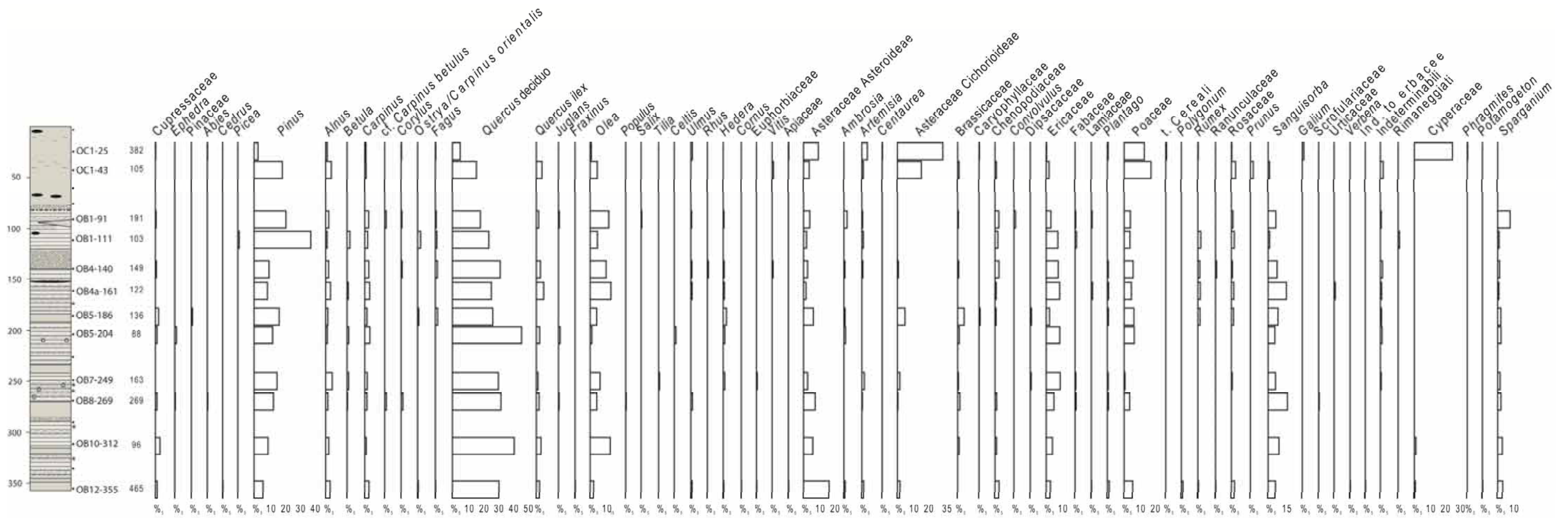


Fig. B.3 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio della carota 3.

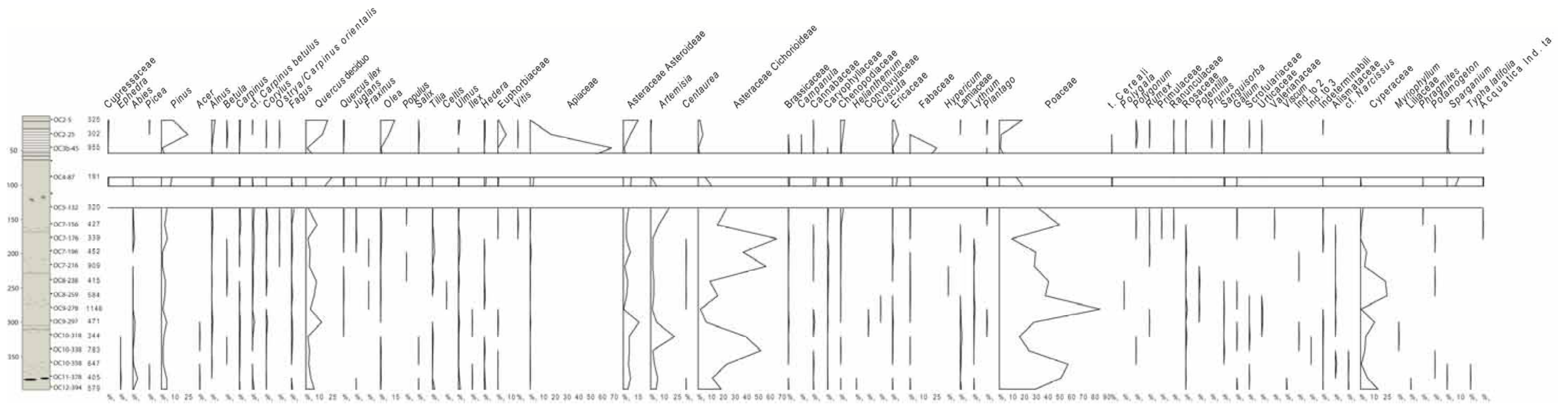


Fig. B.4 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio della carota 4.



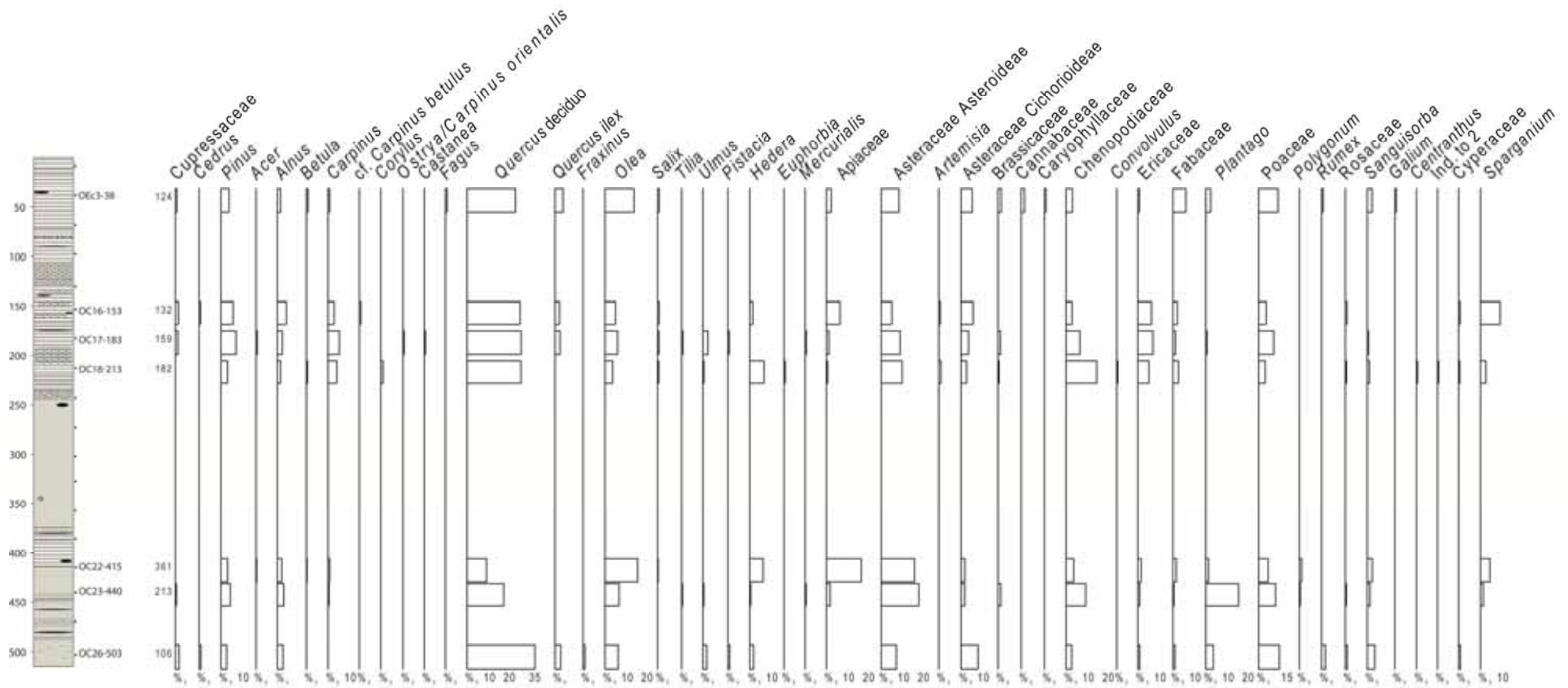


Fig. B.5 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio della carota 5.

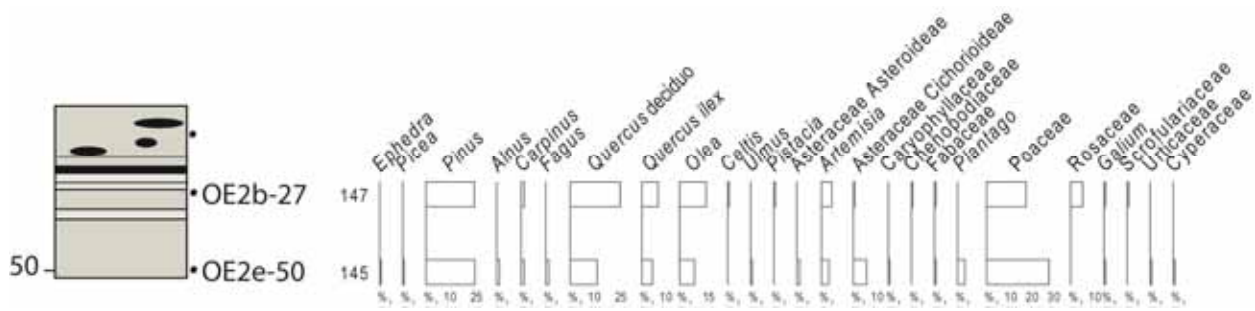


Fig. B.6 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio della carota 6

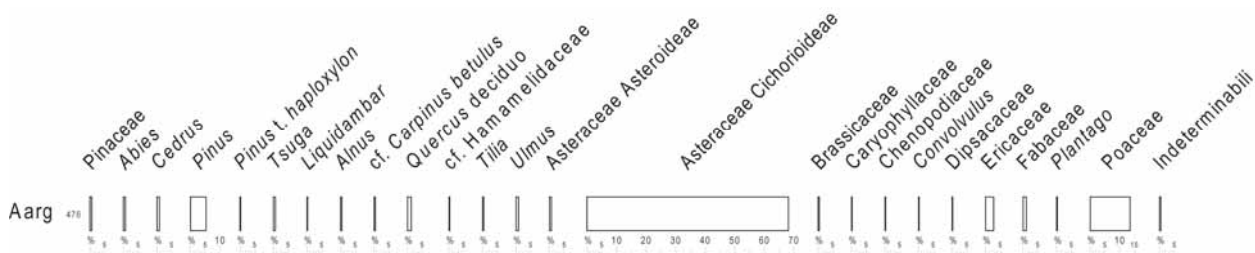


Fig. B.7 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio del campione prelevato nelle argille basali.

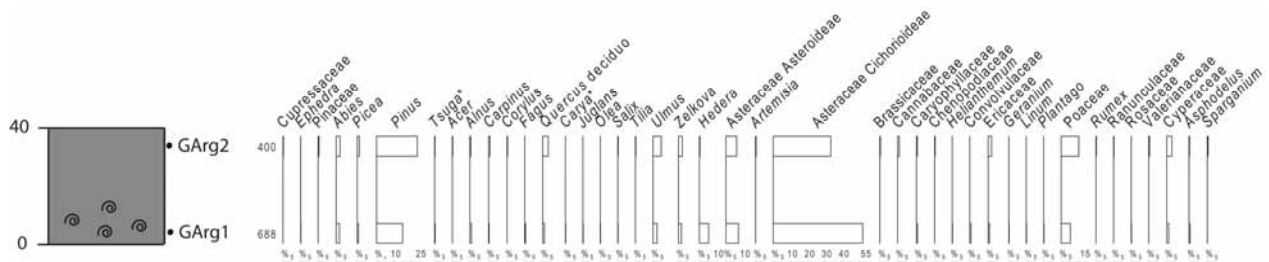


Fig. B.8 - Cava Oliviera: diagramma palinologico di dettaglio delle argille che separano le successioni A e B (l'asterisco evidenzia taxa "arcaici" rimaneggiati).

	Argilla basale Cava Oliviera	Carota 1 Cava Oliviera	Carota 2 Cava Oliviera	Argilla intercalata Cava Oliviera	Carota 3 Cava Oliviera	Carota 4 Cava Oliviera	Carota 5 Cava Oliviera	Carota 6 Cava Oliviera	Cava Le Querciolaie	Podere Bagnoli	“Buca dell’Onice”
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cupressaceae		x	x	x	x	x	x		x	x	x
<i>Taxodium</i>		x*							x*	x*	
<i>Ephedra</i>		x	x	x	x	x		x	x	x	
Pinaceae	x	x	x	x	x				x	x	x
<i>Abies</i>	x	x	x	x	x	x			x	x	x
<i>Cedrus</i>	x	x			x		x		x	x	
<i>Picea</i>		x	x	x	x	x		x	x	x	x
<i>Pinus</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Pinus t. haploxyton</i>	x	x*									
<i>Tsuga</i>	x	x*		x*						x*	
<i>Taxus</i>			x								
<i>Acer</i>		x		x		x	x		x	x	x
Liquidambar	x	x*								x*	
<i>Alnus</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Betula</i>		x	x		x	x	x		x	x	
<i>Carpinus</i>		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
cf. <i>Carpinus betulus</i>	x	x	x		x	x	x				
<i>Corylus</i>		x	x	x	x	x	x		x	x	
<i>Ostrya/Carpinus orientalis</i>		x	x		x	x	x		x		
<i>Castanea</i>			x				x		x	x	
<i>Fagus</i>		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Quercus decido</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Quercus ilex</i>		x	x		x	x	x	x	x	x	x
cf. Hamamelidaceae	x										
Juglandaceae		x									
<i>Carya</i>		x*		x*					x*	x*	x
<i>Engelhardia</i>									x*	x*	
<i>Juglans</i>		x	x	x	x	x			x	x	
<i>Pterocarya</i>		x*									
Oleaceae		x								x	
<i>Fraxinus</i>		x	x		x	x	x		x	x	
<i>Ligustrum</i>									x		
<i>Olea</i>		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Phillyrea</i>		x									
<i>Populus</i>					x	x			x	x	
<i>Salix</i>		x	x	x	x	x	x		x	x	
<i>Tilia</i>	x			x	x	x	x		x	x	x
<i>Celtis</i>					x	x		x	x	x	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Ulmus</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Zelkova</i>		x		x					x	x*	
<i>Pistacia</i>		x	x				x	x	x		x
<i>Rhus</i>					x						
<i>Ilex</i>						x			x	x	
<i>Hedera</i>		x	x	x	x	x	x		x	x	x
<i>Buxus</i>		x	x								x
<i>Cornus</i>					x					x	
Euphorbiaceae			x		x	x			x	x	
<i>Euphorbia</i>		x					x		x	x	
<i>Mercurialis</i>		x	x				x		x	x	
<i>Myrica</i>		x									
<i>Vitis</i>					x	x			x	x	
Apiaceae		x	x		x	x	x		x	x	
Asteraceae Asteroideae	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Ambrosia</i>					x				x	x	
<i>Artemisia</i>		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Centaurea</i>					x	x			x	x	
Asteraceae Cichorioideae	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Borraginaceae										x	
Brassicaceae	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
Campanulaceae						x					x
<i>Campanula</i>		x	x							x	
Cannabaceae		x	x	x		x	x		x	x	
<i>Lonicera</i>										x	
Caryophyllaceae	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x
Chenopodiaceae	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Cistaceae									x	x	
<i>Cistus</i>		x								x	
<i>Helianthemum</i>				x		x			x	x	
Convolvulaceae			x	x		x			x	x	
<i>Convolvulus</i>	x		x		x		x		x	x	
<i>Cuscuta</i>						x				x	
<i>Sedum</i>			x								
Dipsacaceae	x		x		x					x	
<i>Knautia</i>										x	
Ericaceae	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
Fabaceae	x	x	x		x	x	x	x	x	x	
Gentianaceae										x	
Geraniaceae			x						x	x	
<i>Geranium</i>		x		x							
<i>Hypericum</i>		x				x				x	
Lamiaceae		x	x		x	x			x	x	
<i>Linum</i>				x							
<i>Lythrum</i>						x			x	x	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Papaveraceae									x	x	x
Plantaginaceae									x		
<i>Plantago</i>	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Poaceae	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Poaceae t. cereali					x	x				x	
<i>Polygala</i>						x					
<i>Polygonum</i>					x	x	x			x	
<i>Rumex</i>		x	x	x	x	x	x		x	x	x
Primulaceae						x					
Ranunculaceae		x	x	x	x	x			x	x	
<i>Thalictrum</i>		x							x		
<i>Reseda</i>									x	x	
Rhamnaceae										x	
Rosaceae		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Alchemilla</i>			x								
<i>Potentilla</i>						x					
<i>Prunus</i>					x	x					
<i>Sanguisorba</i>			x		x	x	x				
Rubiaceae									x	x	
<i>Galium</i>		x	x		x	x	x	x	x	x	x
Scrofulariaceae		x	x		x	x		x	x	x	x
<i>Theligonum</i>		x	x								
Urticaceae		x	x		x	x		x	x	x	
Valerianaceae				x		x				x	x
<i>Centranthus</i>							x				
<i>Verbena</i>					x						
<i>Viola</i>										x	
<i>Viscum</i>						x					
Ind. to 1 <sup>(a)</sup>										x	
Ind. to 2 <sup>(b)</sup>						x	x				
Ind. to 3 <sup>(c)</sup>						x					
Ind. ti erbacee		x	x		x				x	x	
Indeterminabili	x	x			x	x			x	x	x
Rimaneggiati		x	x		x				x	x	
Alismataceae		x				x			x	x	
Amaryllidaceae									x	x	
<i>Narcissus</i>						x			x		
<i>Aristolochia</i>									x		
Cyperaceae		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
<i>Tamus</i>		x	x						x		
<i>Myriophyllum</i>			x			x			x		
<i>Iris</i>										x	
Liliaceae		x				x				x	
<i>Asphodelus</i>				x							
<i>Phragmites</i>					x	x				x	x

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Potamogeton</i>		x	x		x	x			x		
Sparganiaceae									x		
<i>Sparganium</i>		x	x	x	x	x	x		x	x	
<i>Typha latifolia</i>		x	x			x					
<i>Typha/Sparganium</i>										x	
Acquatica Ind. ta <sup>(d)</sup>		x	x			x			x	x	
Dinoflagellati	x	x*							x*	x*	

Tab. B.2 - Lista floristica delle successioni carbonatiche studiate. L'asterisco evidenzia taxa "arcaici" rimaneggiati.

(a) Ind. to 1: granulo tricolporato, reticolato.

(b) Ind. to 2: granulo triporato o tricolporato con colpo breve (scabrato?).

(c) Ind. to 3: granulo tricolporato, colpo spesso e piccolo poro tondo (reticolato?).

(d) Acquatica Ind. ta: granulo inaperturato, reticolato.



## ALLEGATO C. QUANTIFICAZIONI CLIMATICHE

La tecnica “*Climatic Amplitude Method*” (Fauquette *et al.*, 1998) permette la ricostruzione di parametri climatici (come temperatura e precipitazione medie annuali,  $T_A$  e  $P_a$ ) partendo dal dato pollinico fossile percentuale.

La tecnica si basa sullo studio di più parametri climatici (es. temperatura, precipitazione, acqua disponibile) calcolati su 60 taxa a partire da spettri attuali. Ciò permette di stabilire, per ciascuno di questi taxa, due tipi di soglie: la soglia di presenza/assenza e la soglia di abbondanza, che corrispondono a particolari range climatici (es. valori massimi e minimi di temperatura, precipitazione) (Fig. C.1).

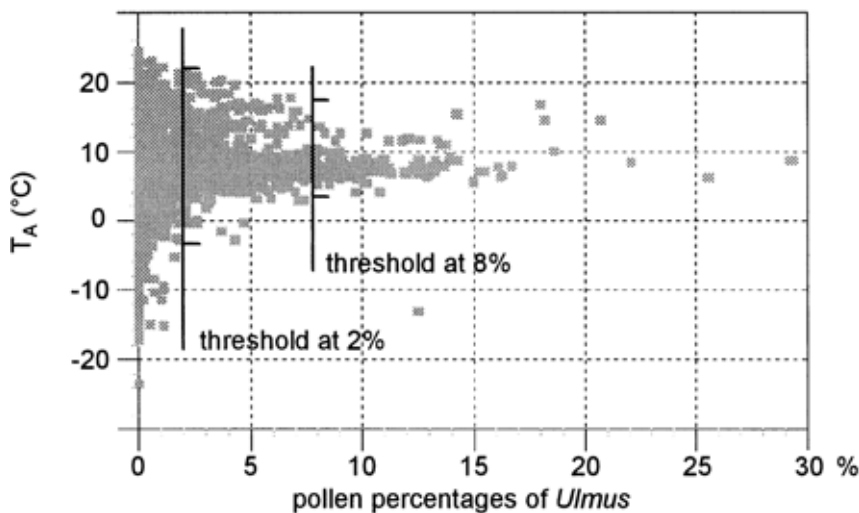


Fig. C.1 - Esempio di soglie di presenza/assenza (2%) e di abbondanza (8%) per l’olmo (da Fauquette *et al.*, 1998).

Considerando l’assemblaggio fossile, vengono quindi utilizzati solo i taxa per i quali sono disponibili le soglie; solo se la percentuale con cui vengono ritrovati supera una o entrambe le soglie entrano a far parte nella serie di dati utilizzati per la ricostruzione climatica. A questo punto tutti i taxa “chiave” vengono sommati ed il range climatico più probabile per ciascun parametro è dato dall’intervallo climatico nel quale co-esiste il più alto numero di taxa (Fig. C.2).

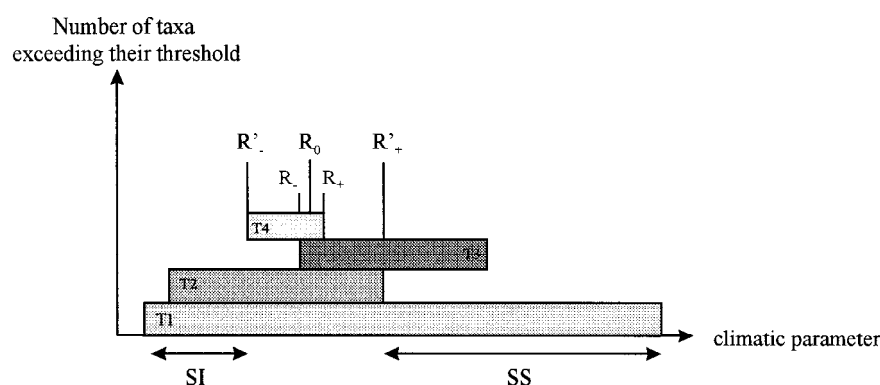


Fig. C.2 - Figura che mostra il principio del “*Climatic Amplitude Method*”, in cui tutti i taxa che superano le soglie vengono utilizzati per il calcolo dei parametri climatici (da Fauquette *et al.*, 1998).

Per ciascun parametro, come evidente in Figura C.2, si ottengono dei valori minimi e dei valori massimi; sulla base di una media pesata viene calcolato un valore “*most likely*” (la media pesata viene usata nel caso in cui solo alcuni taxa utilizzati abbiano superato entrambe le soglie).

P.S. Per la successione del Podere Bagnoli, considerato che le Asteraceae sono presenti in percentuali elevate, probabilmente a causa di una sovra-rappresentazione locale, per questa famiglia è stata considerata solo la soglia di presenza/assenza e non quella di abbondanza.

### C.1. Cava Le Querciolaie

Campioni	Ta min	Ta mean	Ta max	Pa min	Pa mean	Pa max
CT23	9,545	15,606	21,667	872,727	1082,828	1292,929
CT22	9,545	17,121	24,697	323,232	501,010	678,788
CT16bis						
CT16						
CT14a	9,545	17,121	24,697	484,848	888,889	1292,929
CT14	9,545	17,121	24,697	581,818	630,303	678,788
CT13a	9,545	15,606	21,667	484,848	581,818	678,788
CT12	9,545	14,697	19,848	484,848	581,818	678,788
CT10a						
CT9	9,545	11,970	16,818	581,818	630,303	678,788
CT8a	11,970	16,818	21,667	581,818	888,889	1195,960
CT3a	9,545	11,061	12,576	581,818	630,303	678,788
CT3	6,515	9,545	12,576	581,818	630,303	678,788
CT2b	9,545	11,061	12,576	581,818	937,374	1292,929
CT2a	9,545	11,061	12,576	581,818	630,303	678,788
CT2	9,545	11,061	12,576	581,818	937,374	1292,929
CT1a	9,545	14,697	19,848	581,818	630,303	678,788

## C.2. Podere Bagnoli

Campioni	Ta min	Ta media	Ta max	Pa min	Pa media	Pa max
CB29a	9,545	16,212	22,879	581,818	840,404	1098,990
CB29	11,970	16,818	21,667	581,818	630,303	678,788
CB28	9,545	14,697	19,848	581,818	840,404	1098,990
CB26a	10,758	15,303	19,848	581,818	678,788	775,758
CB25	9,545	14,697	19,848	581,818	727,273	872,727
CB23a	11,970	15,909	19,848	581,818	840,404	1098,990
CB23	11,970	14,394	16,818	581,818	840,404	1098,990
CB22a	11,970	15,909	19,848	581,818	840,404	1098,990
CB21	11,970	14,394	16,818	581,818	840,404	1098,990
CB20a	11,970	15,909	19,848	581,818	630,303	678,788
CB20	11,970	15,909	19,848	581,818	775,758	969,697
CB19b	9,545	14,697	19,848	581,818	840,404	1098,990
CB19a	15,606	19,242	22,879	581,818	937,374	1292,929
CB19	11,970	15,909	19,848	678,788	727,273	775,758
CB18a	11,970	14,394	16,818	581,818	840,404	1098,990
CB18	11,970	14,394	16,818	581,818	840,404	1098,990
CB17	11,970	17,424	22,879	581,818	840,404	1098,990
CB16	11,970	17,424	22,879	581,818	840,404	1098,990
CB15a	11,970	17,424	22,879	581,818	840,404	1098,990
CB14b	9,545	16,212	22,879	581,818	937,374	1292,929
CB14	11,970	14,394	16,818	581,818	840,404	1098,990
CB13	9,545	13,182	16,818	581,818	840,404	1098,990
CB12	15,606	19,242	22,879	581,818	888,889	1195,960
CB10	9,545	13,484	17,424	581,818	840,404	1098,990
CB9	15,606	19,242	22,879	581,818	840,404	1098,990
CB8						
CB7	9,545	16,212	22,879	581,818	630,303	678,788
CB6	9,545	16,212	22,879	581,818	1098,990	1292,929
CB5	9,545	14,697	19,848	323,232	597,980	872,727
CB4	15,606	20,152	24,697	1098,990	1195,960	1292,929
CB3c	9,545	16,212	22,879	484,848	840,404	1195,960
CB3a	9,545	17,121	24,697	581,818	937,374	1292,929



# ALLEGATO D. ANALISI ISOTOPICHE

## D.1. Cava Oliviera

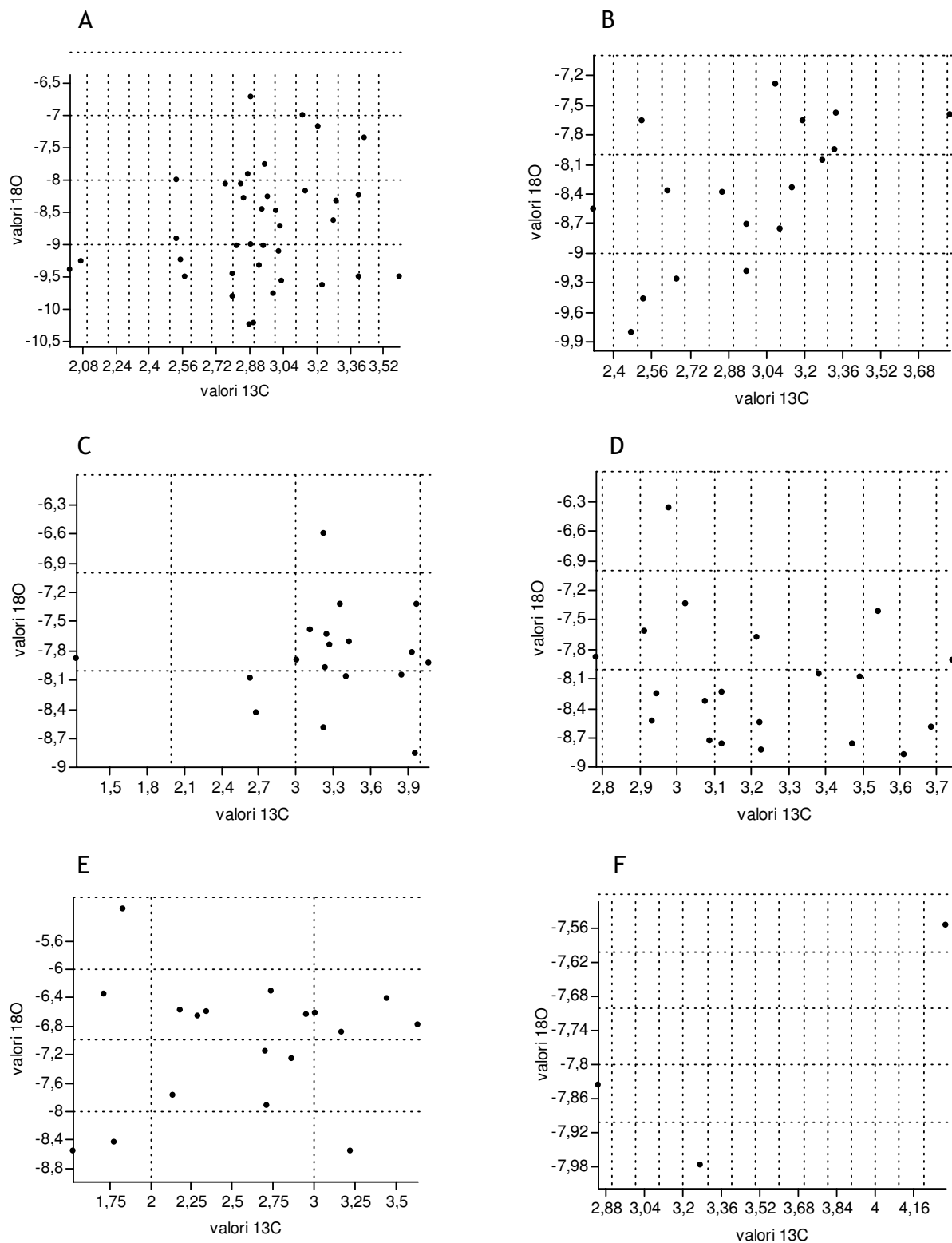


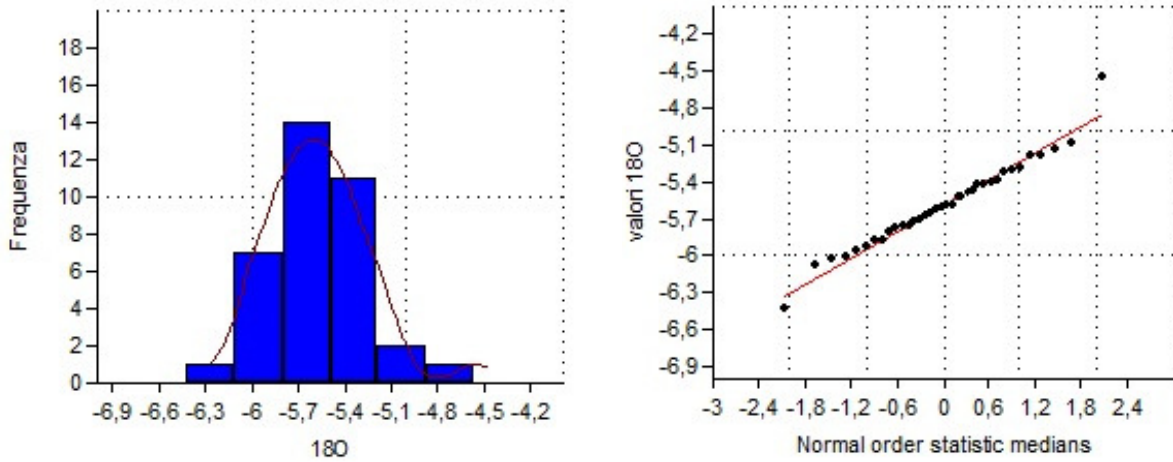
Fig. D.1.1 - Diagrammi di correlazione  $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$  per ciascuna carota prelevata a Cava Oliviera: A - Carota 1; B - Carota 2; C - Carota 3; D - Carota 4; E - Carota 5; F - Carota 6.

Campioni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Campioni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Campioni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
OA16-7	2,945	-9,041	OA2a-62	3,147	-8,340	OC4-87	3,073	-8,340
OA16a-32	2,988	-9,765	OA3-90	2,955	-8,714	OC5-112	2,976	-6,365
OA17-56	2,876	-10,250	OA5-118	2,851	-8,390	OC5-132	3,120	-8,773
OA17-80	2,528	-8,928	OA6-147	3,276	-8,067	OC7-156	2,945	-8,255
OA18-105	3,023	-8,730	OA6-180	2,661	-9,275	OC7-176	3,086	-8,732
OA19-131	2,794	-9,468	OA7-210	2,517	-7,671	OC7-196	3,223	-8,557
OA20-158	3,143	-8,181	OA7-236	2,522	-9,477	OC7-216	3,684	-8,597
OA24-188	2,815	-9,035	OA8-267	3,079	-7,295	OC8-238	3,493	-8,084
OA27-216	2,797	-9,813	OA8-297	3,332	-7,588	OC8-259	3,471	-8,773
OA29-241	2,570	-9,517	OA9-323	3,099	-8,768	OC9-278	3,612	-8,873
OA31-266	2,897	-10,238	OA10-353	3,195	-7,664	OC9-297	3,224	-8,834
OA33-290	2,939	-8,460	OA11-380	3,812	-7,603	OC10-318	3,380	-8,056
OA37-317	2,884	-9,009	OA13-411	2,623	-8,377	OC10-338	3,741	-7,921
OA41-344	2,867	-7,928	OA14-435	2,471	-9,808	OC10-358	2,933	-8,538
OA44-373	2,528	-8,011	OA14-456	2,954	-9,189	OC11-378	3,539	-7,429
OA45-400	3,134	-6,994	OA15-480	3,326	-7,959	OC12-394	3,120	-8,243
OA47-426	3,402	-8,251	OC1-3	3,348	-7,325	OEc1-8	3,441	-6,426
OA50-452	2,952	-7,764	OC1-25	3,965	-7,332	OEc3-38	3,633	-6,795
OA53-476	3,031	-9,573	OC1-43	3,220	-6,600	OEc4-68	2,699	-7,159
OA55-498	2,964	-8,260	OC1-61	3,842	-8,058	OC14-97	2,739	-6,313
OA58-525	3,019	-9,124	OC1-76	3,113	-7,600	OC16-130	1,830	-5,158
OA62-552	2,018	-9,401	OB1-91	2,626	-8,090	OC16-153	2,180	-6,590
OA64-577	3,397	-9,515	OB1-111	3,397	-8,067	OC17-183	1,523	-8,562
OA66-607	3,594	-9,518	OB4-140	3,231	-7,973	OC18-213	1,715	-6,368
OA67-636	3,223	-9,644	OB4a-161	4,065	-7,940	OC18-243	1,772	-8,437
OA68-661	3,294	-8,327	OB5-186	1,229	-7,885	OC18-273	3,162	-6,901
OA70-692	3,278	-8,642	OB5-204	3,267	-7,742	OC19-302	2,712	-7,920
OA73-721	2,763	-8,063	OB6-226	3,954	-8,862	OC19-328	2,860	-7,274
OA75-749	2,070	-9,276	OB7-249	3,248	-7,638	OC20-357	2,949	-6,641
OA79-782	3,203	-7,177	OB8-269	3,428	-7,721	OC21-385	3,003	-6,634
OA82-810	2,833	-8,062	OB9-290	3,226	-8,594	OC22-415	2,285	-6,674
OA85-842	2,924	-9,333	OB10-312	3,928	-7,819	OC23-440	2,135	-7,793
OA86-866	2,847	-8,300	OB11-335	2,674	-8,439	OC24-469	2,344	-6,615
OA90-893	3,002	-8,490	OB12-355	3,007	-7,901	OC26-503	3,221	-8,570
OA92-921	2,884	-6,723	OC2-5	3,214	-7,689	OE1-9	2,844	-7,836
OA94-951	3,429	-7,343	OC2-25	3,020	-7,350	OE2b-27	3,266	-7,977
OA96-968	2,551	-9,256	OC3b-45	2,780	-7,890	OE2e-50	4,291	-7,556
OA2a-31	2,311	-8,568	OC3b-65	2,911	-7,618			

Tab. D.1.1 - Valori isotopici dei campioni di Cava Oliviera (‰, PDB).

## D.2. Podere Bagnoli

A:



B:

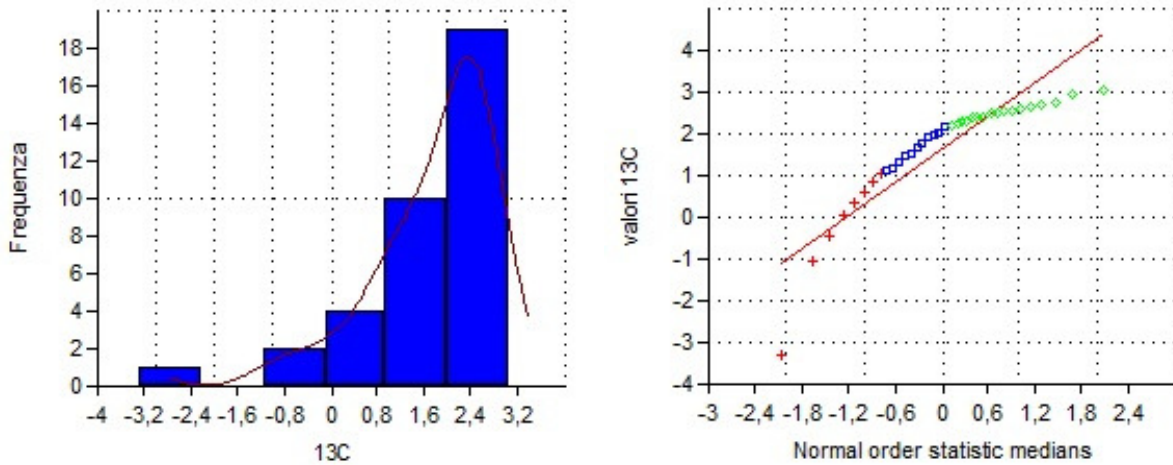


Fig. D.2.1 - Istogrammi di frequenza e plot di distribuzione normale del  $\delta^{18}O$  e  $\delta^{13}C$ . A:  $\delta^{18}O$ . B:  $\delta^{13}C$ .

La distribuzione dei valori del  $\delta^{13}C$  consente di individuare 3 popolazioni distinte (gruppo rosso, blu e verde) (Fig. D.2.2): Gruppo rosso: da -3,29 a 1,06‰ PDB (il valore -3,29‰ PDB è considerato *outlier*); Gruppo blu: da 1,13 a 2,15‰ PDB; Gruppo verde: da 2,21 a 3,05‰ PDB.

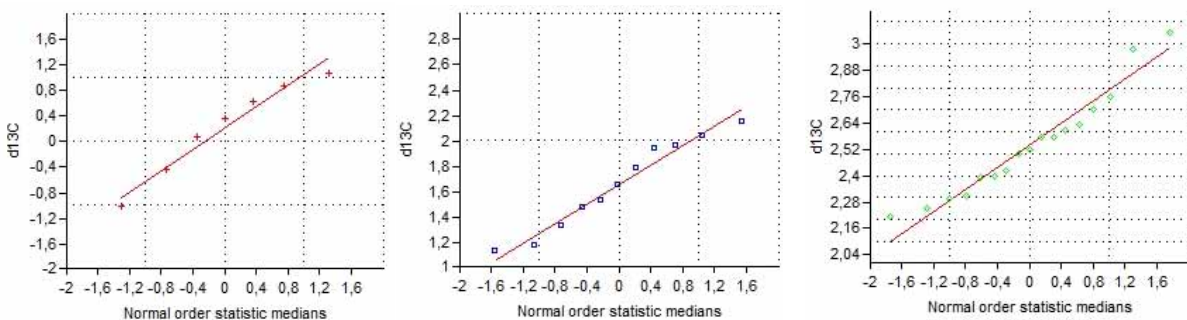


Fig. D.2.2 - Singoli plot di distribuzione normale per le tre popolazioni di dati  $\delta^{13}C$ .

Il test di Shapiro-Wilk è stato applicato singolarmente ad ogni popolazione al fine di valutarne la normalità della distribuzione.

Campioni	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
CB29b	2,499	-5,784
CB29a	1,964	-6,077
CB29	2,517	-5,768
CB28	1,330	-5,403
CB27	1,786	-5,296
CB26a	2,700	-5,620
CB26	1,524	-5,433
CB25	2,973	-6,032
CB24a	2,627	-6,429
CB24	2,396	-6,017
CB23a	2,569	-5,888
CB23	2,604	-5,715
CB22a	2,308	-5,880
CB22	0,363	-5,598
CB21	3,047	-5,962
CB20a	0,069	-5,594
CB20	0,866	-5,199
CB19b	1,938	-5,772
CB19a	1,127	-5,333
CB19	2,208	-5,532
CB18a	2,420	-5,495
CB18	2,391	-5,488
CB17	-3,289	-5,208
CB16	0,620	-5,101
CB15a	2,037	-5,415
CB15	-0,451	-5,147
CB14b	-1,029	-4,569
CB14a	2,755	-5,526
CB14	1,472	-5,673
CB13	1,654	-5,626
CB12	1,057	-5,313
CB10	1,174	-5,736
CB9	2,296	-5,927
CB7	2,246	-5,680
CB6	2,153	-5,809
CB5	2,571	-5,440

Tab. D.2.1 - Valori isotopici dei campioni del Podere Bagnoli (‰, PDB).







## RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento speciale è rivolto alla Dott.ssa Adele Bertini. Adele mi ha introdotto nell'interessante mondo della palinologia, mi ha supportato e seguito con tanta attenzione, senso critico e serietà, cercando di trasmettermi il significato del "fare ricerca". Non avrei potuto avere un'insegnante migliore.

Il Dott. Angelo Minissale mi ha permesso di entrare nel mondo, prima quasi sconosciuto, dei travertini. Mi ha fornito un grande, direi indispensabile, aiuto in campagna per tutto quello che ha significato prelevare metri e metri di rocce carbonatiche. È anche grazie alle chiacchierate con lui, piacevoli lezioni, che ho potuto approfondire alcuni aspetti legati alla geochimica isotopica.

I colleghi senesi, Dott. Enrico Capezzuoli e Dott. Andrea Brogi, diventati nel corso di questi anni cari amici, mi hanno sempre supportato sia nel lavoro di campagna che nel lavoro di discussione dei dati, coinvolgendomi sempre con un entusiasmo speciale.

L'aiuto del Prof. Orlando Vaselli è stato indispensabile nel portare avanti gran parte delle analisi isotopiche; Orlando mi ha permesso di lavorare nel suo laboratorio e mi ha seguito senza interruzione in momenti veramente critici, come un vero tutore.

La Dott.ssa Elena Menichetti è stata l'amica con la quale ho trascorso le giornate al microscopio, discusso tanti dubbi e scaricato molte tensioni. Il tempo con lei è impresso in questa Tesi.

Un ringraziamento particolare è poi rivolto a molti professori e ricercatori con i quali sono entrata in contatto e grazie al lavoro dei quali ho potuto svolgere alcuni aspetti della mia ricerca. Penso per esempio alla Prof.ssa Anna Gandin, appassionata insegnante e collaboratrice, o al Dott. Leonardo Piccini, che mi ha permesso di lavorare nel bellissimo contesto di una grotta apuana. Devo ringraziare poi le dottoresse Melanie Sierralta, Nada Horvatinčić e Mariaelena Fedi per il lavoro di datazione svolto, la Dott.ssa Severine Fauquette per il contributo di quantificazione climatica, il Prof. Julian Andrews e la Dott.ssa Alina Marca-Bell per avermi seguito durante un breve soggiorno nel loro laboratorio isotopico in Inghilterra (Norwich). Il Dott. Francesco Bellucci per il lavoro di campagna e per la discussione dei dati, il Prof. Federico Sani in quanto coordinatore del Dottorato, così come tanti amici e colleghi che mi hanno aiutato, in modo diverso, nel corso di questi tre anni.

E poi c'è la mia famiglia.

Io l'ho trascinato nel mondo del polline e dei carbonati terrestri e lei mi ha "sostenuto"; è grazie a lei se ho lavorato, studiato, pensato e portato a termine questa ricerca.