

## APPENDICE II

### TEFROCRONOLOGIA DELLE SUCCESSIONI SEDIMENTARIE DEL FOGLIO 348 ANTRODOCO

*Biagio Giaccio<sup>1</sup>, Edi Chiarini<sup>2</sup>, Felicia Papasodaro<sup>2</sup>, Ilenia Arienzo<sup>3</sup>, Valentina Barberini<sup>4</sup>, Dominique Blamart<sup>5</sup>, Francesca Castorina<sup>6</sup>, Marinella A. Laurenzi<sup>7</sup>, Sebastien Nomade<sup>5</sup>, Igor Villa<sup>4</sup>*

#### 1. - INTRODUZIONE E CENNI METODOLOGICI

Il metodo tefrocronologico consiste nella determinazione dei caratteri diagnostici litostratigrafici, geochimici e geocronologici di livelli di cenere vulcanica (tefra) che ne consentono il riconoscimento e la tracciabilità in differenti contesti sedimentari, fornendo così un efficace strumento geocronologico-stratigrafico attraverso il quale i depositi associati possono essere datati e correlati a scala regionale ed extra-regionale (e.g., LOWE, 2011).

Analogamente ad altri metodi comparativi, l'efficacia di questo strumento dipende dal grado di conoscenza e completezza dei dati stratigrafici, geochimici e geocronologici utilizzati come database di riferimento. Nel contesto del Mediterraneo centrale, sebbene moltissimo lavoro resti ancora da fare, il recente svi-

<sup>1</sup> CNR - Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria, Monterotondo, Roma, Italia

<sup>2</sup> Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Roma, Italia

<sup>3</sup> Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia - Osservatorio Vesuviano, Italia

<sup>4</sup> Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Terra, Università degli studi Milano-Bicocca. Milano, Italia

<sup>5</sup> Laboratoire de Sciences Du Climat et de L'Environnement and Université de Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>6</sup> Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università di Roma, Roma, Italia

<sup>7</sup> CNR - Istituto di Geoscienze e Georisorse, Pisa, Italia

luppo del metodo tefrocronologico, che negli ultimi dieci anni ha conosciuto un notevole incremento (e.g., MONACO *et alii*, 2022; PEREIRA *et alii*, 2020; SMITH *et alii*, 2011; TOMLINSON *et alii*, 2012), ha reso la tefrocronologia uno strumento imprescindibile in molti ambiti delle scienze del Quaternario in questa regione. L'Appennino Centrale è un'area particolarmente privilegiata e adatta allo sviluppo e all'applicazione della tefrocronologia. Questo settore della catena si trova da poche decine a qualche centinaio di km di distanza e sottovento rispetto ai distretti vulcanici peri-tirrenici, sede di un'intensa attività esplosiva plio-quaternaria (e.g. PECCERILLO, 2017) (Fig. 1a), nell'area di dispersione prevalente dei prodotti piroclastici da caduta; cospicui livelli di tefra sono infatti frequentemente rinvenuti nelle successioni sedimentarie continentali quaternarie (e.g., WULF *et alii*, 2004;

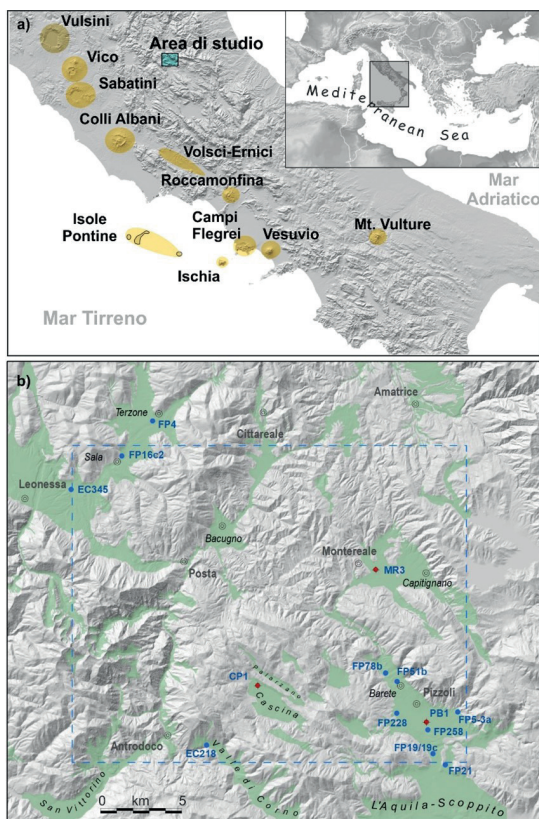


Fig. 1 - Distribuzione dei principali distretti vulcanici italiani del Quaternario in relazione all'area di studio (a) e ubicazione dei campioni di tefra studiati (b). Il rettangolo in tratteggio blu in b) indica l'area del Foglio 348 Antrodoto, mentre i cerchi in blu e i rombi in rosso indicano rispettivamente successioni affioranti e carotaggi.

2012; PETROSINO *et alii*, 2014; GIACCIO *et alii*, 2012; 2015; 2017; 2019; DI ROBERTO *et alii*, 2018; LEICHER *et alii*, 2022; MONACO *et alii*, 2021; 2022; REGATTIERI *et alii*, 2019). La natura ultrapotassica dei distretti laziali e campani rende inoltre possibile la datazione diretta dei tefra distali mediante il metodo  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  su cristalli di K-feldspato o leucite, che molto spesso risultano sufficientemente grossolani per ottenere accurate e precise determinazioni cronologiche.

Nell'ambito della realizzazione del Foglio 348 Antrodoco sono stati analizzati in totale 21 tefra (Tab. 1) provenienti da depositi affioranti o carotati nelle aree dei bacini intermontani di Montereale, Pizzoli-Barete, Cascina, Leonessa e Valle di Corno (Fig. 1b).

La stratigrafia delle successioni sedimentarie quaternarie affioranti in tali conche è descritta nel dettaglio nel § VII delle Note Illustrative del Foglio. In base alle caratteristiche litologiche e tessiture dei 21 tefra, le analisi hanno previsto: (i) la determinazione della composizione degli elementi maggiori di inclusio-

Tab. 1 - *Ripartizione (in grigio) delle analisi effettuate per ogni singolo campione dei 21 tefra considerati. EMPA: analisi alla Microsonda elettronica (Electron probe micro analyser) delle inclusioni vetrose in clinopirosseno; LA-ICP-MS: laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry; TIMS: Thermal Ionization Mass Spectrometry.*

Campione	EMPA	Datazioni $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$		$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
			LA-ICP-MS	TIMS	
1. FP5-3a					
2. FP19					
3. FP21					
4. FP51b					
5. FP78b					
6. FP136					
7. FP228					
8. FP252					
9. FP258					
10. PB1_36.9					
11. MN3-69					
12. CL218					
13. FP163					
14. CP1-13.8					
15. CP1-15.95					
16. CP1-16.65					
17. CP1-20.70					
18. CP1-24.30					
19. EC345					
20. FP4					
21. FP16c2					

ni vetrose in clinopirosseni estratti da 8 livelli (Tab. 1), mediante microsonda elettronica, eseguita presso l'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria (IGAG) del CNR (Roma); (ii) la datazione diretta  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  di 13 livelli (Tab. 1) eseguita in tre diversi laboratori (Istituto di Geoscienze e Georisorse [IGG], CNR, Pisa; Laboratoire des Sciences du Climat et de L'Environnement [LSCE], CEA-CNRS-UVSQ, Parigi; Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Terra [DISAT] - Università degli studi Milano-Bicocca) e (iii) la determinazione della composizione degli isotopi dello Sr e del Nd, mediante tecniche di spettrometria *standard* ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  di 6 livelli e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  di 3 livelli; Tab. 1) e *laser ablation* su singoli cristalli di pirosseno ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  di 9 livelli; Tab. 1), eseguita presso tre diversi laboratori (Dipartimento Scienze della Terra [DST], La Sapienza, Roma; Osservatorio Vesuviano [OV], INGV, Napoli; LSCE, Parigi). La ripartizione delle analisi effettuate per ognuno dei 21 tefra in esame è illustrata in Tab. 1.

## 2. - METODI

### 2.1. - ANALISI DEGLI ELEMENTI MAGGIORI DI INCLUSIONI VETROSE

La composizione degli elementi maggiori ai fini tefrocronologici viene ordinariamente eseguita su frammenti juvenili vetrosi. A tal riguardo, sebbene per questo studio siano stati presi in considerazione 17 tefra, l'esame al microscopio binoculare ha purtroppo evidenziato che tutti i tefra raccolti contenevano pomici e/o scorie alterate e quindi non adatte per uno studio tefrocronologico condotto con metodi ordinari. Al fine di ovviare all'inadeguatezza dei materiali si è quindi proceduto ad analizzare le inclusioni vetrose intrappolate nei pirosseni di 8 livelli campionati nell'ambito dell'area di studio (FP19; FP5-3a; FP163; CP1-13,8; CP1-15,95; CP1-16,65; CP1-20,70; MN3-69) (Tab. 1).

I campioni sono stati lavati in acqua e frazionati con setacci da 500  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ . Dalle frazioni più grossolane (>500  $\mu\text{m}$  e 500-250  $\mu\text{m}$ ) sono stati selezionati al microscopio binoculare almeno 20 cristalli di pirosseno. Questi sono stati inglobati in resina epossidica, montati su vetrini e quindi poi ridotti a sezioni sottili lucide.

Le analisi chimiche degli elementi maggiori e minori sono state effettuate all'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del Consiglio Nazionale delle ricerche (IGAG-CNR) mediante microsonda elettronica Cameca SX50, equipaggiata con 5 spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (*wavelength dispersive spectrometer*, WDS) con le seguenti condizioni operative: tensione di carico, 15 kV; fascio di corrente, 15 nA; diametro del fascio, 10-15  $\mu\text{m}$ ; tempo di conteggio, 20 s per elemento. *Standard* utilizzati: wollastonite (Si and Ca), corindone (Al), diopside (Mg), andradite (Fe), rutilo (Ti), ortoclasio (K), jadeite (Na), flogopi-

te (F), cloruro di potassio (Cl), baritina (S) e metalli (Mn). Al fine di valutare l'accuratezza delle analisi, tre *standard* secondari internazionali (Kakanui augite, vetro basaltico islandese Bir-1 e riolitico RLS132, dal United States Geological Survey) sono stati misurati prima di ogni seduta di analisi. La precisione media è risultata paria a: ~1% per SiO<sub>2</sub>, ~2% per Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% per K<sub>2</sub>O, CaO e FeO e 8%-10% per gli altri elementi.

## 2.2. - DATAZIONI <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar

### 2.2.1. - Analisi LSCE

Le analisi <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar sono state effettuate su cristalli di sanidino estratti dai campioni CP1-24.30 e FP5-3a. Dopo la lisciviazione con una soluzione di HF al 5%, i cristalli sono stati singolarmente caricati nel porta-campioni costituito da un disco di alluminio. I campioni sono stati quindi irradiati per 105 minuti in un tubo β1 al reattore OSIRIS (CEA Saclay, France). Dopo l'irradiazione, i cristalli sono stati uno per uno trasferiti in un contenitore di rame e quindi caricati in una finestra a vuoto differenziale Cleartran©. Sono stati quindi individualmente fusi al 12% di potenza del laser un totale di 20 cristalli.

Gli isotopi dell'Ar sono stati analizzati con uno spettrometro di massa VG5400 equipaggiato con un singolo contatore (Balzers© SEV 217 SEN), secondo la procedura descritta in NOMADE *et alii* (2010).

La *neutron fluence* (J) è stata monitorata mediante co-irradiazione dello *standard* Alder Creek sanidine (ACs; NOMADE *et alii*, 2005) caricato nello stesso porta campioni dei cristalli da misurare.

Il corrispondente valore di J è stato calcolato usando un'età di riferimento per l'ACs di 1.1891 Ma (NIESPOLO *et alii*, 2017) e la costante di decadimento di STEIGER & JÄGER (1977). La precisione e l'accuratezza della correzione della discriminazione di massa è stata monitorata giornalmente misurando l'argon dell'aria (NOMADE *et alii*, 2010).

### 2.2.2. - Analisi IGG

Otto campioni (MN3\_69, FP228, FP21, FP258\_8.15-8.20, FP78b; FP51b, CL218, PB1\_36.90b) sono stati sottoposti ad analisi <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar. Una volta separati manualmente, i sanidini sono stati lisciviati per 5 minuti in bagno ultrasonico con HF 5%, lavati ripetutamente in acqua distillata, poi in metanolo, sempre in bagno ultrasonico, asciugati su piastra a circa 50 °C.

I campioni sono stati avvolti in contenitori di Al commerciale, impilati in una fiala

di quarzo e irraggiati nel reattore nucleare TRIGA di Pavia (PAV-72 e PAV-76, entrambi per 3 h, in canale centrale). Lo *standard* di flusso utilizzato per calcolare il fattore d'irraggiamento  $J$  è il sanidino TCR-II, fornito da D. F. Mark (MARK *et alii*, 2009), assumendo un'età di 28.34 Ma (intercalibrazione di RENNE *et alii*, 1998). Le età sono state calcolate utilizzando le costanti di decadimento di STEIGER & JÄGER (1977).

I campioni irraggiati sono stati caricati in fori di dimensioni adatte di un porta-campioni di rame, che è stato inserito in un'apposita camera collegata a una linea d'estrazione a ultra alto vuoto, e sottoposto a un preriscaldamento della durata media di 12 ore a 150°C. Per questi campioni è stata scelta l'analisi per fusione totale con un laser a CO<sub>2</sub>. La fusione è stata fatta su cristallo singolo quando possibile (dimensioni sufficientemente grandi per l'età presunta del campione), altrimenti sono state utilizzate popolazioni di 2÷8 cristalli. I componenti volatili rilasciati dai campioni durante la fusione e interferenti con la misura (come ad esempio H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ecc.) sono stati eliminati tramite due *getters* SAES AP10, mantenuti a una temperatura di circa 400°C, e un *getter* SAES GP50 operante a temperatura ambiente. La durata del singolo processo di estrazione del gas e successiva purificazione è stata di 10 minuti. La frazione gassosa ottenuta è stata immessa in uno spettrometro di massa per gas nobili MAP215-50, operante in statico, e analizzata utilizzando un moltiplicatore secondario di elettroni Balzers SEV217 come rivelatore. Ogni analisi comprende dieci cicli di misure, per un totale di circa 30 minuti. I dati analitici ottenuti sono estrapolati al tempo d'ingresso nello spettrometro (tempo zero), per evitare effetti di memoria, e poi corretti per i bianchi (in media uno ogni due-tre misure di campione), il frazionamento isotopico, le interferenze nucleari e il decadimento di <sup>37</sup>Ar e <sup>39</sup>Ar. Il frazionamento isotopico è stato controllato mediante l'analisi periodica di un volume noto di aria. I fattori di correzione per le interferenze nucleari sono stati ottenuti dalla media delle misure di sali di K e Ca posti in irraggiamenti precedenti di durata media e lunga, tali quindi da permettere la formazione di isotopi interferenti in quantità misurabile. L'elaborazione dei dati, i calcoli e i grafici sono stati eseguiti utilizzando i programmi *ArArCALC* (KOPPERS, 2002) e *ISOPLLOT 3.00* (LUDWIG, 2003). Le incertezze analitiche sono a livello di  $\pm 2\sigma$  nella discussione dati (Par. 3.2.3) ed in Fig. 4; le intensità dei singoli isotopi riportate in Tavola 1 sono invece a livello di  $\pm 1\sigma$ .

Le analisi di minerali contenuti in tephra sono generalmente presentate come diagrammi di probabilità, che permettono di controllare la regolarità della distribuzione e l'eventuale presenza di componenti di età anomala (*outliers*). L'età si calcola come media pesata delle analisi, nella quale ogni punto è pesato per l'inverso della varianza. La scelta dei punti da includere ed escludere è fatta sia sulla base del diagramma di probabilità sia controllando il parametro statistico MSWD (*Mean Square of Weighted Deviates*) (WENDT & CARL, 1991). Le età delle singole

analisi sono calcolate assumendo una composizione isotopica iniziale dell'Ar atmosferica (i.e.  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$ ). Il controllo della veridicità di quest'assunzione è fatto tramite il diagramma di correlazione (isocrona)  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  vs.  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ , dove non viene fatta alcuna ipotesi sulla composizione isotopica iniziale del sistema: il dato di età eventualmente ottenuto è automaticamente corretto per tale composizione, indipendentemente dal suo valore. Se l'ipotesi iniziale si rivelerà corretta l'età ottenuta con il calcolo della media pesata e l'età di isocrona coincideranno entro l'errore, se invece risulterà errata, le due età divergeranno. Quando la dispersione dei punti sul diagramma è scarsa, l'eventuale retta di correlazione risulterà però poco definita e si otterranno errori elevati nell'intercetta con l'asse che è più lontano dal raggruppamento dei punti analisi. L'errore finale di una misura  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  comprende diversi livelli che sono inseriti a stadi successivi dell'elaborazione (vedi Paragrafo successivo 2.2.3). L'incertezza riportata per questi dati comprende l'incertezza analitica e l'incertezza derivante dalla variazione verticale di flusso neutronico.

### 2.2.3. - Università Milano Bicocca

I campioni di sanidino, di peso compreso fra 6 e 70 mg, sono stati avvolti in una pellicola di alluminio, in maniera da ottenere un disco piatto di diametro pari a 10 mm e spessore di ca. 1-3 mm. I campioni sono stati quindi irradiati nel reattore della McMaster University (Ontario, Canada) per 30 MWh, evitando accuratamente la schermatura al cadmio, per non perdere le informazioni sulle concentrazioni di Cl. Siccome il Cl è assente nei feldspati (SMITH, 1974), un elevato rapporto Cl/ K è un chiaro indizio di alterazione. Al fine di controllare il gradiente verticale del flusso neutronico, i pacchetti discoidali di campione sono stati intercalati con diversi pacchetti discoidali contenenti il sanidino come monitor dell'intensità dell'irraggiamento. L'età del FCs è stata considerata pari a  $28.172 \pm 0.028$  Ma (RIVERA *et alii*, 2011). Il fattore di irraggiamento J è stato interpolato per ogni campione mediante regressione lineare dei valori di J ottenuti sui monitor di FCs. Le procedure analitiche adottate rappresentano un aggiornamento di quelle riportate in VILLA *et alii* (2000). Prima di misurare ogni campione è stata eseguita una misura *in bianco*, quindi due misurazioni consecutive di Ar atmosferico, rilasciato tramite un sistema di pipette. I campioni sono stati poi sottoposti ad un riscaldamento in vari step a temperature crescenti fino alla fusione (*step-heating*) in un forno a doppio vuoto e bianco ridotto (*low-blank double-vacuum*). Prima dell'analisi il gas è stato purificato mediante due getter SAEST<sup>TM</sup> C-50. Per l'analisi tutti e cinque gli isotopi dell'argon, così come gli idrocarburi (massa 41) e  $^{35}\text{Cl}$  elementare, sono stati misurati con uno spettrometro di massa per gas nobili NuInstruments<sup>TM</sup> Noblesse®, dotato di un collettore Faraday (F) con resistenza

di  $10^{11} \Omega$  e due contatori di ioni MasCom™ (IC0 e IC1). Questa configurazione consente la misurazione simultanea degli isotopi dell'argon intervallati da due unità di massa e la calibrazione diretta delle rese F/IC0 e IC0/IC1 in ogni step, in funzione delle condizioni analitiche eventualmente variabili. Queste rese sono simili, ma non necessariamente uguali, a quelle determinate dalle pipette atmosferiche (che pure quantificano in modo indipendente il frazionamento di massa proveniente dalla sorgente). La sequenza di misura si compone di 4 cicli:  $^{40}\text{Ar}(\text{F})$ ,  $^{38}\text{Ar}(\text{IC0})$ ,  $^{36}\text{Ar}(\text{IC1})$ ;  $^{38}\text{Ar}(\text{F})$ ,  $^{36}\text{Ar}(\text{IC0})$ , massa 34 (IC1);  $^{39}\text{Ar}(\text{F})$ ,  $^{37}\text{Ar}(\text{IC0})$ ,  $^{35}\text{Cl}(\text{IC1})$ ; massa 41(F),  $^{39}\text{Ar}(\text{IC0})$ ,  $^{37}\text{Ar}(\text{IC1})$ . Il quarto ciclo è attivo solo quando il conteggio degli ioni  $^{39}\text{Ar}$  è inferiore a 1 MHz. I quattro cicli sono stati ripetuti 25 volte per evitare risultati spuri dovuti alla non-linearità tempo-dipendente del contatore di ioni, documentata da BARBERINI & VILLA (2015).

I dati grezzi dell'estrapolazione al tempo zero sono stati elaborati nel foglio di calcolo dedicato CalcolAr, correggendo il fondo strumentale dello spettrometro di massa, le rese dei due contatori di ioni, le misure *in bianco*, il frazionamento della sorgente e il decadimento di  $^{37}\text{Ar}$  dalla data dell'irraggiamento, oltre alla propagazione di tutte le incertezze associate. Le concentrazioni totali di  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$  e  $^{37}\text{Ar}$  sono state convertite in concentrazioni assolute di K, Cl e Ca, rispettivamente, per effettuare un controllo stechiometrico e fornire i rapporti Ca/K e Cl/K. La costante di decadimento del  $^{40}\text{K}$  utilizzata per il calcolo dell'età è stata  $5.543 \times 10^{-4} \text{ Ma}^{-1}$  (STEIGER & JÄGER 1977), anche se molto probabilmente non è corretta (MIN *et alii*, 2000; NAUMENKO-DÈZES *et alii*, 2018), al fine di rendere meno complicati i confronti con i dati di letteratura. I calcoli delle isocrone, le medie ponderate e le stime dell'indice di dispersione MSWD sono stati calcolati con il programma di calcolo Isoplot (LUDWIG, 2012). Le grafiche (Fig. 5) rappresentano l'incertezza  $1\sigma$  sui singoli steps; la stima dell'età finale nel testo e nelle figure è data con un'incertezza di  $2\sigma$ . Notiamo che bisogna considerare tre diversi livelli di incertezza. La concordanza/discordanza interna degli step di ogni campione preso individualmente deve essere valutata sulla base delle sole incertezze interne alla singola misura di ogni step. Il confronto fra campioni diversi di uno stesso irraggiamento richiede di sommare questa incertezza interna con quella del gradiente del flusso neutronico durante l'irraggiamento; questa è l'incertezza indicata nel seguito. Infine, il confronto dei campioni qui riportati con quelli riportati in letteratura richiede l'inclusione delle incertezze sistematiche sull'età del monitor dell'irraggiamento (per i lavori nei quali gli autori hanno fornito tutte le informazioni) e sulla costante di decadimento del  $^{40}\text{K}$ , ove sia necessario confrontare il sistema K-Ar con altri sistemi di decadimento.



## 2.3. - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

### 2.3.1. - *Precisazione metodologica*

Poiché diversi campioni risultano significativamente alterati, le analisi sono state eseguite solo su cristalli di pirosseno estratti dagli stessi campioni. Questa fase minerale è infatti particolarmente resistente all'alterazione e quindi, diversamente dalla matrice, conserva la composizione isotopica originaria del magma. Inoltre, essendo il pirosseno in molti casi non particolarmente abbondante, la maggior parte delle analisi è stata eseguita con il metodo della LA-ICP-MS (*laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry*) che permette di effettuare misure su singolo cristallo con diametro anche di un centinaio di  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.2. - *Analisi LSCE*

Il rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  è stato determinato su 9 campioni (Tab. 1) mediante LA-ICP-MS con un sistema di ablazione NWR193 ESI. Il diametro e la frequenza del fascio laser sono stati calibrati in base alle concentrazioni di Sr in maniera tale da ottenere sull'isotopo  $^{88}\text{Sr}$  un segnale di almeno 5V.

Dopo il lavaggio, 10 pirosseni sono stati estratti da ognuno dei nove campioni presi in esame. Ognuno dei 90 pirosseni è stato quindi analizzato con un diametro del fascio laser di 150  $\mu\text{m}$  e per i campioni FP258 e MN3-69 anche con uno spot di 100  $\mu\text{m}$ . Questa procedura permette di ottenere una deviazione *standard* migliore di 5 ppm.

Al fine di controllare l'accuratezza delle misure, nel corso delle analisi dei campioni sono stati contemporaneamente misurati due standard interni con valori del rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  noti. Il primo corrisponde a un guscio di mollusco attuale con un rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pari a quello dell'acqua marina attuale ( $\sim 0.70915$ ). Il secondo è un corallo del Trias con un rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  di  $0.707692 (\pm 22 \text{ ppm})$ . Durante le analisi, la configurazione del Neptune permette di misurare tutte le masse degli isotopi dello stronzio ( $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ), due del krypton ( $^{82}\text{Kr}$ ,  $^{83}\text{Kr}$ ) e uno del rubidio ( $^{85}\text{Rb}$ ).

### 2.3.3. - *Analisi INGV-OV*

Dai campioni FP21, FP5-3a, FP78b e MN3-69 sono state separate le fasi minerali più abbondanti (pirosseni e feldspati), mediante separazione manuale al microscopio bioculare. Relativamente al campione FP21 è stato possibile separare anche un'aliquota di vetro, sebbene visibilmente alterato. Nel laboratorio di chimica fine dell'INGV-OV sono stati pesati, in *beakers* di Teflon della Savillex, tra 0.01 e 0.07 grammi di feldspati e pirosseni e 0.02 grammi di vetro. La frazione di vetro è

stata sottoposta a *leaching* spinto, effettuato 5 volte con acido cloridrico 6N. Ogni volta il campione è stato posto per 10 minuti su piastra riscaldata a 100°C e poi sciacquato con acqua demineralizzata prodotta mediante sistema Elix-Milli Q®. Il *leaching* sui minerali è stato effettuato con acido fluoridrico diluito (7%), lasciando i minerali nell'acido e ponendoli in un bagno ad ultrasuoni per 10 minuti. Le frazioni sono state poi sciacquate con acqua demineralizzata.

Alla fase di *leaching* è seguita quella di dissoluzione dei campioni. Per la dissoluzione sono stati utilizzati acidi sovrapuri. Con l'ausilio di pipette da laboratorio in ciascun *beaker* sono stati versati HNO<sub>3</sub> e HF; i *beakers* sono stati poi lasciati su piastra riscaldante a 100°C, sotto cappa, per 24 ore. Il secondo attacco acido è stato eseguito aggiungendo HNO<sub>3</sub> in ciascun *beaker* e lasciandolo asciugare su piastra fino a completa evaporazione, in maniera tale da trasformare i fluoruri, precedentemente ottenuti, in nitrati. Infine per l'ultimo attacco è stato utilizzato HCl 6N. La soluzione è stata lasciata su piastra riscaldata a ca. 100°C per 12 ore e poi fatta asciugare fino a completa evaporazione. Una volta asciugati, i campioni sono stati diluiti in HCl 2.5N e versati in provette sottoposte a centrifugazione per 10 minuti ad una velocità di 5630 rpm. Al termine di queste operazioni è stata eseguita la separazione dello Sr e Nd contenuti nei campioni attraverso tecniche di separazione cromatografica. Le frazioni ottenute sono state nitrificate e caricate su filamenti di Renio al fine di determinarne la composizione isotopica dello Sr e del Nd, mediante spettrometro di massa a ionizzazione termica (Thermo Finnigan Triton TI), multicollectore, presso il Laboratorio degli Isotopi Radiogenici dell'INGV, OV. I rapporti isotopici <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr e <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd sono stati normalizzati per il frazionamento utilizzando, rispettivamente, i rapporti <sup>86</sup>Sr/<sup>88</sup>Sr = 0.1194 e <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.7219. L'errore sulla singola misura ( $2\sigma_{\text{mean}}$ ), che è la media di 180 misure, è generalmente inferiore a ±0.000009, per le misure di Sr, e inferiore a ±0.000006 per le misure di Nd. Le medie dei rapporti isotopici misurati sugli *standards* NIST-SRM 987 (standard di Sr) e La Jolla (standard di Nd), nel periodo in cui sono state effettuate le determinazioni isotopiche, sono: 0.710225±0.000020 (2σ, N=72) e 0.511845±0.000010 (2σ, N=32), rispettivamente. La riproducibilità esterna 2σ è stata calcolata in accordo con quanto riportato in GOLDSTEIN *et alii* (2003). I rapporti isotopici dello Sr e del Nd misurati sono stati normalizzati ai valori raccomandati degli *standards* NIST SRM 987 (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 0.71025) e La Jolla (<sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.51185) rispettivamente.

### 2.3.4. - Analisi DST-La Sapienza

30-50 mg di polvere di campione sono stati trattati con una miscela di HF+HNO<sub>3</sub> ultrapuri in "Savillex Teflon vials" ad una temperatura di 70°C per 48 h, successivamente sono stati fatti evaporare e convertiti in forma di cloruro mediante HCl 6

N. La stessa procedura è stata ripetuta alla temperatura di 200°C per consentire la totale dissoluzione del campione. Lo Sr è stato separato dalla matrice usando 3 ml di resina a scambio ionico, tipo AG 50 W-X8 (in forma H<sup>+</sup>) della Bio-Rad Laboratories. Le misure dei rapporti isotopici dello Sr sono state effettuate all'Istituto di Geologia Ambientale e Geoingegneria del Consiglio Nazionale delle Ricerche (sezione Roma "Sapienza") in spettrometria di massa per solidi (TIMS) utilizzando lo strumento FINNIGAN MAT 262RPQ. Le misure sono state effettuate in modalità "statica"; la precisione interna (*within-run precision*) di una singola misura viene espressa come errore 2-standard. Durante il periodo di analisi, lo standard NBS987 ha dato un valore medio:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025 \pm 0.000011$  (errore  $2\sigma$  su 12 misure).

### 3. - RISULTATI

#### 3.1 - LITOLOGIA E COMPOSIZIONE INCLUSIONI VETROSE IN CPX

**FP5-3a** - Ceneri medio-grossolane ( $\varnothing$  max 1 mm) con pomici e scorie giallastre alterate ed abbondanti cristalli di clinopiroseno (verdi e neri) e sanidino. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopiroseni è prevalentemente tefrifonolitica con alcune misure al limite del campo delle fonoliti (Fig. 2 e Tab. 2).

**FP19** - Ceneri grossolane e lapilli fini ( $\varnothing$  max 4 mm) costituite da scorie ocracee fortemente alterate associate ad abbondanti cristalli di clinopiroseno, leucite e mica nera. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopiroseni è K-foiditica (Fig. 2 e Tab. 2).

**FP21** - Ceneri fini costituite da scorie arrossate fortemente alterate associate ad abbondanti cristalli di sanidino, rari clinopiroseni e litici vulcanici.

**FP51b** - Ceneri molto fini costituite prevalentemente da scorie ocracee fortemente alterate. Nella frazione più grossolana (250  $\mu\text{m}$ ) sono presenti cristalli di clinopiroseno e sanidino e granuli di carbonato detritico.

**FP78b** - Ceneri fini costituite da pomici giallastre alterate associate a cristalli di clinopiroseno, sanidino e mica.

**FP136** - Ceneri fini costituite da scorie giallastre alterate porfiriche associate a cristalli di sanidino e mica.

**FP228** - Ceneri medio-grossolane costituite prevalentemente da cristalli di pirosseno pleocroico e sanidini con rare scorie brunastre porfiriche molto alterate.

**FP252** - Ceneri fini costituite da scorie grigiastre alterate associate a cristalli di mica, clinopiroseno e sanidino.

**FP258** - Ceneri fini costituite da scorie alterate associate ad abbondanti cristalli di mica, clinopiroseno e sanidino.

**FP163** - Ceneri medio-fini costituite prevalentemente da cristalli di clinopiros-

seno e sanidino. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopiroseni è di una fonolite (Fig. 2) piuttosto evoluta caratterizzata da basso contenuto di MgO (0,4-0,3 %; Tab. 2).

**PB1\_36,90** - Ceneri fini costituite da abbondante matrice di scorie alterate grigio-giallastre associata a cristalli di clinopiroseno, sanidino e mica. La composizione delle inclusioni vetrose nei pirosseni è foiditica (Fig. 2).

**MN3-69** - Ceneri medio-fini costituite prevalentemente da scorie grigio-giallastre alterate che includono abbondanti micro-cristalli di leucite associate a cristalli sciolti di mica, clinopiroseno, sanidino. Le inclusioni vetrose nei pirosseni hanno una composizione foiditica (Fig. 2)

**CL218** - Ceneri fini, aggregate ed alterate, di colore grigio chiaro contenenti cristalli di dimensioni inferiori a 2 mm di biotite, clinopiroseni (neri e verdi) e sanidino con abito ben conservato. Sono presenti modiche quantità di clasti carbonatici probabilmente imputabili a rimescolamento con il soprastante orizzonte alluvionale in sede di campionamento.

**CP1-13,80** - Ceneri medio-grossolane costituite prevalentemente da cristalli sub-eudrali e trasparenti di sanidino e clinopiroseno scuro. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopiroseni è fonotefritica (Fig. 2 e Tab. 2).

**CP1-15,95** - Ceneri medio-grossolane costituite prevalentemente da cristalli di clinopiroseno scuro, sanidino e scorie grigiastre molto alterate. Sono presenti inoltre aggregati di ossidi ferro-magnesiaci di probabile origine pedogenetica. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopiroseni è tefrifonolitica (Fig. 2 e Tab. 2).

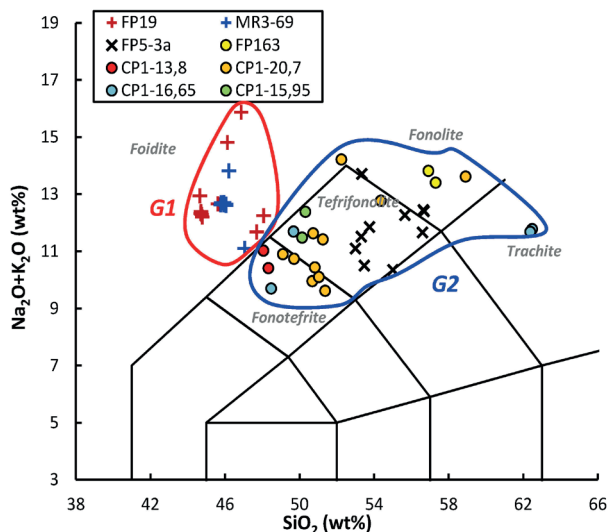


Fig. 2 - Classificazione TAS dei tefra analizzati (inclusioni vetrose in cpx) suddivisi in due gruppi composizionali: G1 e G2. Fig. 2 - Classificazione TAS dei tefra analizzati (inclusioni vetrose in cpx) suddivisi in due gruppi composizionali: G1 e G2.

**CP1-16.65** - Ceneri medio-grossolane costituite prevalentemente da cristalli di clinopirosseno, sanidino e mica nera. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopirosseni è molto eterogenea con termini variabili da fonotefrite-tefrifonolite a trachite (Fig. 2 e Tab. 2).

**CP1-20.70** - Ceneri medio-grossolane costituite prevalentemente da cristalli di clinopirosseno scuro e sanidino. La composizione delle inclusioni vetrose nei clinopirosseni è prevalentemente fonotefritica (c. 55%), ma con misure che cadono anche nei campi delle tefrifonoliti (27%) e delle fonoliti (18%) (Fig. 2 e Tab. 2).

**CP1-24.30** - Ceneri medio-fini costituite da scorie grigiastre poco vescicolate porfiriche associate a cristalli di leucite, mica e clinopirosseno.

**EC345** - Ceneri fini costituite in prevalenza da frammenti juvenili di colore dal grigio chiaro al grigio scuro, da cristalli di sanidino, da piccoli cristalli di leucite, da frammenti di feldspati, clinopirosseni e biotite. Le dimensioni dei frammenti

Tab. 2. *Composizione chimica in elementi maggiori e minori (dati analitici e normalizzati al 100% in peso) delle inclusioni vetrose nei pirosseni dei tefra esaminati.*

Tefra	FP19											CPI-16.65				
SiO <sub>2</sub>	44.78	44.71	44.75	44.65	44.70	45.62	46.87	47.70	48.07	46.13	44.72	49.68	48.48	62.48	62.38	
TiO <sub>2</sub>	1.07	0.96	1.03	1.04	0.95	0.87	0.81	0.87	0.91	0.80	0.95	0.77	0.97	0.40	0.38	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.04	15.99	15.98	16.08	15.96	15.92	17.78	13.43	13.60	17.85	16.08	18.12	16.80	16.79	16.85	
FeO	10.06	10.07	10.08	9.81	10.03	8.83	9.01	7.79	7.89	7.79	9.92	7.95	7.87	4.05	4.02	
MnO	0.30	0.20	0.17	0.27	0.26	0.29	0.24	0.19	0.13	0.22	0.21	0.15	0.17	0.16	0.22	
MgO	3.69	3.75	3.79	3.59	3.83	3.36	0.95	5.99	5.10	1.75	3.85	3.08	4.29	1.20	1.25	
CaO	11.21	11.19	11.22	10.95	11.28	11.79	8.06	11.81	11.53	9.72	11.18	7.68	10.91	3.01	3.06	
Na <sub>2</sub> O	2.97	3.04	2.98	3.16	2.98	3.23	4.21	1.98	2.43	3.77	2.96	2.61	2.54	2.62	2.55	
K <sub>2</sub> O	9.23	9.34	9.30	9.78	9.34	9.43	11.65	9.70	9.82	11.04	9.40	9.07	7.16	9.15	9.14	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.67	0.76	0.69	0.68	0.68	0.67	0.43	0.53	0.53	0.93	0.73	0.88	0.83	0.14	0.16	
F	0.35	0.14	0.37	0.27	0.40	0.30	0.20	0.28	0.33	0.39	0.25	0.43	0.41	0.14	0.14	
Cl	0.12	0.12	0.15	0.17	0.11	0.15	0.15	0.09	0.07	0.18	0.10	0.09	0.06	0.05	0.06	
SO <sub>3</sub>	0.89	0.89	0.91	0.95	0.92	0.92	0.73	0.72	0.66	0.99	0.85	0.90	0.79	0.06	0.13	
Tot.	96.59	96.29	96.61	96.47	96.64	97.11	97.61	96.63	95.04	97.16	96.57	97.51	96.83	98.18	98.32	

Tefra	FP5-3a														FP163		CPI-15,95	
SiO <sub>2</sub>	53.75	56.64	52.99	53.31	55.64	53.33	56.68	56.59	55.00	53.47	56.92	57.30	50.32	50.14				
TiO <sub>2</sub>	0.61	0.26	0.70	0.64	0.32	0.48	0.33	0.26	0.47	0.63	0.37	0.37	0.73	0.69				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.95	21.73	19.67	20.19	21.70	20.94	21.07	21.32	21.78	19.99	19.17	19.34	20.04	18.93				
FeO	5.63	2.85	6.40	5.31	3.37	2.47	3.15	3.25	4.07	6.02	4.31	4.19	6.34	6.31				
MnO	0.18	0.09	0.21	0.17	0.21	0.09	0.10	0.09	0.16	0.20	0.33	0.31	0.17	0.09				
MgO	1.58	0.36	2.65	1.99	0.48	1.06	0.53	0.53	0.71	1.69	0.39	0.32	2.16	3.29				
CaO	6.02	5.43	5.89	6.49	5.49	6.06	5.37	5.95	6.86	7.04	4.70	4.73	6.90	8.33				
Na <sub>2</sub> O	3.19	2.76	2.90	3.13	2.69	2.53	3.77	3.12	2.47	2.99	5.06	4.53	2.13	2.01				
K <sub>2</sub> O	8.66	9.69	8.20	8.38	9.57	11.18	8.63	8.54	7.88	7.51	8.75	8.87	10.25	9.47				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.43	0.19	0.40	0.38	0.53	1.86	0.38	0.35	0.60	0.47	0.02	0.04	0.96	0.75				
F	0.28	0.24	0.40	0.25	0.12	0.45	0.22	0.09	0.31	0.33	0.89	0.72	0.23	0.25				
Cl	0.20	0.18	0.21	0.14	0.19	0.00	0.17	0.27	0.27	0.21	0.16	0.17	0.07	0.03				
SO <sub>3</sub>	1.03	0.45	0.80	0.58	0.42	0.75	0.71	0.53	0.62	1.08	0.32	0.30	0.73	0.69				
Tot.	95.92	94.91	94.53	96.85	95.91	93.70	95.78	92.97	94.05	95.46	96.95	96.31	96.36	96.47				

Tefra	CPI-20,7											CPI-13,8			
SiO <sub>2</sub>	50.83	50.73	49.71	58.91	51.38	50.69	49.10	54.36	52.25	51.26	51.04	48.34	48.07		
TiO <sub>2</sub>	0.94	0.96	0.74	0.67	0.59	0.80	1.10	0.45	0.96	0.69	0.73	1.12	1.31		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.86	17.63	18.56	18.26	18.47	18.27	19.58	18.73	18.97	17.77	17.41	17.52			
FeO	8.53	8.94	6.55	3.73	6.50	6.86	8.49	4.62	7.81	6.90	6.74	9.14	8.69		
MnO	0.23	0.26	0.06	0.15	0.18	0.15	0.16	0.10	0.18	0.15	0.13	0.13	0.25		
MgO	2.61	2.99	3.10	0.71	1.05	1.19	4.30	2.23	1.83	2.13	3.25	3.75	3.61		
CaO	8.01	6.30	10.09	3.95	11.66	11.51	7.13	5.50	3.46	8.22	9.93	8.84	8.54		
Na <sub>2</sub> O	1.88	2.12	2.49	4.05	2.25	2.37	1.91	2.80	2.59	2.46	2.15	2.16	2.22		
K <sub>2</sub> O	8.55	9.51	8.24	9.56	7.37	7.58	8.98	9.97	11.62	8.96	7.95	8.25	8.80		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56	0.56	0.46	0.00	0.57	0.57	0.54	0.40	0.55	0.28	0.32	0.86	1.00		
F	0.35	0.18	0.31	0.30	0.16	0.46	0.37	0.26	0.53	0.41	0.24	0.35	0.37		
Cl	0.08	0.05	0.09	0.09	0.07	0.07	0.05	0.08	0.06	0.04	0.06	0.07	0.08		
SO <sub>3</sub>	1.05	1.11	0.98	0.29	0.69	0.75	0.55	0.70	0.89	0.74	0.53	0.81	0.90		
Tot.	97.31	94.49	97.51	96.65	96.75	96.06	96.18	98.51	96.84	97.27	98.40	97.09	97.50		

cristallini sono generalmente inferiori al mm. Sono presenti litici di dimensioni plurimillimetriche.

**FP4** - Ceneri medio-grossolane costituite in prevalenza da cristalli di sanidino, frammenti juvenili di colore grigio chiaro o marroncino, clinopirosseno, frequenti litici, magnetite, leuciti e rara biotite. Cristalli di dimensioni generalmente comprese fra 1 e 0,25 mm.

**FP16-c2** - Ceneri medio-grossolane costituite in prevalenza da cristalli di clinopirosseno, sanidino e frammenti juvenili di colore dal grigio chiaro al grigio scuro e da frequenti litici, magnetite, da piccole leuciti e rara biotite. Cristalli di dimensioni generalmente inferiori al mm.

### 3.2. - DATAZIONI $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

#### 3.2.1. - Sintesi

La sintesi dei risultati complessivi delle analisi  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  è riportata in Tab. 3, mentre qui di seguito sono illustrati in dettaglio i risultati relativi a ciascun laboratorio.

Tab. 3. *Età  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ottenute dai tefra intercalati nei depositi continentali nel F. 348 Antrodoto. I dati relativi ai campioni problematici sono in corsivo.*

ID CAMPIONE	LABORATORIO	LOCALITÀ	MONITOR DI FLUSSO	ETÀ ( $\text{ka} \pm 2\sigma$ )
FP4	Milano Bicocca	Terzone (Leonessa, RI)	FCs 28.172 Ma	592 $\pm$ 44
FP16c2	Milano Bicocca	Sala (Leonessa, RI)	FCs 28.172 Ma	551 $\pm$ 4
EC345	Milano Bicocca	Vallimpuni (Leonessa, RI)	FCs 28.172 Ma	535 $\pm$ 1
FP21	CNR Pisa	San Vittorino (AQ)	TCR 28.34 Ma	345.9 $\pm$ 4.6
PB1-36.9	CNR Pisa	Scentella (Pizzoli, AQ)	TCR 28.34 Ma	609.9 $\pm$ 19.0
FP51b	CNR Pisa	Campo sportivo (Barete, AQ)	TCR 28.34 Ma	ca 600-800
EC218	CNR Pisa	M.na delle Grotte (Antrodoto, RI)	TCR 28.34 Ma	597 $\pm$ 53
FP78b	CNR Pisa	Cimitero S. Paolo (Pizzoli, AQ)	TCR 28.34 Ma	156.2 $\pm$ 8.0
FP258	CNR Pisa	Scentella (Pizzoli, AQ)	TCR 28.34 Ma	683 $\pm$ 38
MR3-69	CNR Pisa	Piedicolle (Montereale, AQ)	TCR 28.34 Ma	523.4 $\pm$ 5.4
FP228	CNR Pisa	Ara del Colle (Barete, AQ)	TCR 28.34 Ma	347.7 $\pm$ 3.8
CP1	LSCE-IPSL	Cascina (Scoppito, AQ)	ACs 1.1891 Ma	604.9 $\pm$ 3.4
FP5-3a	LSCE-IPSL	Colle (Pizzoli, AQ)	ACs 1.1891 Ma	316.9 $\pm$ 3.6

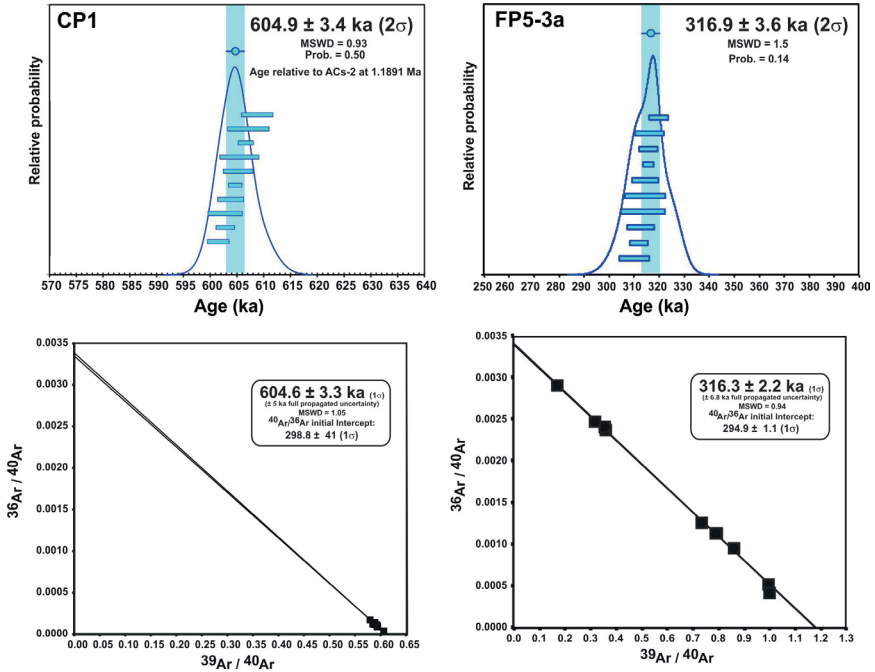


Fig. 3 - Spettri di probabilità delle età, con relative popolazioni delle età e isocrone inverse, dei singoli cristalli di sanidino dei tefra CP1-24.30 e FP5-3a.

### 3.2.2. - LSCE

Entrambi i campioni analizzati, CP1-24.30 e FP5-3a, hanno restituito popolazioni di cristalli con età omogenee distribuite secondo semplici spettri di probabilità che individuano età medie di  $604.9 \pm 3.4 \text{ ka}$  ( $2\sigma$ ) e  $316.9 \pm 3.6 \text{ ka}$  ( $2\sigma$ ) (Fig. 3).

### 3.1.2. - IGG

**MR3-69** - Undici analisi di questo campione sono state eseguite su cristallo singolo, due su popolazioni di 3 e 4 cristalli (Tav. 1). I dati  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  definiscono una popolazione sostanzialmente omogenea per quanto riguarda l'età, una sola misura è esclusa su base statistica (Fig. 4). Dodici misure su tredici definiscono un'età (media pesata) di  $523.4 \pm 3.3/5.4 \text{ ka}$  ( $2\sigma$  analitico/J), MSWD=1, con rese in  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  superiori al 94%. I dati sulle piccole popolazioni di cristalli sono uguali nell'errore ai dati su cristallo singolo. L'età d'isocrona è di  $521.0 \pm 2.8$  (5.1) ka,

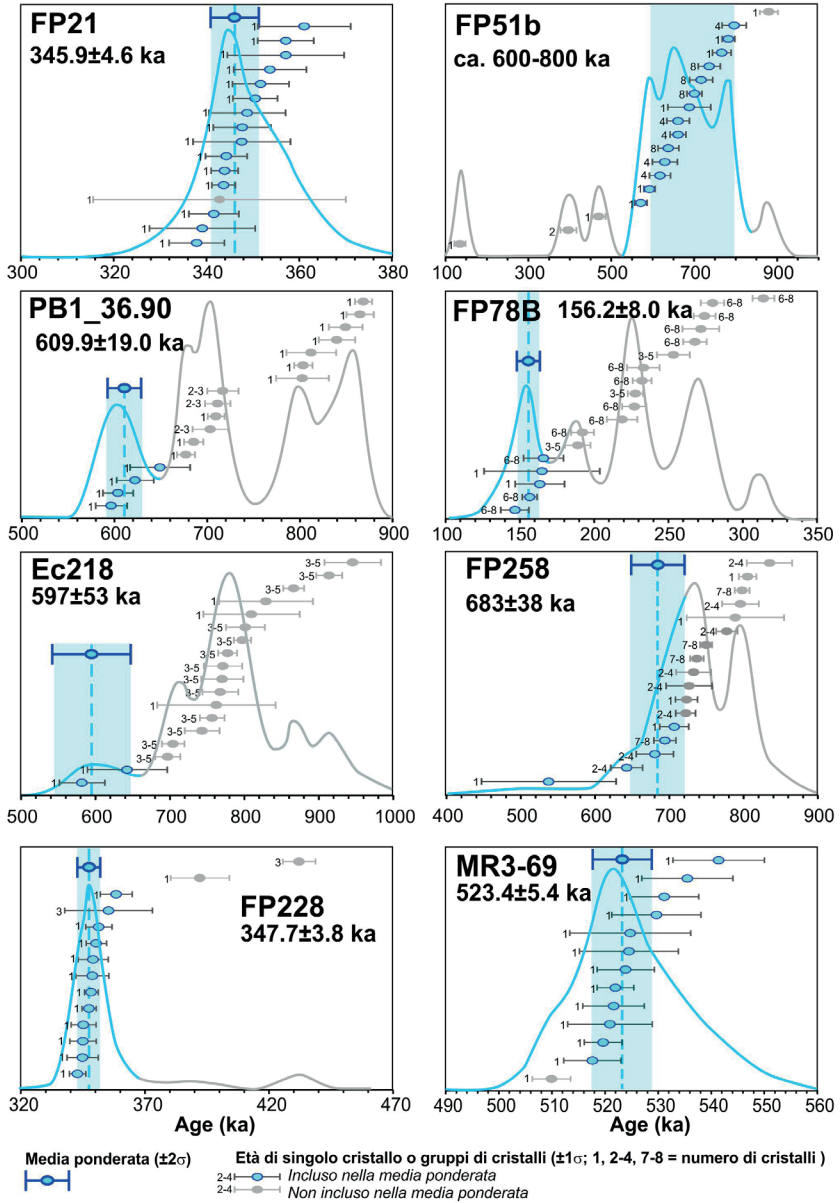


Fig. 4 - Spettri di probabilità delle età dei singoli cristalli o gruppi di cristalli estratti dai tefra FP21, FP51b, PB1\_36.90, FP78B, CL218, FP258, FP228, MR3-69.



MSWD=0.88, con un rapporto iniziale  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  di  $386.6 \pm 80$ , mal definito per la scarsa dispersione dei punti analisi, tutti spostati verso l'asse  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Il rapporto K/Ca di questo campione presenta variazioni notevoli, da 31 a 72, apparentemente non collegate alle età delle rispettive misure (Tav. 1). L'età proposta per questo campione è  $523.4 \pm 5.4$  ka.

**FP-228** - Dodici analisi di questo campione sono su cristallo singolo, due su una popolazione di 3 cristalli (Tav. 1). Le rese in  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  sono molto variabili, dal 17% al 97%; le misure con le rese basse sono conseguentemente affette da elevati errori analitici. Nella Fig. 4 si può osservare il diagramma di probabilità dell'intera serie di analisi, dove sono distinguibili le due analisi con età più vecchie che sono state escluse dal calcolo dell'età, una delle due riguarda la misura su una popolazione di 3 cristalli. Dodici misure su quattordici definiscono un'età (media pesata) di  $347.7 \pm 2.6$  (3.8) ka, MSWD=0.62. È stato eseguito anche il calcolo dell'età dei punti con resa  $>70\%$  ( $n=6$ ), ottenendo un risultato,  $347.1 \pm 2.9$  ka, MSWD=0.54, uguale al dato di età su una selezione più estesa di analisi. L'età di isocrona è di  $347.0 \pm 1.6$  (3.3) ka, MSWD=0.63 con un rapporto iniziale  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  di  $297.4 \pm 2.5$ , atmosferico nell'errore. In questo campione il rapporto K/Ca varia da 23 a 46, e non si osservano rapporti con le età delle relative misure (Tav. 1). L'età proposta per questo campione è  $347.7 \pm 3.8$  ka.

**FP21** - Questo campione ha cristalli di sanidino idiomorfi e piuttosto grandi, quindi le sedici analisi effettuate sono tutte su cristallo singolo. La popolazione è sostanzialmente omogenea per età (Fig. 4), mentre il rapporto K/Ca ha una discreta dispersione ( $24 \div 49$ ) (Tav. 1). Una sola misura ha una resa di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  molto bassa (19%), le rese sono  $>70\%$  (15/16),  $>80\%$  (12/16), del 90% (8/16) (Tav. 1): la media pesata calcolata su tutte le misure non differisce da quella calcolata operando una selezione delle misure in base alla resa. La stima migliore dell'età di questo campione è la media pesata di 15 misure su sedici (resa di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} >70\%$ ),  $345.9 \pm 2.6$  (4.6) ka, MSWD=0.98 (Fig. 4). Gli stessi punti analisi danno un'età d'isocrona di  $343.0 \pm 2.1$  (4) ka, MSWD=0.70, con un rapporto  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  iniziale leggermente radiogenico ( $328 \pm 16$ ) (Tav. 1).

**PB1\_36.90b** - Questo campione ha cristalli di sanidino di dimensioni variabili. La maggior parte delle misure è stata fatta su cristallo singolo ( $n=14$ ), ma tre misure sono su gruppi di 2-3 cristalli piccoli per verificare l'esistenza di eventuali differenze di età legate alle dimensioni dei sanidini. Il diagramma di probabilità mostra un'ampia dispersione dei dati (Fig. 4), con le misure su cristallo singolo comprese tra 597 e 869 ka e quelle su popolazioni tra 703-717 ka (Fig. 4). Il ristretto intervallo di variazione delle misure su popolazioni di cristalli piccoli è probabilmente casuale, poiché si colloca in posizione intermedia relativamente all'intervallo di variazione dei dati ottenuti. Il rapporto K/Ca presenta una discreta variabilità, in parte prodotta dall'incertezza sul debole segnale strumentale dell'isotopo  $^{37}\text{Ar}$  prodotto dal Ca: i valori più alti hanno errori associati elevati

e tali da sovrapporsi ai rapporti K/Ca più bassi (Tav. 1). Le rese di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  sono superiori al 70%, ad eccezione di una misura, e non mostrano relazioni con le età apparenti misurate (Tav. 1). Questo campione ha più popolazioni di sanidini, rendendo problematica la sua datazione. Tuttavia, le quattro misure più giovani hanno una media pesata di  $609.9 \pm 19.0$  ka,  $\text{MSWD} = 0.87$  (Fig. 4). Considerando la natura primaria dell'orizzonte vulcanico campionato, questo valore può essere considerato la migliore stima dell'età del campione.

**FP51b** - Otto misure su cristallo singolo e 10 su popolazioni di 2-8 cristalli sono state eseguite su questo campione, ottenendo un'ampia dispersione dei punti analisi (Fig. 4). Le misure su cristallo singolo variano tra 135 e 880 ka mentre quelle su popolazione variano tra 397 e 797 ka (Fig. 4). Una sola misura ha una resa di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  bassa (35%), le altre hanno rese  $>70\%$  (17/18),  $>80\%$  (16/18),  $>90\%$  (13/18); non ci sono rapporti tra rese ed età apparenti o tra queste ultime e i rapporti K/Ca (Tav. 1). Le misure su cristallo singolo coprono un intervallo temporale più ampio dei dati su popolazione, che rappresentano chiaramente un valore mediato su più componenti. Questo campione ha più popolazioni di sanidini e non identifica un'età; tuttavia i vincoli stratigrafici (vedi note illustrative §VII 2.1.) portano ad escludere i dati più giovani (contaminazione del campione?). La maggior parte dei cristalli (14/18) ha un'età compresa tra c. 600 e 800 ka; sempre in base a considerazioni stratigrafiche, la messa in posto di questo tefra viene collocata all'interno di questo intervallo cronologico, nella sua parte più giovane (Fig. 4).

**CL218** - Su questo campione sono state eseguite 18 misure, 5 su cristallo singolo e 13 su popolazioni di 3-5 cristalli, caratterizzate da un'ampia dispersione dei dati (Fig. 4). Le misure su cristallo singolo, che variano tra 582 e 829 ka, hanno errori elevati dovuti alle piccole dimensioni dei cristalli e al conseguente debole segnale strumentale (Fig. 4). Le misure su popolazione variano tra 697 e 946 ka, evidenziando che è probabilmente presente una componente con età maggiore dell'età più vecchia registrata su cristallo singolo (Fig. 4). Tutte le misure hanno rese di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} >80\%$ , e 16 su 18  $>90\%$  (Tav.1). Anche questo campione presenta più popolazioni di sanidini (Fig. 4). La media pesata dei due cristalli più giovani,  $597 \pm 53$  ka (Fig. 4), è la stima migliore per l'età di questo campione, il resto della popolazione è composto da cristalli detritici e/o xenocristalli.

**FP78b** - Le diciotto misure eseguite su questo campione, di cui 2 su cristallo singolo e 16 su popolazioni di 3-8 cristalli, sono caratterizzate da una discreta dispersione (Fig. 4). Le due misure su cristallo singolo sono intorno a 160 ka, con errori elevati dovuti al debole segnale strumentale, mentre le misure su popolazione variano tra 147 e 314 ka (Fig. 4). La coincidenza fra i dati su cristallo singolo e i dati più giovani su popolazione fanno ritenere che i primi siano una buona stima del limite inferiore di età delle popolazioni presenti e, quindi, del campione. Tutte le misure hanno una resa di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}} >50\%$ , e 15/18  $>80\%$  (Tav. 1). La popolazione di sanidini non è univoca, come evidenziato in Fig. 4, tuttavia

le cinque misure più giovani, che comprendono anche le due misure su cristallo singolo, hanno una media pesata di  $156.2 \pm 8$  ka,  $MSWD=0.44$ , che rappresenta, in considerazione dell'origine primaria dell'orizzonte analizzato, una buona stima dell'età di questo campione.

**FP258 (8.15-8.20)** - Diciassette misure sono state eseguite su questo campione, di cui 5 su cristallo singolo e le rimanenti su popolazioni di 2-8 cristalli, (Fig. 4). Le misure su cristallo singolo variano tra 538 ka e 805 ka, mentre quelle su popolazione variano tra 643 ka e 835 ka (Fig. 4). Tre misure hanno rese di  $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$  intorno a 68-71%, tutte le altre superano l'85% (Tav. 1). Le due misure su cristallo singolo di circa 700 ka hanno rapporti K/Ca piuttosto bassi, tra 9 e 13, rispetto al resto delle analisi (Tav. 1), in un caso spiegabili con la presenza di inclusioni nel cristallo. La distribuzione probabilistica dell'età dei cristalli identifica più popolazioni, con i cinque cristalli più giovani che danno una media pesata di  $683 \pm 38$  ka,  $MSWD=2$  (Fig. 4).

### 3.2.3. - *Datazioni DISAT Milano Bicocca*

**FP4 e FP16c2** - I campioni FP4 e FP16c2 hanno fornito età simili.

Il rapporto Cl/K del campione FP16c2 è zero entro l'errore di misura, il che dimostra che si tratta di feldspato non alterato. La presenza di una fase con un alto rapporto Ca/K (probabilmente anortite) nei primi due steps significa che l'isocrona va limitata agli steps del solo sanidino (steps 3-6), e dà un'intercetta atmosferica entro l'errore ed un'età di  $546 \pm 18$  ka (Fig. 5). Pertanto è legittimo usare l'età di plateau,  $551 \pm 4$  ka, che risulta da uno spettro di età internamente concordante. FP4 invece mostra un'isocrona molto sfavorevole (in quanto il sanidino mostra un alto contenuto di  $^{36}\text{Ar}$ , per cui i punti si raggruppano tutti vicino all'asse delle ordinate, e di conseguenza l'estrapolazione che permette il calcolo dell'età è affetta da un alto errore che fornisce un'età di  $592 \pm 44$  ka (Fig. 5). I due sanidini FP4 e FP16c2 hanno la stessa composizione limitatamente ai 3 elementi di cui gli isotopi dell'Ar danno le concentrazioni: K, Ca e Cl. Entrambi contengono molto poco Cl ( $2 \pm 2$  ppm), ma questo per un sanidino inalterato è doveroso. Le concentrazioni assolute coincidono per FP16c2 ed FP4 ( $K = 8.4 \pm 0.3$  %, ossia  $K_{2O} = 10$  %;  $Ca = 0.25$  %). Naturalmente questo dato andrebbe verificato con analisi alla microsonda, dato che il calcolo delle concentrazioni assolute dipende dalla pesata, che per pesi di pochi mg può arrivare a qualche punto percentuale. Quello che non dipende dagli errori di pesata invece è il rapporto Ca/K, che in ambedue i campioni vale  $0.030 \pm 0.001$ . Ciò non prova, ma suggerisce che i due sanidini siano geneticamente affini. In ogni caso, nonostante la bassa precisione del campione FP4, le due età si sovrappongono a livello di 2 sigma, per cui le successioni che contenevano gli orizzonti datati potrebbero essere correlabili cronologicamente.

**EC345** - Il campione EC345 ha fornito un'età meno o per niente affetta da discordanza interna (Fig. 5). Esso presumibilmente contiene una piccola quantità di plagioclasio xenocristico, dato che età eccessivamente alte correlano con un rapporto Ca/K eccessivamente alto. L'isocrona degli steps 1-4 (ossia degli steps meno contaminati da plagioclasio) fornisce un'età di  $531 \pm 2$  ka, con intercetta di composizione isotopica leggermente maggiore di quella atmosferica. Lo spettro di età, dominato dal primo step ( $532 \pm 1$  ka), permette di calcolare anche una media pesata dei primi quattro steps ( $535 \pm 1$  ka). Quindi la stima dell'età è comunque compresa tra  $531 \pm 2$  ka (isocrona) e  $535 \pm 1$  ka (media pesata).

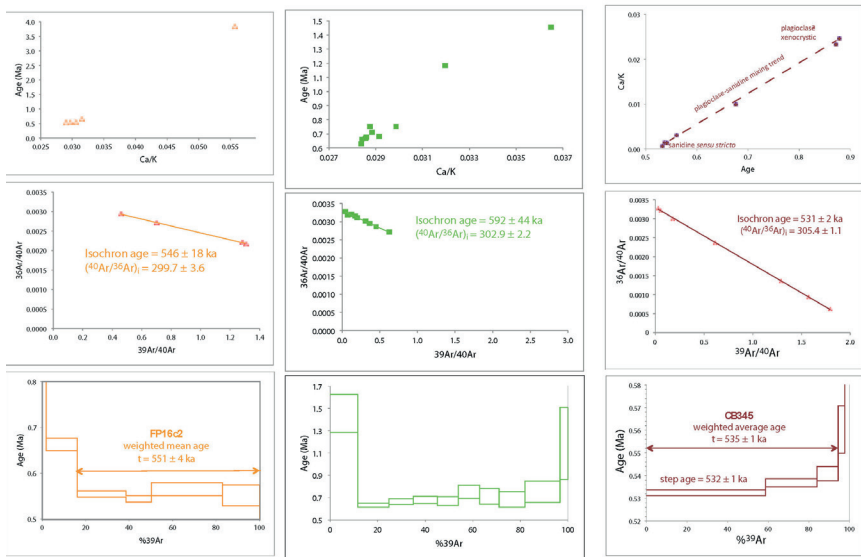


Fig. 5 - Risultati  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  per i tefra FP4, FP16c2, e EC345. I pannelli in alto sono i diagrammi di correlazione a denominatore comune età contro Ca/K, che selezionano il sanidino da contaminanti eterochimici. I pannelli di mezzo sono le isocrone calcolate solo sugli steps del sanidino sensu stricto. Le incertezze su età e composizione isotopica dell'Ar iniziale sono indicate a livello di  $2\sigma$ . In basso sono riportati gli spettri di età; le incertezze sui singoli steps sono disegnate a livello di  $1\sigma$ , mentre il testo nella figura dà le età medie con incertezza  $2\sigma$ .

### 3.3. - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

I risultati delle misure del rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  eseguite su singoli cristalli, mediante LA-ICP-MS, e su cristalli aggregati, mediante TIMS, dei pirosseni estratti dai 9 campioni sono riportati in Tab. 4. I valori campiti in giallo in Tab. 4 indicano

Tab. 4. Risultati delle analisi  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  eseguite su singoli cristalli (laser ablation) e su campioni bulk (Analisi bulk) dei pirosseni estratti dai campioni di tefra. Le campiture in verde e in giallo indicano rispettivamente misure ottenute con un segnale buono o debole.

LA-ICP-MS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (laser spot 150 $\mu\text{m}$ )							
FP19C		FP19		FP252		FP51b	
0,710570		0,710682		0,711137		0,712467	
0,710585		0,710625		0,709894		0,711885	
0,710492		0,710642		0,709622		0,711369	
0,710564		0,710582		0,710111		0,711738	
0,710795		0,710411		0,710388		0,711231	
0,711008		0,710561		n.a.		0,711495	
0,710615		0,710573		n.a.		0,711445	
0,710730		0,710654		n.a.		0,711556	
0,710440		0,710677		n.a.		0,711556	
0,710985		0,710690		n.a.		0,711395	
Media	s.d.	Media	s.d.	Media	s.d.	Media	s.d.
0,710678	0,000197	0,710610	0,000084	0,710230	0,000580	0,711614	0,000353

LA-ICP-MS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (laser spot 150 $\mu\text{m}$ )				LA-ICP-MS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (laser spot 100 $\mu\text{m}$ )			
MR3-69		FP258		MR3-69		FP258	
0,711143		0,710709		n.a.		n.a.	
0,711336				n.a.		0,710683	
n.a.		0,711970		0,710609		n.a.	
n.a.		0,711297		0,710637		n.a.	
0,710969		n.a.		n.a.		0,710961	
0,711238		0,711397		n.a.		n.a.	
n.a.		0,711480		0,710629		n.a.	
0,711888		0,711412		n.a.		n.a.	
0,710942		n.a.		n.a.		n.a.	
0,711186		n.a.		n.a.		0,711229	
Media	s.d.	Media	s.d.	Media	s.d.	Media	s.d.
0,711243	0,000317	0,711378	0,000404	0,710625	0,000014	0,710958	0,000273

Laser ablation $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (laser spot 150 $\mu\text{m}$ )							
FP228		FP53a		FP21		FP136	
0,709198		0,706610		0,707564		0,711693	
0,705977		0,708181		0,706276		0,713343	
0,706525		0,709940		0,707336		0,711642	
0,707677		0,707825		0,707455		n.a.	
0,705900		0,709346		0,709101		n.a.	
0,707162		0,707198		0,708746		0,713129	
0,707016		n.a.		0,707527		0,712104	
0,708488		0,707971		0,708607		0,712148	
0,707597		0,706518		0,710681		0,712255	
0,709620		0,710208		0,708103		n.a.	
Media	s.d.	Media	s.d.	Media	s.d.	Media	s.d.
0,707516	0,001272	0,708200	0,001366	0,708140	0,001214	0,712422	0,000601

Analisi TIMS					
Campione	Materiale	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	s.d.	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	s.d.
FP19C	cpx	0,710663	0,000009		
FP228	cpx	0,710369	0,000005		
MR3-69	cpx	0,710332	0,000006	0,512111	0,000006
	feld	0,709322	0,000006		
FP21	cpx scuro	0,709750	0,000006	0,512109	0,000006
	cpx chiaro	0,708930	0,000006		
	feld	0,710644	0,000006		
	vetro	0,713634	0,000006		
FP5-3a	cpx scuro	0,710332	0,000006		
	cpx chiaro	0,709322	0,000006	0,512140	0,000006
FP 78	cpx	0,709491	0,000006		

misure ottenute con un segnale relativamente basso, e quindi da considerarsi poco significativi. Le deviazioni standard di queste misure risultano infatti significativamente più ampie di quelle ottenute con segnali più sostenuti (campitura verde in Tab. 4), indicando quindi una notevole dispersione dei dati, verosimilmente imputabile ad un problema analitico dovuto alla bassa concentrazione iniziale di Sr in questi campioni, piuttosto che ad una reale variabilità del rapporto  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . La conferma della scarsa rappresentatività di queste misure è fornita dal campione FP228 per il quale si dispone anche dell'analisi eseguita su un campione bulk di pirosseni. Quest'ultima ha infatti fornito un valore di  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pari a  $\sim 0,710369$  contro un valore medio di  $\sim 0,707516$  ottenuto con la *laser ablation* (Tab. 4). Il campione FP136 mostra, tuttavia, una deviazione standard molto più bassa degli altri campioni misurati con un basso segnale e quindi questo dato isotopico si può ritenere abbastanza significativo.

I valori ottenuti con segnale più alto (campiture in verde in Tab. 4) si possono ritenere complessivamente affidabili. Nel caso particolare del campione FP19c, la media delle misure di  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ottenute con la *laser ablation* risulta infatti statisticamente indistinguibile dal valore ottenuto sul campione *bulk* mediante TIMS (Tab. 4). Tuttavia, ai fini di questo studio, verranno considerati solo i valori ottenuti con un diametro del fascio del laser di 150  $\mu\text{m}$ , essendo i corrispondenti ottenuti con lo spot 100  $\mu\text{m}$  complessivamente più bassi dei primi (Tab. 4).

#### 4. - DISCUSSIONE

Tutti i tefra analizzati hanno una affinità potassica o ultrapotassica con composizioni tipiche del vulcanismo della Provincia Romana (Vulsini, Vico, Monti Sabatini, Colli Albani), degli Ernici - Roccamonfina e del Monte Vulture (PECCERILLO, 2005; 2017; Fig. 2). In particolare, in base alla composizione delle inclusioni vetrose nei clinopirosseni, è possibile suddividere i tefra analizzati in due principali gruppi (G1 e G2) geneticamente relativamente omogenei: il primo coincide difatti con il campo TAS delle K-foiditi mentre il secondo include tutti i campi compresi tra le fono-tefriti e le fonoliti-trachiti (Fig. 2).

**G1 Foidite** - Sebbene comprenda solo due degli otto tefra per i quali è stato possibile ottenere dati delle composizioni delle inclusioni vetrose in clinopirosseni (FP19 e MR3-69; Tab. 2), tra i due gruppi, il G1 delle foiditi è sicuramente il più rilevante per gli scopi tefrocronologici del presente studio. Nell'ambito del vulcanismo Quaternario italiano, le rocce piroclastiche a composizione foiditica sono infatti piuttosto rare, essendo documentate in pochi distretti vulcanici (es., PECCERILLO, 2005; 2017). Tra questi, il distretto vulcanico dei Colli Albani è senz'altro la principale sorgente vulcanica di foiditi, con prodotti esplosivi a composizione K-foiditica compresi tra c. 600 ka e 36 ka (e.g., MARRA *et alii*, 2009) rintracciati

in aree medio-distali e ultradistali (es., GIACCIO *et alii*, 2013, 2014; PETROSINO *et alii*, 2014; LEICHER *et alii*, 2019; MONACO *et alii*, 2021). Di conseguenza, i Colli Albani sono da considerare come la fonte più probabile dei livelli FP19 e MR3-69.

Nel contesto del vulcanismo del Pleistocene Medio italiano, il distretto vulcanico dei Colli Albani è tra i più studiati e ben caratterizzati in termini di geocronologia, composizione dei prodotti eruttati e composizioni degli isotopi dello Sr e Nd, rendendo i suoi tefra tra i più diagnostici nel Mediterraneo centrale (GIACCIO *et alii*, 2013).

**FP19/FP19c - Pozzolane Rosse 457±4 ka** - Nell'ambito della successione di prodotti della storia eruttiva esplosiva dei Colli Albani, sinteticamente illustrata in Figura 7, il tefra FP19 mostra molti dei caratteri tessiturali distintivi del tefra delle Pozzolane Rosse (PR), come ad esempio la presenza di grandi cristalli di pirosseno associato a leucite e mica scura (GIACCIO *et alii*, 2013). Le PR costituiscono i prodotti della più grande eruzione dei Colli Albani (FREDA *et alii*, 2011) datata a 457±4 ka, nonché un importante e tra i più diffusi *marker* tefrostratigrafici del Pleistocene Medio dell'Appennino Centrale e del Mediterraneo centrale (GIACCIO *et alii*, 2013; LEICHER *et alii*, 2021), rinvenuto anche in aree molto prossime a quella di studio (GIACCIO *et alii*, 2012).

Sebbene per il tefra delle PR siano disponibili abbondanti dati chimici, questi si riferiscono a composizioni del vetro interstiziale (GIACCIO *et alii*, 2013) che non possono essere direttamente comparate a quelle delle inclusioni vetrose nei clinopiroseni, essendo queste ultime rispettivamente arricchite di elementi incompatibili (es. alcali) e impoverite di elementi compatibili (es. Mg, Ca, Fe) al reticolo cristallino del clinopirosseno.

Al fine di ottenere comparazioni significative, le composizioni delle inclusioni vetrose nei pirosseni del tefra FP19 sono state confrontate con quelle della stessa natura del tefra delle PR (VILLA *et alii*, 2016), provenienti da successioni fluvio-lacustri affioranti a Paganica e Sulmona, quest'ultimo datato a 457±2 ka (GIACCIO *et alii*, 2013), cioè la stessa età delle PR prossimali (457±4 ka; MARRA *et alii*, 2009; MARRA *et alii*, 2011). Tale confronto (Fig. 6) mostra una buona corrispondenza che conferma l'attribuzione del tefra FP19 alle PR.

L'attribuzione del tefra FP19 e del suo omologo FP19c alle Pozzolane Rosse è ulteriormente corroborata dalla composizione del  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Infatti i rapporti isotopici dello Sr dei clinopiroseni dei prodotti dei Colli Albani mostrano una singolare variabilità temporale, con valori che decrescono regolarmente nel tempo da c. 0,712, per i prodotti più antichi di circa 600 ka, a c. 0,709, per le unità più recenti di 70-36 ka (GAETA *et alii*, 2006; GIACCIO *et alii*, 2013). Il valore dello  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ottenuto per questo campione FP19 (c. 0,71061), e del suo omologo FP19c (c. 0,71068, con *laser ablation* su singolo cristallo e 0,71067, con analisi mediante TIMS; Tab. 4), cade precisamente nel *range* di variazione della composizione

isotopica dello Sr delle Pozzolane Rosse (0,7106-0,7107) e quindi fornisce un ulteriore dato a supporto della correlazione proposta (Fig. 7).

**MR3-69 - Tufo Acque Albule/Tufo del Palatino  $527 \pm 2$  ka/ $530 \pm 2$  ka** - Per il secondo livello foiditico del gruppo G1, MR3-69, la datazione a  $523.4 \pm 5.4$  ka (Fig. 4) è compatibile con quelle di due grandi eruzioni dei Colli Albani, del Tufo di

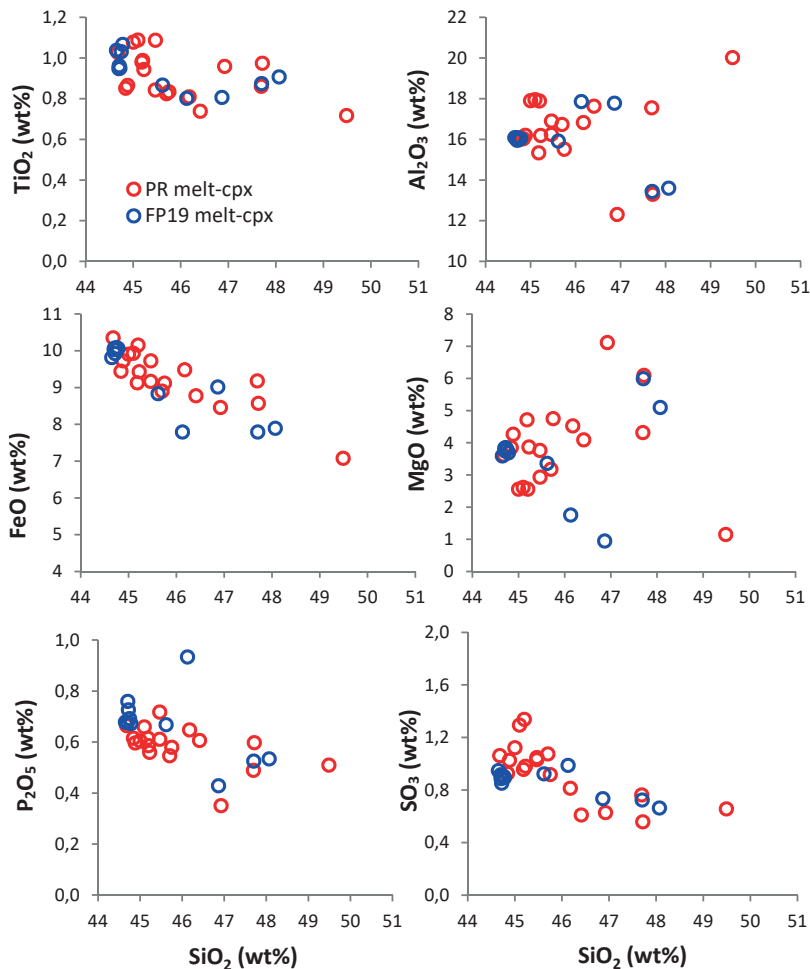


Fig. 6 - Diagrammi di Harker per le inclusioni vetrose nei pirosseni del tefra FP19 e delle Pozzolane Rosse (PR; VILLA et alii, 2016) mostranti una sostanziale corrispondenza tra i due tefra.



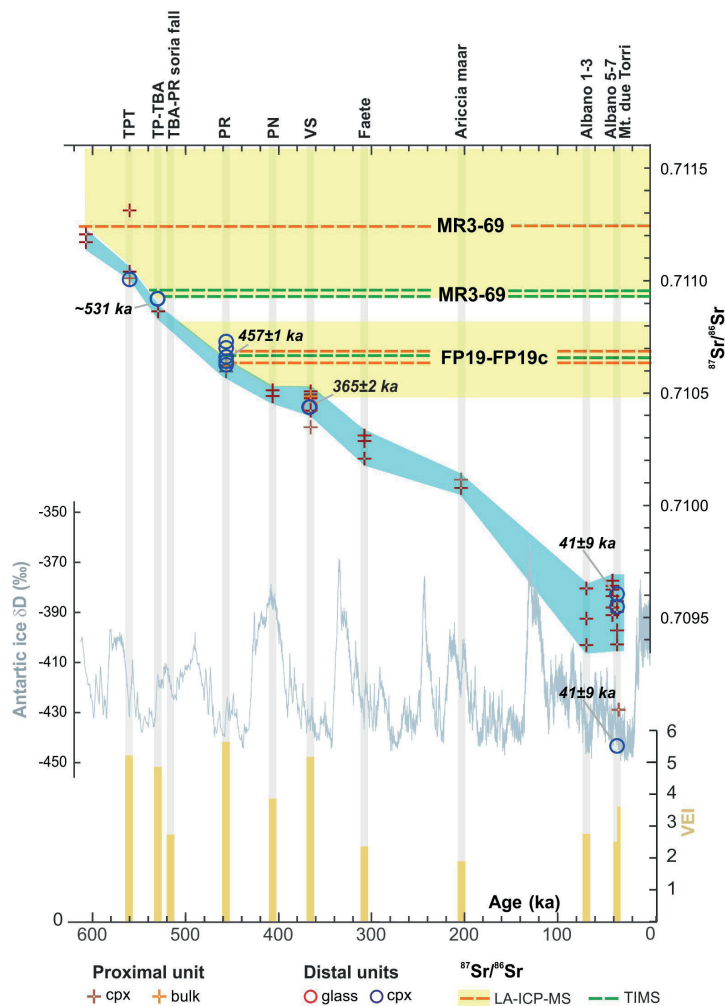


Fig. 7 - Valori medi (linee orizzontali tratteggiate in arancio) e deviazioni standard (bande orizzontali in giallo) dei rapporti isotopici dello  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinato sui pirosseni dei campioni FP19, FP19c e MR3-69 proiettati nel diagramma  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs. tempo del vulcanismo dei Colli Albani (modificato da GIACCIO et alii, 2013a). I valori relativi ai campioni FP19 e FP19c cadono nel range di composizione isotopica dell'unità delle Pozzolane Rosse alla quale il campione FP19 era già stato correlato in base alla composizione in elementi maggiori delle inclusioni vetrose nei pirosseni. La composizione isotopica del MR3-69 eseguita mediante Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) corrisponde invece a quelle dei prodotti dei Colli Albani di c. 530 ka, mentre quella ottenuta mediante LA-ICP-MS mostra uno spettro più ampio che comprende i prodotti più antichi datati tra c. 530 ka e c. 600 ka.

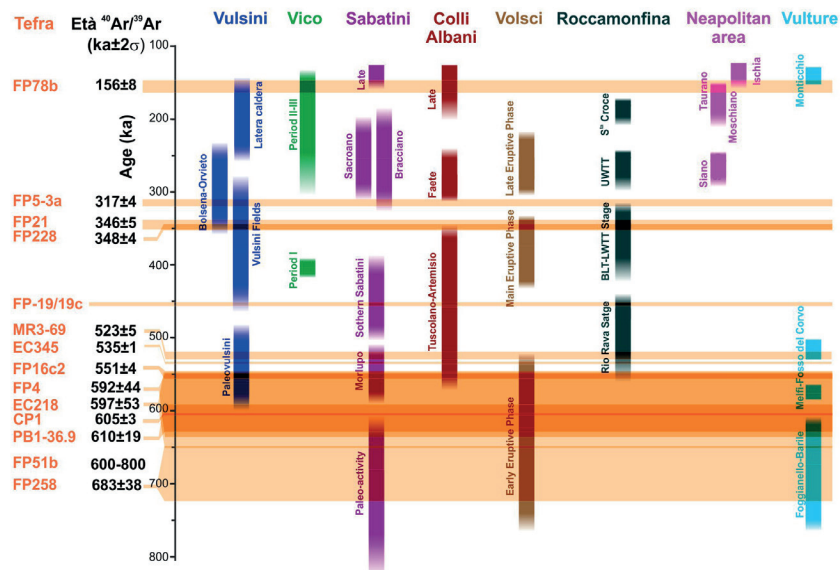


Fig. 8 - Distribuzione temporale dell'attività del Pleistocene medio dei sistemi vulcanici potassici peri-tirrenici rispetto ai vincoli cronologici disponibili per i tefra investigati. In grassetto: correlazioni robuste; testo normale: possibile correlazione. Fonte dati: distretto vulcanico Vulsini: BARBERI et alii (1994), PALLADINO et alii (2010), MARRA et alii (2020a); Vico: LAURENZI & VILLA (1987), PERINI et alii (2004), PEREIRA et alii (2020); Distretto vulcanico dei Monti Sabatini: BARBERI et alii (1994), SOTTILI et alii (2010), MARRA et alii (2014, 2020b); Colli Albani: MARRA et alii (2009); Campo vulcanico dei Volsci: BOARI et alii (2009), CENTAMORE et alii (2010), MARRA et alii (2021); Roccamonfina: BALLINI et alii (1989, 1991), GIANNETTI (1996a, 1996b), GIANNETTI & DE CASA (2000), ROUCHON et alii (2008), SCAILLET et alii (2008); Area napoletana: DE VIVO et alii (2001), ROLANDI et alii (2003), BELKIN et alii (2016), SBRANA et alii (2018), MONACO et alii, (2022); Vulture: VILLA & BUETTNER (2009).

Bagni Albule,  $527 \pm 2$  ka, e del Tufo del Palatino,  $530 \pm 2$  ka. Sfortunatamente, per i depositi di entrambe le eruzioni, non sono note le composizioni delle inclusioni vetrose in clinopirosseno, rendendo quindi impossibile fare un confronto diretto con il livello MR3-69.

Tuttavia, la composizione isotopica dello Sr dei pirosseni in MR3-69 (0,71096; 0,71093; Tab. 4) ottenuta mediante TIMS, è perfettamente in linea con i corrispondenti valori noti per due delle eruzioni dei Colli Albani (Fig. 7). Sia pure al limite della deviazione standard, anche il valore ottenuto mediante tecnica LA-ICP-MS risulta compatibile (Fig. 7). In conclusione quindi, il tefra MR3-69, può ragionevolmente essere attribuito al Tufo delle Acque Albule o al Tufo del Palatino.

**G2 - Fonotefriti-Tefrifonoliti-Fonoliti-Trachiti** - Questo ampio gruppo composizionale è molto frequente nel vulcanismo peri-tirrenico italiano, essendo una caratteristica comune dei distretti vulcanici del Pleistocene medio dei Vulsini, Vico,

Sabatini, Roccamonfina e dei vulcani napoletani del Pleistocene medio-superiore (PECCERILLO, 2017). Fatta eccezione per il Somma-Vesuvio, la cui attività è compresa tra c. 35 ka e l'attuale (SANTACROCE *et alii*, 2008), tutti questi distretti sono stati caratterizzati da una frequente e continua attività esplosiva nel periodo tra 800 ka e 100 ka, corrispondente al range cronologico dei tefra investigati (Tab. 3; Fig. 8).

La mancanza di un set di dati completo ed affidabile delle composizioni di vetri ed inclusioni vetrose di pirosseni dei prodotti dell'attività esplosiva di questi vulcani, rende pressoché impossibile tentare di correlare i tefra di questo gruppo composizionale a singole unità eruttive prossimali su base geochemica. Alcune possibili ipotesi si possono comunque avanzare sulla base delle datazioni  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (Tab. 3) e della composizione isotopica (Fig. 9).

**FP258  $683 \pm 38$  ka** - L'età di questo tefra, sia pure con un errore associato molto ampio, e la sua composizione isotopica dello Sr ( $0,7113 \pm 0,0004$ ; Fig. 9) risultano compatibili con quella dei Volsci o dei Paleosabatini (Fig. 8), ai quali FP258 può essere ipoteticamente associato. In questo periodo si pone anche l'inizio della fase eruttiva documentata del M. Vulture (VILLA & BUETTNER, 2009) per la quale non sono disponibili dati  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

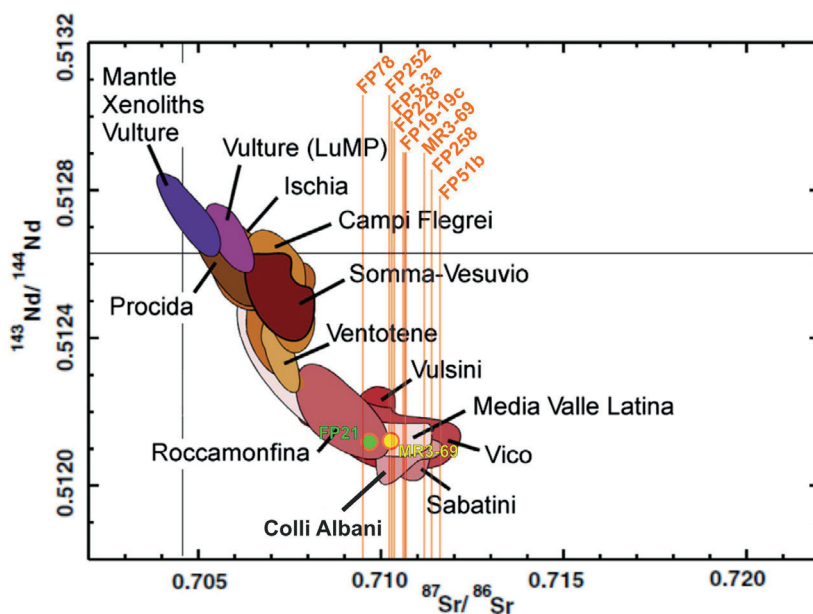


Fig. 9 - Rapporti isotopici  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ottenuti per i tefra indagati nel diagramma  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs.  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  con i campi dei prodotti dei vulcani laziali e napoletani (CONTICELLI *et alii*, 2010).

**FP51b 600-800 ka** - L'età puramente indicativa ottenuta per questo tefra (Fig. 4) non permette un suo preciso inquadramento cronologico nell'ambito dell'attività del Pleistocene medio dei vulcani italiani (Fig. 8). In base ai rapporti stratigrafici con altre unità datate, esso comunque risulta essere molto più antico di c. 460 ka, età di una successione fluviale incassata all'interno di quella contenente FP51b (vedi note illustrative). Inoltre, la composizione isotopica dello Sr ( $0,71161 \pm 0,0004$ ; Fig. 9) e l'intervallo cronologico di FP51b sono compatibili con quelle dei prodotti più antichi dei Volsci e/o dei Paleosabatini (BOARI *et alii*, 2009; SOTTILI *et alii*, 2019, MARRA *et alii*, 2021) (Fig. 8), all'attività esplosiva dei quali questo tefra potrebbe verosimilmente essere associato.

**PB1-36.9 609.9 $\pm$ 19.0 ka, CP1-24.30 604.9 $\pm$ 3.4ka** - Questi due tefra hanno un'età tra di loro sovrapponibile e compatibile con quella dell'unità di Santa Cecilia dei Sabatini (614 $\pm$ 3 ka; MARRA *et alii*, 2014) e del Tufo Rosso di Colle Raso (608 $\pm$ 2 ka; MARRA *et alii*, 2011; GAETA *et alii*, 2016), alle quali i tre livelli possono dubitativamente essere correlati (Fig. 10).

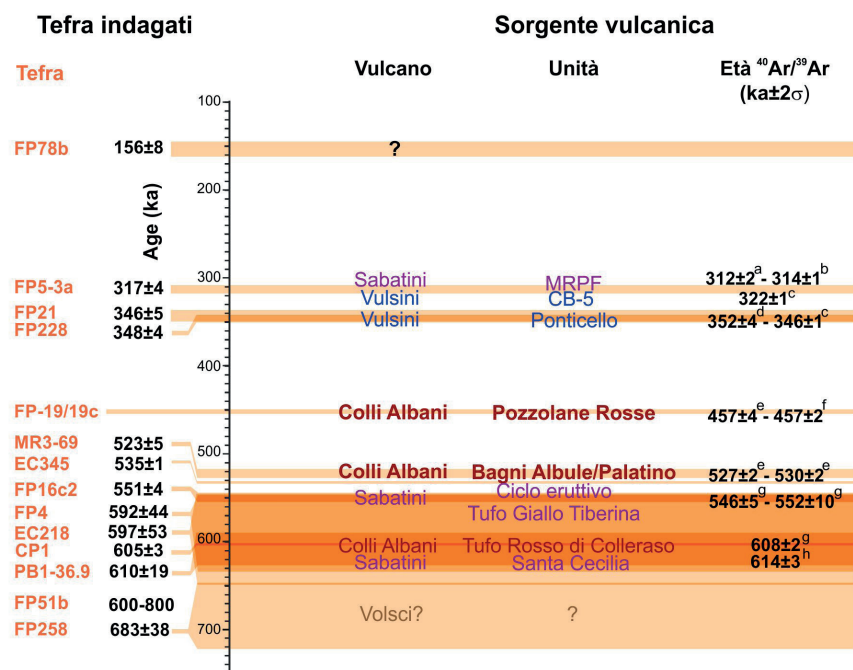


Fig. 10 - Sintesi dei dati cronologici e delle possibili attribuzioni dei tefra indagati alle sorgenti vulcaniche laziali e singole unità eruttive o tefra noti. Testo in grassetto: correlazioni ben supportate dai dati; testo normale: correlazioni possibili. Fonte dei dati geocronologici: a - SOTTILI *et alii* (2019); b - LEICHER *et alii* (2022); c - MARRA *et alii* (2020); d - NAPPI *et alii* (1995); e - MARRA *et alii*, (2011); f - GIACCIO *et alii* (2013b); g - MARRA *et alii* (2014); h - GAETA *et alii* (2016); i - GIACCIO *et alii* (2015).

**EC218 597±53 ka, FP4 592±44 ka** - Questi due tefra hanno fornito età molto simili tra loro, ma con errori associati troppo grandi per tentare una possibile associazione alle sorgenti vulcani né tantomeno ad unità eruttive note (Fig. 10). Essi sono quindi genericamente associati alla fase antica, ca. 550-650 ka, del vulcanismo laziale (Figg. 9 e 10).

**FP16c2 551±4 ka** - Questo tefra ha un'età compatibile con quella del Ciclo eruttivo del Tufo Giallo della Via Tiberina, che comprende una serie di unità (First Ash Deposits 3A/B e Lower e Upper Tufo Giallo della Via Tiberina) datate tra 552±10 ka e 546±5 ka (CIONI *et alii*, 1993; MARRA *et alii*, 2014; Fig. 10).

**FP21 345.9±4.6 ka, FP228 347.7±3.8 ka** - Questi due tefra hanno età molto simili tra loro e rapporti isotopici dello Sr abbastanza simili e tipici dei vulcani laziali (Fig. 9). L'età dei due tefra è compatibile con quella di un'eruzione pliniana di Ponticello dei Vulsini, datata a 351.7±4.0 ka (NAPPI *et alii*, 1995) e più recentemente a 345.8 ± 1.4 ka (MARRA *et alii*, 2020). L'equivalente di Ponticello è stato probabilmente individuato anche nel Bacino del Fucino, dove presenta un'età modellata di 350.9±3.6 ka (LEICHER *et alii*, 2022).

**FP5-3a 316.9±3.6 ka** - Questo tefra ha un'età e una composizione isotopica dello Sr compatibile sia con la fase iniziale di Bracciano dei Sabatini che con quella di Bolsena-Orvieto dei Vulsini (Figg. 9 e 10). In particolare, ai Sabatini si registra l'eruzione pliniana di Magliano Romano (Magliano Romano Plinian Fall, MRPF) di 312±2 ka (SOTTILI *et alii*, 2019), anche identificata al Fucino dove è stata precisamente datata 313.5±1.4 ka (LEICHER *et alii*, 2022). Al Fucino, sono inoltre stati identificati altri due tefra dello stesso ciclo eruttivo sabatino, con età modellata di 318.8±3.2 ka (TF-64b) e 320.8±3.3 ka (TF-65) (LEICHER *et alii*, 2022), quindi indistinguibile da quella di FP5-3a (Fig. 10). Ai Vulsini, invece, un deposito pliniano (CB5) all'interno della successione di Orvieto-Bagnoregio è stato recentemente datato a 321.9±1.0 ka (MARRA *et alii*, 2020), che risulta parzialmente sovrapposta all'età di FP5-3a. Questo tefra potrebbe quindi verosimilmente corrispondere al ciclo eruttivo sabatino del MRPF o all'eruzione CB5 dei Vulsini (Fig. 10).

**FP78 156.2±8.0 ka** - Questo tefra ha un'età compatibile con la fase finale di Latera dei Vulsini, la fase finale del Periodo II di Vico, le fasi recenti dei Sabatini e Colli Albani e quella di Taurano dei vulcani napoletani (Fig. 10). Tuttavia, il rapporto isotopico dello Sr di FP78 (0,70949; Tab. 4, Fig. 11) non risulta compatibile con nessuna di queste sorgenti, essendo più basso dei valori tipici dei depositi coevi dei vulcani laziali (Latera, Vico, Sabatini e Colli Albani) e più alto di quello dei napoletani.

**FP163, FP252, CP1-13.8, CP1-15.95, CP1-16.65, CP1-20.70** - Per questi cinque ultimi tefra, disponiamo solamente della composizione delle inclusioni vetrose nei pirosseni e/o la composizione isotopica dello Sr (Tab. 1) che da sole non permettono alcuna correlazione a specifiche sorgenti vulcaniche e meno che

mai a singole unità eruttive. La composizione tefrifonolitica e fonolitica è infatti quella tipica di tutto il vulcanismo medio-pleistocenico laziale ai quali questi tefra possono essere senz'altro associati.

## 5. - SINTESI DEI RISULTATI E NOTE CONCLUSIVE

In questa nota sono stati presentati i risultati dell'analisi tefrocronologica combinata, geochemica, isotopica e geocronometrica di 21 livelli di tefra rinvenuti nei depositi quaternari continentali del Foglio 348 Antrodoco. Le condizioni generali di preservazione dei clasti juvenili estratti da questi livelli vulcanici sono risultate sistematicamente inadeguate per le analisi della composizione chimica degli elementi maggiori e della composizione isotopica di Sr e Nd della frazione vetrosa, comunemente utilizzata negli studi tefrostratigrafici. Tutte le analisi geochemiche sono state quindi condotte sulla frazione cristallina e specificatamente: i) sulle inclusioni vetrose nei clinopirosseni, per determinare la composizione degli elementi maggiori (N=8); ii) su varie fasi minerali per misurare i rapporti isotopici dello Sr (N=8) e Nd (N=3). Infine, per molti dei livelli analizzati (13/21) sono state eseguite datazioni  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  che in molti casi hanno fornito buoni vincoli cronologici.

Nel complesso, i dati acquisiti hanno fornito utili informazioni che hanno permesso di avanzare alcune ipotesi di correlazioni con le sorgenti vulcaniche, tutte riferibili ai distretti Laziali, e/o a singole unità eruttive e quindi di vincolare l'età delle successioni sedimentarie quaternarie affioranti in questo settore della catena appenninica (Fig. 10). In particolare, i 14 tefra, per i quali sono stati acquisiti dati cronologici diretti (datazioni  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , N=13) e/o indiretti (correlazioni su base geochemica, N=2), identificano una serie di possibili eventi eruttivi con età che coprono l'intervallo 700-60 ka (Fig. 10).

Due di questi (FP258 e FP51b) risultano datati alla parte bassa del Pleistocene medio, un intervallo di attività esplosiva che fino a poco tempo fa era poco noto per i vulcani laziali. Queste evidenze cronologiche suggerirebbero i Volsci-Valle Latina come sorgente più probabile, non escludendo del tutto una derivazione distale dal M. Vulture. Tuttavia, quest'ultimo, oltre ad essere ad una distanza quasi tripla che non i Volsci, richiederebbe forti venti da SE per raggiungere Antrodoco. Altri due tefra (CP1-24.3, PB1-36.9 e FP4) risultano geocronologicamente quasi indistinguibili (~614-605 ka) e riferibili all'attività più antica documentata per i Sabatini e i Colli Albani (Fig. 10). EC218 e FP4, entrambi di c. 650-550 ka, quindi con un errore molto grande associato alle relative età, sono invece genericamente riferiti alla fase antica dell'attività esplosiva dei vulcani laziali (Fig. 10). FP16c2, datato abbastanza precisamente a ~551 ka, è stato attribuito al Ciclo Eruttivo del Tufo Giallo della Via Tiberina (Fig. 10). Seguono poi altri tre tefra (EC345,

MR3-69 e FP19/19c) che, per le loro peculiari caratteristiche geochemiche e isotopiche e per i vincoli cronologici diretti, sono stati attribuiti alla fase antica del Tuscolano-Artemisio dei Colli Albani, ed in particolare al Tufo del Palatino/Tufo di Bagni Albule (EC345 e MR3-69) e alle Pozzolane Rosse (FP19/19c) (Fig. 10). FP21 e FP228, con età molto simile tra loro di c. 348-346 ka, sono stati ipoteticamente correlati con l'eruzione pliniana di Ponticello dei Vulsini, mentre il tefra leggermente più giovane, FP5-3a di c. 317 ka, potrebbe corrispondere alla *Magliano Romano Plinian Fall* dei Sabatini o all'unità CB-5 dei Vulsini (Fig. 10). Infine, per il livello FP78b di c. 156 ka, non è stato possibile avanzare alcuna ipotesi di correlazione per l'incompatibilità della composizione isotopica dello Sr con prodotti coevi laziali o napoletani (Fig. 10).

Nel complesso, nonostante i limiti dovuti al cattivo stato di conservazione dei tefra, lo studio ha confermato la notevole potenzialità delle indagini tefrocronologiche in questa regione, che tuttavia richiederebbero ulteriori sforzi volti al miglioramento della caratterizzazione stratigrafica, geochemica e geocronologica delle successioni piroclastiche prossimali dei vulcani laziali.

## BIBLIOGRAFIA

- BARBERINI V. & VILLA I. M. (2015) - *Ion Counter Nonlinearities*. 25th Goldschmidt Conference, Abstract 4058.
- BELKIN H.E., ROLANDI G., JACKSON J.C., CANNATELLI C., DOHERTY A.L., PETROSINO P. & DE VIVO B. (2016) - *Mineralogy and geochemistry of the older (>40 ka) ignimbrites in the Campanian Plain, southern Italy*. J. Volcanol. Geotherm. Res. 323, 1-18.
- BOARI E., TOMMASINI S., LAURENZI M.A. & CONTICELLI S. (2009) - *Transition from ultrapotassic Kamafugitic to Sub-alkaline Magmas: Sr, Nd, and Pb isotope, trace element and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  age data from the middle Latin Valley Volcanic Field, Roman Magmatic Province, Central Italy*. Journal of Petrology, 7, 1327-1357.
- CIONI R., LAURENZI M.A., SBRANA A. & VILLA I.M. (1993) -  *$^{40}\text{Ar}$ / $^{39}\text{Ar}$  chronostratigraphy of the initial activity in the Sabatini Volcanic Complex*. Bollettino Società Geologica Italiana, 112, 251-263.
- DI ROBERTO A., SMEDILE A., DEL CARLO P., DE MARTINI P.M., IORIO M., PETRELLI, M., PANTOSTI P., PINZI S. & TODRANI A. (2018) - *Tephra and cryptotephra in a ~60,000-year old lacustrine sequence from the Fucino Basin: new insights into the major explosive events in Italy*. Bull. Volcanol. 80, 20.
- FREDA C., GAETA M., GIACCIO B., MARRA F., PALLADINO D.M., SCARLATO P. & SOTTILI G. (2011) - *CO<sub>2</sub>-driven large mafic explosive eruptions: The Pozzolane Rosse case study from the Colli Albani Volcanic District (Italy)*. Bulletin of Volcanology, vol. 73, no. 3, 241-256.
- GAETA M., FREDA C., CHRISTENSEN J.N., DALLAI L., MARRA F., KARNER D.B. &



- SCARLATO, P. (2006) - *Time-dependent geochemistry of clinopyroxene from the Alban Hills (Central Italy): clues to the source and evolution of ultrapotassic magmas*. *Lithos* **86**, 330-346.
- GAETA M., FRED A. C., MARRA F., ARIENZO I., GOZZI F., JICHA B. & DI ROCCO T. (2016) - *Paleozoic metasomatism at the origin of Mediterranean ultrapotassic magmas: constraints from time-dependent geochemistry of Colli Albani volcanic products (Central Italy)*. *Lithos*, **244**, 151-164.
- GIACCIO B., ARIENZO I., SOTTILI G., CASTORINA F., GAETA M., NOMADE S., GALLI P. & MESSINA P. (2013) - *Isotopic (Sr-Nd) and major element fingerprinting of distal tephra: An application to the Middle-Late Pleistocene markers from the Colli Albani volcano, central Italy*. *Quaternary Science Reviews*, **67**, 190-206.
- GIACCIO B., GALLI P., PERONACE E., ARIENZO I., NOMADE S., CAVINATO G.P., MANCINI M., MESSINA P. & SOTTILI G. (2014) - *A 560-440 ka tephra record from the Mercure Basin, Southern Italy: volcanological and tephrostratigraphic implications*. *Journal of Quaternary Science*, **29**, 232-248.
- GIACCIO B., LEICHER N., MANNELLA G., MONACO L., REGATTIERI E., WAGNER B., ZANCHETTA G., GAETA M., MARRA F., NOMADE S., PALLADINO D.M., PEREIRA A., SCHEIDT S., SOTTILI G., WONIK T., WULF S., ZEEDEN C., ARIZTEGUI D., CAVINATO G.P., DEAN J.R., FLORINDO F., LENG M.J., MACRÌ P., NIESPOLO E., RENNE P.R., ROLF C., SADORI L., THOMAS C. & TZEDAKIS P.C. (2019) - *Extending the tephra and palaeoenvironmental record of the Central Mediterranean back to 430 ka: A new core from Fucino Basin, central Italy*. *Quaternary Science Reviews*, **225**, 106003.
- GIACCIO B., NIESPOLO E.M., PEREIRA A., NOMADE S., RENNE P.R., ALBERT P.G., ARIENZO I., REGATTIERI E., WAGNER B., ZANCHETTA G., GAETA M., GALLI P., MANNELLA G., PERONACE E., SOTTILI G., FLORINDO F., LEICHER N., MARRA F. & TOMLINSON E.L. (2017) - *First integrated tephrochronological record for the last ca. 190 kyr from the Fucino Quaternary lacustrine succession, central Italy*. *Quaternary Science Reviews*, **158**, 211-234.
- GIACCIO B., GALLI P., MESSINA P., PERONACE E., SCARDIA G., SOTTILI G., SPOSATO A., CHIARINI E., JICHA B. & SILVESTRI S. (2012) - *Fault and basin depocentre migration over the last 2 Ma in the L'Aquila 2009 earthquake region, central Italian Apennines*. *Quaternary Science Reviews*, vol. **56**, 69-88.
- GIACCIO B., REGATTIERI E., ZANCHETTA G., NOMADE S., RENNE P.R., SPRAIN C.J., DRYSDALE R.N., TZEDAKIS P.C., MESSINA P., SCARDIA G., SPOSATO A. & BASSINOT F. (2015). *Duration and dynamics of the best orbital analogue to the present interglacial*. *Geology*, **43**, 603-606.
- GOLDSTEIN S.L., DENIS P., OELKERS E.H., RUDNICK R.L. & WALTER L.M. (2003) - *Standards for publication of isotope ratio and chemical data in chemical geology*. *Chem. Geol.* **202**, 1-4.
- KOPPERS A.P. (2002) - *ArArCALC - software for  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age calculations*. *Computer and Geosciences*, **28**, 605-619.
- LEICHER N., GIACCIO B., ZANCHETTA G., SULPIZIO R., ALBERT P.G., TOMLINSON E. L., LAGOS M., FRANCKE A. & WAGNER B. (2021) - *Lake Ohrid's tephrochronological dataset reveals 1.36 Ma of Mediterranean explosive volcanic activity*. *Scientific Data* **8**, 231 <https://doi.org/10.1038/s41597-021-01013->
- LEICHER N., GIACCIO B., PEREIRA A., NOMADE S., MONACO L., MANNELLA G., GALLI P.,



- PERONANCE E., PALLADINO D.M., SOTTILI G., ZANCHETTA G. & WAGNER B. (2022) - *Central Mediterranean tephrochronology between 313 and 366 ka: New insights from the Fucino palaeolake sediment succession*. Boreas, <https://doi.org/10.1111/bor.12610>.
- LEICHER N., GIACCIO B., ZANCHETTA G., WAGNER B., FRANCKE A., PALLADINO D.M., SULPIZIO R., ALBERT P.G. & TOMLINSON E.L. (2019) - *Central Mediterranean explosive volcanism and tephrochronology during the last 630 ka based on the sediment record from Lake Ohrid*. Quaternary Science Reviews, **226**, 106021.
- LOWE D.J. (2011) - *Tephrochronology and its application: a review*. Quat. Geochronol. **6**, 107-153. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.08.003>.
- LUDWIG K.R. (2003) - *Isoplot 3.00: A geochronological toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center, Berkeley, 70 pp.
- LUDWIG K.R. (2012) - *Isoplot 3.75. A geochronological toolkit for Microsoft Excel*. Berkeley Geochronology Center Special Publication No. 5.
- MARK D.F., BARFORD D., STUART F.M. & IMLACH J. (2009) - *The ARGUS multicollector noble gas mass spectrometer: Performance for  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology*. Geochemistry Geophysics Geosystems, **10**(2), doi:10.1029/2009GC002643.
- MARRA F., CARDELLO G.L., GAETA M., JICHA B.R., MONTONE P., NIESPOLO E.M., NOMADE S., PALLADINO D.M., PEREIRA A., DE LUCA G., FLORINDO F., FREPOLI A., RENNE P.R. & SOTTILI G. (2021) - *The Volsci Volcanic Field (central Italy): eruptive history, magma system and implications on continental subduction processes*. International Journal of Earth Sciences, **110**, 689-718.
- MARRA F., DEOCAMPO D., JACKSON M. D. & VENTURA G. (2011) - *The Alban Hills and Monti Sabatini volcanic products used in ancient Roman masonry (Italy): An integrated stratigraphic, archaeological, environmental and geochemical approach*. Earth-Science Reviews, **108**(3-4), 115-136.
- MARRA F., JICHA B., PALLADINO D.M., GAETA M., COSTANTINI L. & DI BUDUO G.M. (2020a) -  *$^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  single crystal dates from pyroclastic deposits provide a detailed record of the 590-240 ka eruptive period at the Vulsini Volcanic District (central Italy)*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, **398**, 106904.
- MARRA F., KARNER D.B., FREDA C., GAETA M. & RENNE P.R. (2009) - *Large mafic eruptions at the Alban Hills Volcanic District (Central Italy): chronostratigraphy, petrography and eruptive behavior*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, **179**, 217-232.
- MARRA F., SOTTILI G., GAETA M., GIACCIO B., JICHA B., MASOTTA M., PALLADINO D.M. & DEOCAMPO D.M. (2014) - *Major explosive activity in the Sabatini Volcanic District (central Italy) over the 800-390 ka interval: geochronological - geochemical overview and tephrostratigraphic implications*. Quaternary Science Reviews, **94**, 74-101.
- MIN K., MUNDIL R., RENNE P.R. & LUDWIG K.R. (2000) - *A test for systematic errors in Ar-Ar geochronology through comparison with U-Pb analysis of a 1.1-Ga rhyolite*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **64**, 73-98.
- MONACO L., LEICHER N., PALLADINO D.M., ARIENZO I., MARRA F., PETRELLI M., NOMADE S., PEREIRA A., SOTTILI G., CONTICELLI S., D'ANTONIO M., FABBRI A., JICHA B.R., MANNELLA G., PETROSINO P., REGATTIERI E., TZEDAKIS P.C., WAGNER B., ZANCHETTA G. & GIACCIO B. (2022) - *The Fucino 250-170 ka tephra record: New insights on perityrrhenian explosive volcanism, central mediterranean tephrochronology, and timing*.

- of the MIS 8-6 climate variability. *Quaternary Science Reviews*, **296**, 107797.
- MONACO L., PALLADINO D.M., GAETA M., MARRA F., SOTTILI G., LEICHER N., MANNELLA G., NOMADE S., PEREIRA A., REGATTIERI E., WAGNER B., ZANCHETTA G., ALBERT P.G., ARIENZO I., D'ANTONIO M., PETROSINO P., MANNING C.J. & GIACCIO B. (2021) - *Mediterranean tephrostratigraphy and peri-Tyrrhenian explosive activity reevaluated in light of the 430-365 ka record from Fucino Basin (central Italy)*. *Earth-Science Reviews*, **220**, 103706.
- NAPPI G., RENZULLI A., SANTI P. & GILLOT Y. (1995) - *Geological evolution and geochronology of the Vulsini volcanic district (central Italy)*. *Bollettino della Società Geologica Italiana*, **114**, 599-613.
- NAUMENKO-DÈZES M.O., NÄGLER T.F., VILLA I.M. & MEZGER K. (2018) -  $^{40}\text{K}$ - $^{40}\text{Ca}$ - $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$  age comparison: constraints on the  $^{40}\text{K}$  decay constant. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **220**, 235-247.
- NIESPOLO E.M., RUTTE D., DEINO A.L. & RENNE P.R. (2017) - *Intercalibration and age of the Alder Creek Sanidine  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  standard*. *Quat. Geochronol.* **39**, 205-213.
- NOMADE S., RENNE P.R., VOGEL N., DEINO A.L., SHARP W.D., BECKER T.A., JAOUNI A.R. & MUNDIL R. (2005) - *Alder Creek sanidine (ACs-2): a Quaternary  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating standard tied to the Cobb Mountain geomagnetic event*. *Chem. Geol.* **218**, 315-338.
- NOMADE S., GAUTHIER A., GUILLOU H. & PASTRE J.F. (2010) -  *$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  temporal framework for the Alleret maar lacustrine sequence (French Massif-Central): volcanological and paleoclimatic implications*. *Quat. Geochronol.* **5**, 20-27.
- PECCERILLO A. (2005) - *Plio-Quaternary Volcanism in Italy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 365 p.
- PECCERILLO A. (2017) - *Cenozoic Volcanism in the Tyrrhenian Sea Region*. In: IAVCEI, *Advances in Volcanology*, 2 ed. Springer, p. 400.
- PEREIRA A., MONACO L., MARRA F., NOMADE S., GAETA M., LEICHER N., PALLADINO D.M., SOTTILI G., GUILLOU H., SCAO V. & GIACCIO B. (2020) - *Tephrochronology of the central Mediterranean MIS 11c interglacial (~425-395 ka): New constraints from the Vico volcano and Tiber delta, central Italy*. *Quaternary Sciences Reviews*, **243**, 106470.
- PETROSINO P., JICHA B.R., MAZZEO F.C. & RUSSO ERMOLLI E. (2014) - *A high-resolution tephrochronological record of MIS 14-12 in the Southern Apennines (Acerno Basin, Italy)*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **274**, 34-50.
- REGATTIERI E., GIACCIO B., MANNELLA G., ZANCHETTA G., NOMADE S., TOGNARELLI A., PERCHIAZZI N., VOGEL H., BOSCHI C., DRYSDALE R.N., WAGNER B., GEMELLI M. & TZEDAKIS P. (2019) - *Frequency and dynamics of millennial-scale variability during Marine Isotope Stage 19: Insights from the Sulmona Basin (central Italy)*. *Quaternary Science Reviews*, vol. **214**, 28-43.
- RENNE P.R., SWISHER C.C., DEINO A.L., KARNER D.B., OWENS T.L. & DE PAOLO D.J. (1998) - *Inter-calibration of standards, absolute ages and uncertainties in  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating*. *Chemical Geology*, **145**, 117-152.
- RIVERA T. A., STOREY M., ZEEDEN C., HILGEN F. J. & KUIPER K. (2011) - *A refined astronomically calibrated  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age for Fish Canyon sanidine*. *Earth and Planetary Science Letters*, **311**, 420-426.
- SANTACROCE R., CIONI R., MARIANELLI P., SBRANA A., SULPIZIO R., ZANCHETTA G., DONAHUE D.J. & JORON J. L. (2008) - *Age and whole rock-glass compositions of proximal*

- pyroclastics from the major explosive eruptions of Somma-Vesuvius: A review as a tool for distal tephrostratigraphy*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, **177**, 1-18. doi: 10.1016/j.jvolgeores.2008.06.009
- SMITH J.V. (1974) - *Feldspar minerals*. Springer, Berlin, 2 voll.<sup>[1]</sup><sub>SEP</sub>
- SMITH V.C., ISAIA R. & PEARCE N.J.G. (2011) - *Tephrostratigraphy and glass compositions of post-15 kyr Campi Flegrei eruptions: implications for eruption history and chronostratigraphic markers*. Quaternary Science Reviews, **30**, 3638-3660.
- SOTTILI G., ARIENZO I., CASTORINA F., GAETA M., GIACCIO B., MARRA F. & PALLADINO D.M. (2019) - *Time-dependent Sr and Nd isotope variations during the evolution of the ultrapotassic Sabatini Volcanic District (Roman province, Central Italy)*. Bulletin of Volcanology, **81**, 67.
- STEIGER R.H. & JÄGER E. (1977) - *Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology*. Earth and Planetary Science Letters, **36**, 359-362.
- TOMLINSON E.L., ARIENZO I., WULF S., SMITH V.C., CARANDENTE A., CIVETTA L., HARDIMAN M., ORSI G., ROSI M., THIRLWALL M., MULLER W. & MENZIES M.A. (2012) - *Campi Flegrei Italy: geochemistry of the proximal sources for major Mediterranean tephra (C-1, C-2, Y-3 & Y-5)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **93**, 102-128. doi:org/10.1016/j.gca.2012.05.043
- VILLA I. M., & BUETTNER A. (2009) - *Chronostratigraphy of Monte Vulture volcano (southern Italy): secondary mineral microtextures and 39 Ar-40 Ar systematics*. Bulletin of Volcanology, **71**: 1195-1208.
- VILLA I.M., HERMANN J, MÜNTERER O. & TROMMSDORFF V. (2000) - <sup>39</sup>Ar-<sup>40</sup>Ar dating of multiply zoned amphibole generations (Malenco, Italian Alps). Contrib. Mineral. Petrol. **140**: 363-381
- VILLA, V., PEREIRA, A., CHAUSSÉ, C., NOMADE, S., GIACCIO, B., LIMONDIN-LOZOUET, N., FUSCO, F., REGATTIERI, E., DEGEAI, J.-., ROBERT, V., KUZUCUOGLU, C., BOSCHIAN, G., AGOSTINI, S., AURELI, D., PAGLI, M., BAHAIN, J.J. & NICLOUD, E. (2016) - *A MIS 15-MIS 12 record of environmental changes and Lower Palaeolithic occupation from Valle Giumentina, central Italy*. Quaternary Science Reviews, vol. **151**, 160-184.
- WENDT I. & CARL C. (1991) - *The statistical distribution of the mean squared weighted deviation*. Chemical Geology, **86**, 275-285.
- WULF S., KRAML M., BRAUER A., KELLER J. & NEGENDANK J.F.W. (2004) - *Tephrochronology of the 100 ka lacustrine sediment record of Lago Grande di Monticchio (Southern Italy)*. Quat. Int. **122**, 7-30. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2004.01.028.
- WULF S., KELLER J., PATERNE M., MINGRAM J., LAUTERBACH S., OPITZ S., SOTTILI G., GIACCIO B., ALBERT P.G., SATOW C., TOMLINSON E.L., VICCARO M. & BRAUER A. (2012) - *The 100-133 ka record of Italian explosive volcanism and revised tephrochronology of Lago Grande di Monticchio*. Quat. Sci. Rev. **58**, 104-123. https://doi.org/ 10.1016/j.quascirev.2012.10.020.

