

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO**

**FACOLTA' DI SCIENZE E TECNOLOGIE**

Dipartimento di Scienze della Terra "Ardito Desio"

Corso di Laurea Magistrale in Scienze della Terra



**Studio sedimentologico e geochimico di speleotemi e acque meteoriche delle  
cavità carsiche del Parco Regionale del Campo dei Fiori (Varese)**

Relatore: Prof.ssa Giovanna Della Porta

Tesi di Laurea di: Elisabetta Gelmo

Matricola N°: 934741

Anno Accademico 2020/2021



## INDICE

---

<b>RIASSUNTO .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPITOLO I - INTRODUZIONE .....</b>	<b>7</b>
1.1 - Obiettivi della tesi.....	7
1.2 - Processi di formazione delle cavità carsiche .....	7
1.3 - Ambienti carsici nel carsismo epigenetico .....	11
1.4 - Processi e fattori di controllo nello sviluppo del carsismo in rocce carbonatiche	12
1.5 - Formazione di speleotemi.....	16
1.6 - Studio petrografico di speleotemi.....	31
1.7 - Uso di metodologie degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio per lo studio degli speleotemi .....	34
<b>CAPITOLO II - INQUADRAMENTO DELL'AREA DEL MONTE CAMPO DEI FIORI.....</b>	<b>46</b>
2.1 - Inquadramento geografico .....	46
2.2 - Inquadramento geologico .....	47
2.3 - Stratigrafia .....	50
2.4 - Geomorfologia dell'area studiata .....	58
2.5 - Depositi quaternari .....	59
2.6 - Idrogeologia dell'area.....	62
2.7 - Idrostratigrafia dell'area .....	63
2.8 - Idrostruttura carsica .....	66
<b>CAPITOLO III - STUDI PRECEDENTI SULLE GROTTI IN ESAME.....</b>	<b>67</b>
3.1 - Grotta del Frassino .....	70
3.2. Grotta Via col Vento.....	75
<b>CAPITOLO IV - METODI.....</b>	<b>78</b>
4.1 - Grotta del Frassino .....	78
4.2 - Grotta Via col Vento .....	85
4.3. Analisi petrografica delle sezioni sottili .....	88
4.4 - Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM).....	93
4.5 - Metodi di analisi dell'acqua .....	94
4.6 - Metodi di analisi degli speleotemi.....	97
4.7 - Calcolo delle paleotemperature .....	98
<b>CAPITOLO V - RISULTATI.....</b>	<b>99</b>
5.1 - Caratteristiche fisiche degli speleotemi.....	99
5.2 - Analisi petrografica delle sezioni sottili .....	100
5.3 - Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM).....	113

5.4 - Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno all'interno degli speleotemi .....	118
5.5 - Analisi delle acque riguardanti a pH, conducibilità e temperatura .....	127
5.6 - Alcalinità .....	131
5.7 - Concentrazione degli elementi presenti nelle acque .....	131
5.8 - Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno all'interno delle acque.....	132
5.9 - Calcolo delle paleotemperature .....	134

**CAPITOLO VI - INTERPRETAZIONE E DISCUSSIONE .....138**

6.1 - Analisi petrografica delle sezioni sottili .....	138
6.2 - Analisi al microscopio a scansione elettronico (SEM).....	139
6.3 - Analisi delle acque presenti in grotta .....	140
6.4 - Analisi degli isotopi del Carbonio e dell'Ossigeno delle acque.....	142
6.5 - Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno degli speleotemi....	144

**CAPITOLO VII - CONCLUSIONI .....147**

**RINGRAZIAMENTI.....149**

**BIBLIOGRAFIA .....150**

## RIASSUNTO

---

Il carsismo è l'insieme dei processi che definiscono la dissoluzione delle rocce solubili da parte delle acque sotterranee che determinano la formazione di cavità di dimensioni variabili (da millimetri a decine di metri e chilometri) nel sottosuolo. Le acque meteoriche si infiltrano nel sottosuolo e quando l'acqua emerge in grotta precipita carbonato di calcio che porta alla formazione di speleotemi.

Lo studio di questa Tesi Magistrale interessa due cavità carsiche situate all'interno del massiccio carbonatico del Monte Campo dei Fiori (Varese). Le grotte in esame sono: 1) la Grotta del Frassino (-154 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 2,5 km), che si sviluppa prevalentemente nel Calcarea di Moltrasio, fatta eccezione per i "rami Nord" che si sviluppano al contatto con la Formazione dell'Albenza; 2) la Grotta di Via col Vento (-236 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 3 km), il cui ingresso e fino ad una profondità di circa 100 m dall'ingresso si trova all'interno del Calcarea di Moltrasio, mentre lo sviluppo della cavità avviene all'interno della Formazione dell'Albenza.

Le analisi effettuate in questo studio riguardano campionature delle acque presenti in grotta e degli speleotemi. Nella Grotta del Frassino sono stati raccolti 3 campioni d'acqua in contenitori di 100 ml, due stalattiti (una attiva e una fossile) e una stalagmite fossile. Nella Grotta Via col Vento, invece, sono stati raccolti 4 campioni di acqua in contenitori di 100 ml e una stalattite attiva. I dati relativi agli speleotemi riguardano analisi petrografiche, analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) e analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno della calcite degli speleotemi. I dati relativi ai campioni d'acqua riguardano pH, conducibilità, temperatura, alcalinità, concentrazione degli elementi presenti, determinazione del  $\delta^{18}\text{O}$  e del DIC (Carbonio Inorganico Disciolto).

Dalle analisi riguardanti il pH e il flusso di acqua presente all'interno delle cavità carsiche, è possibile apprendere la tipologia di formazione, si deduce quindi che entrambe le grotte sono epigenetiche. I valori riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  delle acque presenti in grotta di -7‰ e -8‰ VSMOW corrispondono ai valori medi delle acque meteoriche in Lombardia come riportato in letteratura.

L'analisi petrografica delle sezioni sottili è risultata nel riconoscimento di 4 tipi di tessiture di precipitazione della calcite. I tipi di fabric individuati sono: 1) cristalli calcitici prismatici;

2) tessitura colonnare; 3) tessitura fibrosa e 4) croste micritiche. Le tessiture riconosciute tramite l'analisi petrografica delle sezioni sottili sono visibili anche attraverso immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM). Le analisi eseguite sulle croste micritiche appartenenti alla stalattite 3 della Grotta del Frassino hanno riportato la presenza di needle fiber calcite, suggerendo una interpretazione della stalattite 3 come moonmilk fossile.

I dati riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  della stalattite di Via col Vento mostrano fluttuazioni importanti. Questi valori rimangono in un intervallo di valori tra -4‰ e -7‰ (VPDB), ad eccezione di una misura che presenta un valore di -13,95‰ (VPDB). Utilizzando relazioni pubblicate in letteratura e i valori misurati del  $\delta^{18}\text{O}$  del carbonato precipitato e delle acque, sono state calcolate le paleotemperature di precipitazione degli speleotemi della Grotta Via col Vento. I dati ottenuti mostrano fluttuazioni significative nelle paleotemperature se la precipitazione della calcite è avvenuta all'equilibrio; esse, infatti, sembrano variare da 1 °C a 10 °C, ad eccezione del valore riguardante la campionatura 1Bd, che con un valore di  $\delta^{18}\text{O}$  di -13,95‰ indicherebbe una paleotemperatura di precipitazione di 43 °C. I dati riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  della Stalattite 2 della Grotta del Frassino non presentano oscillazioni importanti. I dati riguardanti le paleotemperature calcolate non variano molto e sono comprese tra 0 °C e 4 °C. I valori riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  della Stalattite 3 della Grotta del Frassino presentano invece oscillazioni significative. I dati ottenuti dal calcolo delle paleotemperature mostrano valori tra -7 °C e 6 °C. Inoltre, i dati del  $\delta^{13}\text{C}$  della stalattite 3 presentano ampie fluttuazioni e valori elevati del  $\delta^{13}\text{C}$  che sono associati al tipo di tessitura interpretata come moonmilk fossile, la cui precipitazione influenzata da attività microbiale potrebbe spiegare l'effetto vitale nel frazionamento isotopico degli isotopi del carbonio. Infine, i dati riguardanti il  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  della Stalagmite 4 della Grotta del Frassino non presentano variazioni significative. I risultati ottenuti delle paleotemperature mostrano valori compresi tra 2°C e 4 °C. In complesso, alcuni dei dati isotopici dei campioni danno valori di paleotemperatura corrispondenti ai valori attuali che si aggirano attorno ai 7-9 °C. Altri invece suggeriscono temperature più basse o più elevate legate alle oscillazioni paleoclimatiche del Pleistocene. Non avendo una datazione degli speleotemi, non si possono attribuire queste oscillazioni a fasi glaciali e interglaciali specifiche.

I risultati ottenuti mostrano una visione d'insieme delle cause che hanno portato a delle fluttuazioni negli isotopi del Carbonio e dell'Ossigeno negli speleotemi. Corredando i risultati ottenuti dagli speleotemi e dalle acque della grotta con datazioni eseguite sugli speleotemi stessi, una ricostruzione paleoclimatica dettagliata dell'area in analisi potrebbe essere elaborata.

# CAPITOLO I

---

## INTRODUZIONE

### 1.1. Obiettivi della tesi

L'obiettivo di questa Tesi di Laurea Magistrale è lo studio sedimentologico e geochimico di speleotemi e acque meteoriche provenienti da due grotte situate all'interno del massiccio carbonatico del Monte Campo dei Fiori (Varese, Lombardia, N Italia). Lo studio del segnale geochimico degli speleotemi è utilizzato per la ricostruzione paleoclimatica. Le concrezioni e in particolare le stalagmiti, sono in grado di registrare con precisione e dettaglio (talora con risoluzione annuale o addirittura sub-mensile), i cambiamenti del clima e dell'ambiente negli ultimi 500.000 anni (Borsato & Forti, 2005). Un esempio tangibile lo si può osservare nello studio di Genty et al. (2003) rivolto alle stalagmiti provenienti dalla grotta di Villars (Sud della Francia). Il lavoro dimostra che le variazioni secolari nel  $\delta^{13}\text{C}_c$  sono controllate principalmente dalla quantità di biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ) biogenico disciolto nell'acqua di percolazione, che è legato alla rapidità con cui i microrganismi decompongono la materia organica, la quale a sua volta dipende dalla temperatura (Frisia, 2005). Molta attenzione viene anche mostrata per i processi di filtraggio del segnale mediante i quali il tempo, le stagioni e le fluttuazioni climatiche e ambientali a lungo termine vengono codificate in speleotemi (Fairchild et al., 2006).

### 1.2. Processi di formazione delle cavità carsiche

Il carsismo è l'insieme dei processi che definiscono la dissoluzione delle rocce solubili da parte delle acque sotterranee che determinano la formazione di cavità di dimensioni variabili (da millimetri a decine di metri e chilometri) nel sottosuolo. La dissoluzione avviene in presenza di condizioni strutturali e tessiturali adeguate, date dalla presenza di discontinuità (stratificazione, giunti, fratture ecc.) (De Waele & Piccini, 2008). La formazione di carsismo è legata alla correlazione di rocce specifiche in quanto devono essere solubili e lasciare poco residuo, in modo che gli

interstizi allargati dai processi di soluzione rimangono aperti. Le rocce carsificabili (che possono essere disciolte) dalle acque sotterranee sono: evaporiti (gesso, anidrite e alogenuri); rocce carbonatiche (calcere e dolomia) e quarzite (creano carsismo solo in condizioni di estrema umidità). L'azione di questi processi, oltre a modellare lentamente il paesaggio, contribuisce significativamente ad aumentare la permeabilità delle masse rocciose e di conseguenza crea le condizioni più favorevoli per la conservazione di importanti riserve idriche (Santangelo & Santo, 2005). Come mostrato in Figura 1.1, il sistema carsico si sviluppa preferenzialmente lungo alcuni orizzonti specifici.

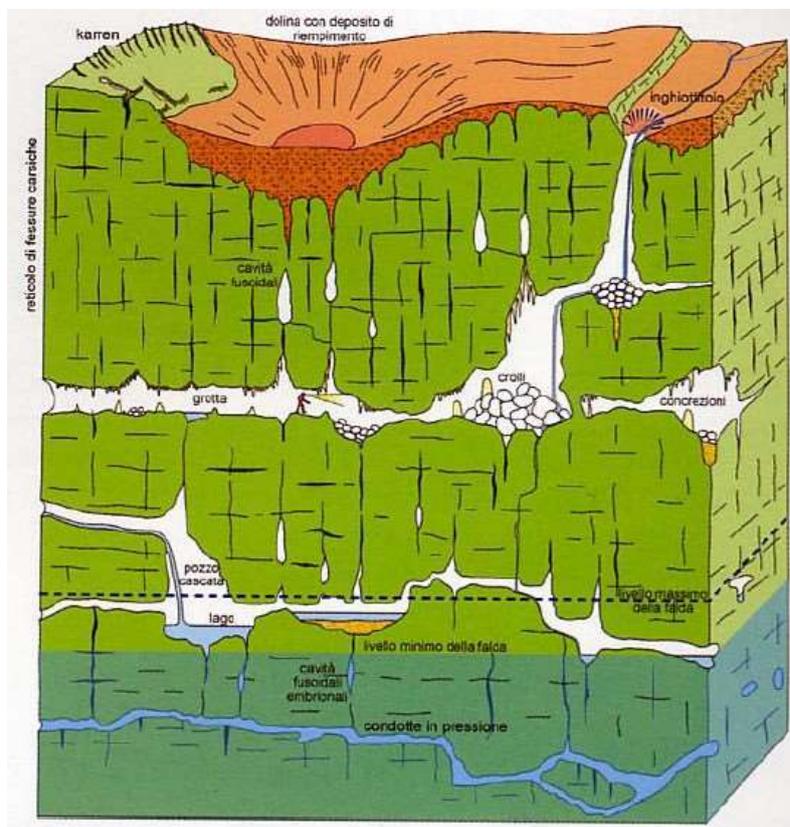
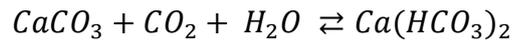


Figura 1.1 Carsismo superficiale e profondo e diverse forme carsiche (Sauro, 1986).

In questa tesi verrà illustrato il fenomeno carsico che si verifica nelle rocce carbonatiche, poiché il fulcro di questo studio è l'area del Parco Regionale Campo dei Fiori, vicino a Varese in Lombardia, dove esiste un sistema carsico ben

sviluppato all'interno delle rocce carbonatiche. Inoltre, il processo carsico nelle rocce carbonatiche è il più studiato in quanto calcare e dolomia costituiscono la grande prevalenza di rocce solubili sulla Terra. Infatti, circa il 12% della superficie terrestre è costituita da rocce carbonatiche.

La relazione chimica che regola il fenomeno carsico nelle rocce carbonatiche è data dalla formula:



*Carbonato di calcio + Anidride carbonica + Acqua  $\rightleftharpoons$  Bicarbonato di calcio (solubile)*

Il carbonato di calcio a contatto con l'anidride carbonica e l'acqua si trasforma in bicarbonato di calcio, che può essere sciolto in soluzione. Questo fenomeno è favorito dalle basse temperature e dall'alta pCO<sub>2</sub>. Quando la reazione sopra avviene da sinistra a destra, si ha la dissoluzione del carbonato di calcio dalla roccia del substrato e la conseguente formazione della cavità carsica. Quando la reazione avviene verso sinistra si ha la precipitazione del carbonato di calcio e la conseguente formazione all'interno delle grotte di concrezioni, ossia formazioni di depositi carbonatici, solitamente cristalline. Le concrezioni più note sono stalattiti e stalagmiti (Santangelo & Santo, 2005).

Gli ambienti carsici, indipendentemente dal tipo di roccia in cui si formano, possono essere suddivisi in due categorie a seconda della posizione (superficiale o profonda) e dall'origine dell'acqua di dissoluzione. Viene quindi usato il termine "*carsismo epigenetico*" quando il processo carsico colpisce rocce solubili poco profonde e la superficie (carsismo superficiale) ed è correlato con la circolazione superficiale delle acque sotterranee meteoriche legate all'idrogeologia locale. Invece, il *carsismo ipogenetico* è associato alla dissoluzione da fluidi ascendenti provenienti da acque sotterranee sottosature al di sotto di rocce solubili (Ford, 2006).

Questi tipi di ambienti sono rappresentati nella Figura 1.2 in cui si possono osservare i tipi di forme e depositi presenti nei diversi tipi di carsismo epigenetico ed ipogenetico.

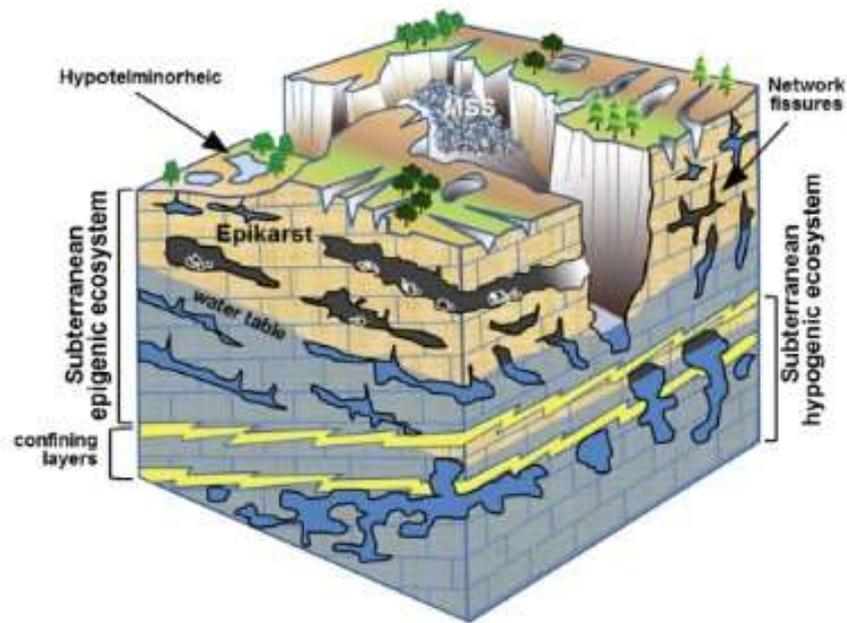


Figura 1.2 Differenza tra carsismo ipogenetico ed epigenetico (Sendra & Reboleira, 2014).

### *Carsismo ipogenetico*

Il carsismo ipogenetico si forma da acque profonde in risalita. Il limite di profondità è difficile da stabilire, ma i dati disponibili suggeriscono che opera entro almeno diversi chilometri (Klimchouk, 2017). La presenza di fluidi aggressivi ricchi in  $\text{CO}_2$  e in  $\text{H}_2\text{S}$  in risalita verso litologie solubili crea cavità carsiche. Questi fluidi sono indipendenti dalle acque meteoriche piovane che arrivano dalla superficie e tendono ad essere indipendenti dal clima. Il movimento di risalita delle acque determina l'inizio della circolazione sotterranea e grazie all'azione meccanica di queste, l'acqua crea un allargamento delle cavità che porterà alla prima fase di formazione delle cavità carsiche ipogee. A differenza del carsismo epigenetico, il carsismo ipogenetico si sviluppa in tempi molto più lunghi. Le Grotte di Frasassi (Marche) sono considerate un esempio di carsismo ipogenetico (Galdenzi, 2017).

### *Carsismo epigenetico*

Questo tipo di carsismo è prodotto da acque meteoriche che si infiltrano nel terreno e nelle rocce affioranti. Le acque provenienti dalla superficie producono dissoluzione

nella zona vadosa e al limite con la zona freatica, portando alla formazione di grotte superficiali. Entrambe le grotte utilizzate per lo studio di questa tesi fanno parte del carsismo epigenetico.

### **1.3. Ambienti carsici nel carsismo epigenetico**

Nel carsismo epigenetico sono evidenziati tre ambienti (visibili in Figura 1.3):

1) Una zona vadosa, che si trova situata dalla superficie fino alla superficie piezometrica (profondità della falda acquifera). In questa zona si hanno acque meteoriche che attraversano pozzi e meandri sotterranei. Nella zona vadosa si crea una rete di cavità lungo faglie e fratture (Ford & Williams, 1989). In quest'area si trovano cavità con sviluppo prevalentemente verticale come pozzi, canyon e morfologie fusoidali (Santangelo & Santo, 2005). Dato che la zona vadosa non viene mai riempita di acqua si formano condotti chiamati "rami fossili" all'interno dei quali si possono sviluppare concrezioni.

2) Zona epifreatica (o di transizione), la quale può essere stagionalmente invasa dall'acqua oppure può rimanere asciutta. Solitamente la percolazione dell'acqua piovana avviene attraverso fratture e inghiottitoi principalmente nelle stagioni invernali e primaverili quando si ha un flusso più abbondante. Il passaggio continuo dell'acqua presente in questa zona non permette la formazione di concrezioni.

3) La terza zona è la zona freatica, in cui si ha dissoluzione orizzontale. In questa zona sono raccolte le infiltrazioni di acqua, il livello superiore può oscillare come conseguenza dei cambiamenti nell'alimentazione (Santangelo & Santo, 2005). Nella zona freatica, la dissoluzione per acqua è legata principalmente alle oscillazioni del livello delle acque sotterranee; si ha quindi la formazione di grotte caratterizzate da bassi gradienti longitudinali, portando quindi allo sviluppo di condotti prevalentemente orizzontali che seguono l'andamento della falda acquifera (Ford & Williams, 1989).

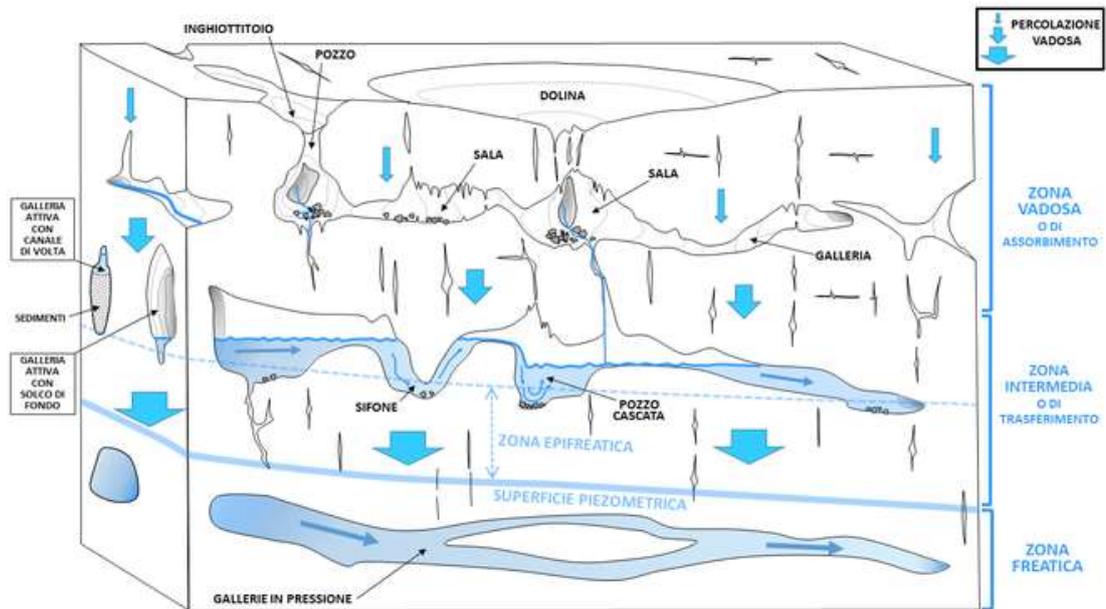


Figura 1.3 Ambienti presenti nel sistema carsico  
[https://it.wikibooks.org/wiki/Scienze della Terra per le superiori/Il carsismo](https://it.wikibooks.org/wiki/Scienze_della_Terra_per_le_superiori/Il_carsismo)

#### 1.4. Processi e fattori di controllo nello sviluppo del carsismo in rocce carbonatiche

I processi che portano alla formazione di cavità carsiche sono influenzati da tre proprietà riguardanti le rocce del substrato, che sono permeabilità, solubilità e dissoluzione.

- *Permeabilità e porosità delle rocce carbonatiche*

La permeabilità (o conducibilità idraulica) misura la capacità di una roccia di trasmettere fluidi (quanto del fluido può fluire e riempire la porosità della roccia). Il grado di permeabilità dipende non solo dalle proprietà della roccia ma anche dal mezzo trasmesso (acqua o idrocarburi). Il grado di permeabilità dipende non solo dalle proprietà della roccia ma anche dal mezzo trasmesso (acqua o idrocarburi). Il grado di permeabilità nel sottosuolo è di ordini di grandezza inferiori a quelli della superficie. La permeabilità nelle rocce è controllata dalla porosità, dalla presenza di giunti e discontinuità strutturali ed infine dalle litologie presenti alla base della successione.

La porosità influenza la quantità di liquido che può essere contenuta nella roccia. La porosità dipende dall'ambiente di deposizione che esercita un notevole controllo sulla permeabilità primaria poiché definisce la dimensione iniziale, la forma e il grado di connessione tra i pori. La profondità influenza la porosità, poiché nei carbonati la porosità decresce con la profondità per via della compattazione meccanica e chimica. A differenza delle rocce carbonatiche, la dolomite è meno compattabile e ha un comportamento più fragile. In conclusione, porosità e permeabilità sono il risultato dell'ambiente deposizionale e della storia diagenetica e di seppellimento della roccia.

- *Solubilità delle rocce carbonatiche*

La solubilità delle rocce carbonatiche è dovuta alla presenza di anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), che entrando in soluzione in acqua forma acido carbonico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) che, a sua volta, si dissocia contribuendo ad acidificare la soluzione con la produzione di protoni ( $\text{H}^+$ ). In particolare, la solubilità della calcite in acqua pura (senza  $\text{CO}_2$ ) ad una temperatura di  $25\text{ }^\circ\text{C}$  è di circa  $14\text{ mg/L}$ . Con piccole quantità di  $\text{CO}_2$  disciolta, sempre ad una temperatura di  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 litro di acqua scioglie  $60\text{ mg}$  di calcite e  $50\text{ mg}$  di dolomite. Quando la  $p\text{CO}_2$  è 100 volte più alta, alla stessa temperatura la solubilità dei carbonati aumenta significativamente, raggiungendo  $400\text{ mg/L}$  di calcite e  $300\text{ mg/L}$  di dolomite (De Waele & Piccini, 2008).

La quantità di  $\text{CO}_2$  nei suoli dipende dal clima e dal tipo di substrato; più precisamente, tale quantità dipende dalla porosità del suolo, dalla temperatura, dalla presenza di acqua e dall'attività biologica. La concentrazione di anidride carbonica presente nell'atmosfera e contenuta nel suolo si esprime in pressione parziale. Più la  $p\text{CO}_2$  aumenta nell'aria e sulla superficie dell'acqua e più  $\text{CO}_2$  si dissolve in acqua meteorica. I valori di  $\text{CO}_2$  sono: a) nell'aria circa  $0,04\%$ , b) nei terreni si hanno valori di  $\text{CO}_2$  che variano tra  $0,1$  e  $15\%$  (di solito  $0,3-10\%$ ), mentre c) nell'atmosfera di una grotta si hanno valori di  $\text{CO}_2$  di circa 25 volte maggiori della concentrazione di anidride carbonica presente nell'atmosfera esterna (De Waele & Piccini, 2008).

- *Dissoluzione di rocce carbonatiche*

La dissoluzione di calcare e dolomia avviene in un sistema con  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{MgCO}_3$  secondo l'equazione riportata sopra (paragrafo 1.2) che è il risultato di sei reazioni che si verificano contemporaneamente. Queste sei reazioni sono:

1. Dissoluzione della  $\text{CO}_2$  atmosferica in acqua secondo la formula:  $\text{CO}_2(\text{gas}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{w})$ ;
2. La  $\text{CO}_2$  viene disciolta fino allo 0,75% a 4 °C formando acido carbonico:  $\text{CO}_2(\text{w}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ;
3. Doppia dissoluzione dell'acido carbonico:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  e  $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ;
4. Quando acqua e roccia carbonatica entrano in contatto, gli ioni vengono liberati dal reticolo cristallino, attraverso un processo fisico:  $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ;
5. A questo punto la  $\text{CO}_2$  è associata a  $\text{H}^+$ :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$ ;
6. La soluzione si esaurisce in  $\text{CO}_2$ .

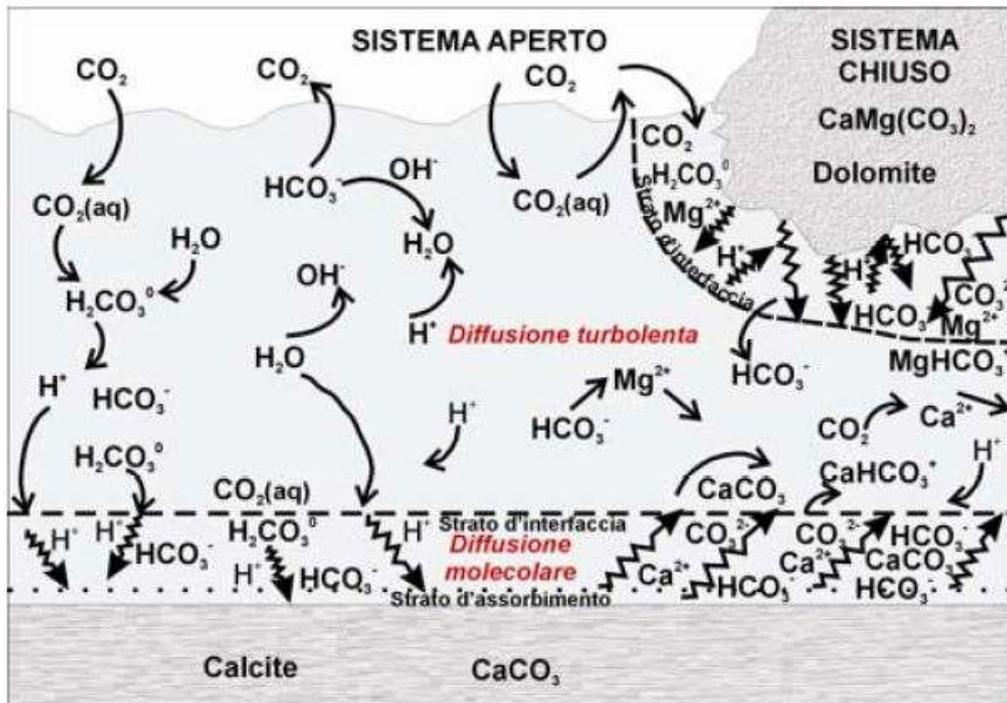


Figura 1.4 Reazione di dissoluzione del carbonato di calcio in sistemi chiusi e aperti: sistema aperto roccia-acqua-aria (sopra), sistema chiuso acqua-aria (nel mezzo) e sistema chiuso roccia-acqua (sotto) (De Waele, & Piccini, 2008).

Come mostrato nel diagramma di Figura 1.4, la reazione di dissoluzione ha luogo in modo diverso a seconda che si tratti di un sistema aperto o di un sistema chiuso. Un sistema viene definito aperto quanto tutte le fasi di stato sono libere di scambiare molecole simultaneamente; mentre, un sistema viene definito chiuso, quando solo due fasi possono interagire simultaneamente in un dato luogo. Fondamentalmente, queste reazioni sono influenzate dalla pressione parziale di  $\text{CO}_2$  della temperatura e dell'acidità. L'equilibrio tra l'acido carbonico e il suo primo prodotto di dissoluzione è disturbato dalla combinazione di  $\text{H}^+$  con  $\text{CO}_3^{2-}$ , con una conseguente nuova dissociazione. Per mantenere l'equilibrio, la  $\text{CO}_2$  fisicamente disciolta viene idratata e quindi l'equilibrio con la  $\text{CO}_2$  atmosferica si diffonde nella soluzione. Così, tutti i passaggi della reazione vengono riattivati dall'associazione di  $\text{H}^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  fino a raggiungere un nuovo equilibrio. Pertanto, i processi di dissoluzione non devono essere considerati solo statici, ma anche dinamici (Bögli, 1980).

Le formazioni di ambienti carsici nelle rocce carbonatiche si verificano principalmente in climi umidi, legati a processi chimici e fisici. I processi fisici sono dovuti all'erosione come risultato di eventi meteorici che portano allo sviluppo di un gradiente; più grande è il gradiente idraulico e più energia dovrà avere l'acqua per spostarsi verso l'alto. Una volta infiltratesi nel terreno le acqua iniziano a muoversi lungo le discontinuità della roccia, collegando numerosi punti di entrata con i punti di uscita, in questa fase, l'espansione delle discontinuità avviene sostanzialmente a pieno carico (De Waele & Piccini, 2008).

Come mostrato in Figura 1.5, la dissoluzione ha un ruolo fondamentale nelle prime fasi della formazione delle grotte. Inoltre, lo sviluppo dei condotti carsici è dovuto all'azione dell'acqua meteorica e avviene secondo tre fasi principali:

1. Formazione di proto-condotti: avviene preferibilmente lungo orizzonti predisposti alla dissoluzione (con porosità o permeabilità consone) (Lowe, 2000);
2. Configurazione della rete di drenaggio preferenziale: una volta che il primo proto-condotto raggiunge la dimensione critica di 5 mm, si accentua la competizione tra i condotti, si ha quindi la configurazione di una rete di

drenaggio preferenziale e l'abbandono della maggior parte di percorsi minori formati durante la precedente fase (De Waele & Piccini, 2008);

3. Allargamento veloce dei condotti: i condotti preferenziali si allargano velocemente per via del flusso turbolento delle acque, aumentando la conducibilità idraulica con la formazione di una superficie piezometrica. La dimensione del condotto dipende dalla quantità di acqua che, almeno periodicamente, lo attraversa (De Waele & Piccini, 2008).

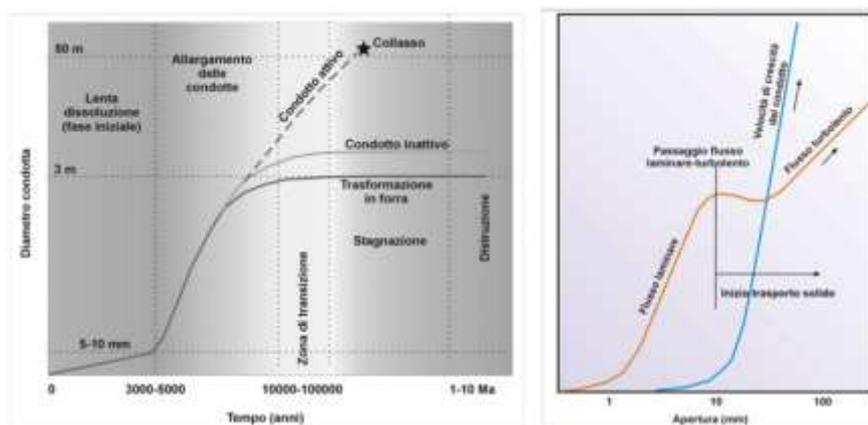


Figura 1.5 A sinistra il diagramma mostra un modello temporale di formazione ed evoluzione di un condotto carsico (White, 1988); sulla destra il diagramma mostra la relazione tra i tipi di flusso d'acqua e tassi di crescita dei condotti carsici (White, 1988).

Le morfologie carsiche dipendono dai processi di dissoluzione ed erosione e i condotti hanno dimensioni che vanno da pochi millimetri a decine di metri.

### 1.5. Formazione di speleotemi

Nel carsismo epigenetico, le acque meteoriche si infiltrano nel terreno e poi nella roccia (attraverso giunti, faglie ecc.). Quando l'acqua sotterranea emerge in una grotta, il degassamento della CO<sub>2</sub> contenuta nell'acqua porta alla precipitazione del carbonato di calcio e alla successiva formazione di diversi depositi di grotta, chiamati *speleotemi*.

La crescita degli speleotemi è controllata non solo dalla distribuzione dell'acqua ma anche dalla quantità che percola all'interno delle cavità e dalla chimica dell'acqua che filtra attraverso l'acquifero carsico. Quest'ultima proprietà è influenzata dalla geomorfologia e dal clima, sia superficiale sia della grotta, a sua volta controllato

dalla morfologia della cavità, dalle proprietà dell'acquifero e dai microclimi esterni. Lo sviluppo stesso degli speleotemi è influenzato dalle variazioni climatiche ed è favorito durante le fasi calde mentre può essere interrotto durante le fasi fredde (Holzkämper et al., 2005).

La circolazione dell'acqua attraverso le rocce del substrato e all'interno dell'ambiente carsico, porta alla formazione di diversi tipi di speleotemi. Gli speleotemi presenti delle grotte del Monte Campo dei Fiori prese in esame in questo studio sono:

- *Stalattiti*: queste concrezioni si formano ovunque vi sia acqua che gocciola dal tetto di una grotta depositando un cerchio di calcite o aragonite attorno alla goccia stessa (Fig. 1.7 e 1.8). Una volta che il deposito si è stabilizzato, si forma un "tubo di sintetizzazione" o "condotto centrale" che circonda la goccia. Questo condotto si trova all'interno della stalattite, all'interno del quale l'acqua non rilascia CO<sub>2</sub> e quindi non può depositare CaCO<sub>3</sub>, lasciando di conseguenza il tubo aperto. All'esterno del tubo centrale, l'acqua in seguito al degassamento della CO<sub>2</sub> diventa sovrassatura in carbonato di calcio e inizia a precipitare depositi di carbonato attorno al tubo. Una volta che il condotto centrale si chiude a seguito della crescita di calcite al suo interno, l'acqua scorre lungo la superficie esterna dello speleotema (Frisia & Borsato, 2010). Le stalattiti possono aver lunghezze che variano dal centimetrico al metrico. Sono assottigliate verso il basso e comunemente consistono di strati concentrici di cristalli allungati perpendicolarmente all'asse verticale centrale di crescita (asse che si estende dal soffitto verso il pavimento della grotta) (Frisia & Borsato 2010).

Secondo Bögli (1980), la goccia d'acqua in formazione perde il 10% del gradiente di CO<sub>2</sub> tra l'acqua emergente e l'atmosfera della grotta quando la goccia rimane sospesa per 1-2 secondi. Quando la goccia d'acqua rimane sospesa per 100 secondi, perde circa il 25% e perde il 62% del gradiente di CO<sub>2</sub> quando rimane sospesa per un'ora. In definitiva, le stalattiti sono precipitati carbonatici con crescite coniche che mostrano lamine di crescita stratificata, parallela alla superficie esterna. Hanno diverse configurazioni che possono essere fatte risalire alla forma della parete da cui arriva la goccia d'acqua, come mostrato in Figura 1.6.

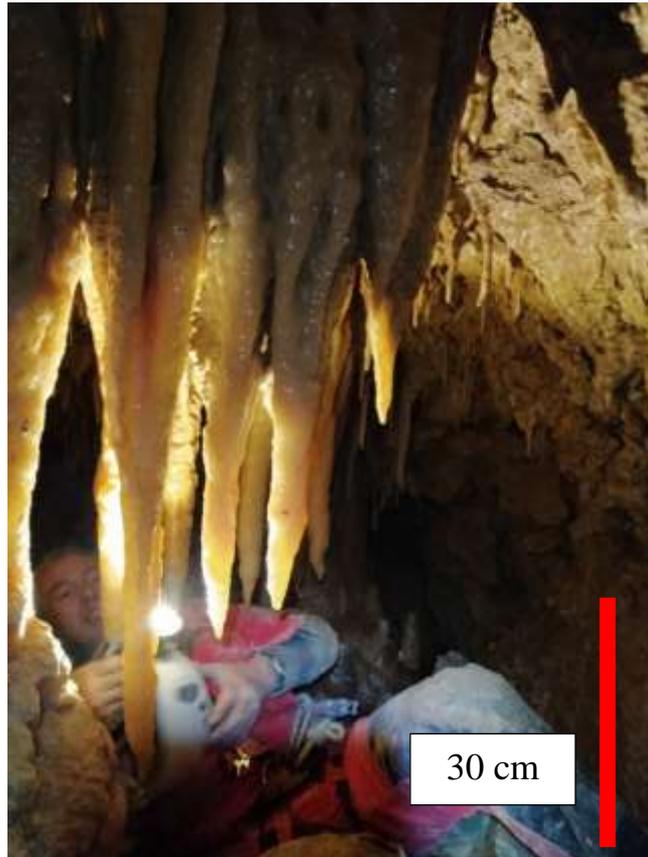


Figura 1.6 Stalattite (Grotta Via col Vento - Monte Campo dei Fiori – Foto di Elisabetta Gelmo).

Se il luogo di derivazione della goccia è una superficie regolare, la stalattite avrà una forma cilindrica e viene definita di *tipo 1*. Invece, se le stalattiti crescono su un interstizio svilupperanno un canale centrale all'interno, largo 2-3 mm e vengono definite di *tipo 2* (Bögli, 1980). Solitamente, il canale all'interno della stalattite è vuoto, ma può anche essere riempito da cristalli di calcite quando non si ha un flusso d'acqua.

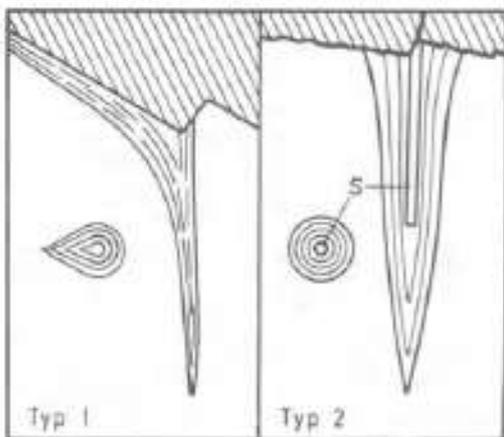


Figura 1.7 Stalattiti di tipo 1 e di tipo 2 in sezione longitudinale e trasversale. Se il condotto centrale è primario (Bögli, 1980).

La differenza tra la formazione dei due tipi di concrezioni è legata all'abbondanza del flusso d'acqua. Questa differenza è quindi anche il deposito di  $\text{CaCO}_3$  diminuisce in modo esponenziale con l'aumentare del flusso d'acqua. Durante i flussi abbondanti vengono create stalattiti di tipo 1, mentre, in caso di flussi non abbondanti, si creano stalattiti di tipo 2.

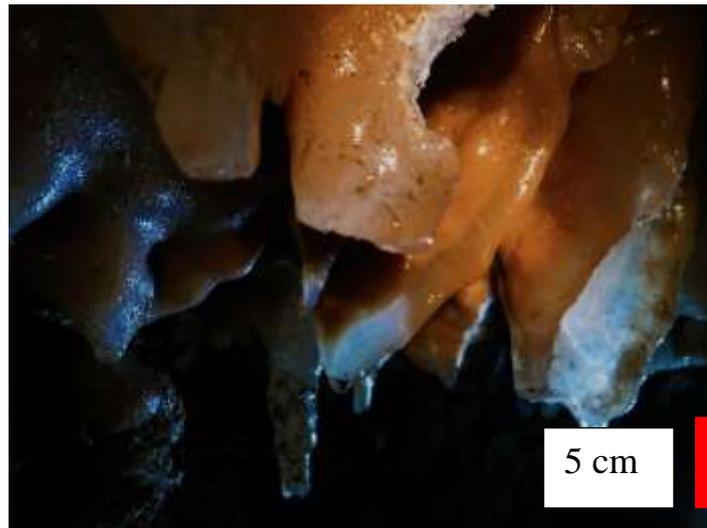


Figura 1.8 Stalattite di tipo vela (Grotta Scondurava –Monte Campo dei Fiori- Foto di Elisabetta Gelmo).

Esiste un altro tipo di stalattite che prende nomi diversi a seconda degli autori; i nomi più comuni sono *drappeggi* o *vele* (Fig. 1.8). Queste concrezioni si formano quando la percolazione della goccia avviene lungo il tetto della grotta inclinata. Questi speleotemi seguono quindi l'inclinazione della superficie evitando punti irregolari (Fig. 1.9). Man mano che la goccia scorre deposita quantità variabili di carbonato di calcio che daranno luogo a strisce ben visibili le quali, a seconda delle impurità trasportate dall'acqua, potranno avere colori diversi e trasparenze diverse.

I drappeggi possono raggiungere lunghezze di diversi metri, ma hanno spessore limitato da 1,25 a 1 cm (Bögli, 1980). La fine delle vele avviene principalmente con una stalattite di tipo 1.

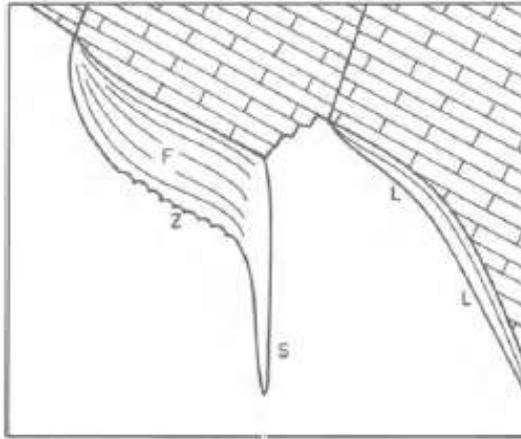


Figura 1.9 Stalattite di tipo vela con terminazione a stalattite di tipo 1 (Bögli., 1980).

- *Stalagmiti*: comunemente si formano a seguito del gocciolamento proveniente dalle stalattiti e crescono dal pavimento della grotta verso il soffitto (Frisia & Borsato, 2010). Le stalagmiti sono costituite da strati uno sopra l'altro. Le stalagmiti presentano morfologie che variano da coniche a cilindriche (Frisia & Borsato, 2010).

Kaufmann (2003) ha dimostrato che il tasso di crescita e il diametro delle stalagmiti sono controllati dal clima. Franke (1961a, 1961b, 193b, 1965b, 1968, 1975) ha studiato le leggi che controllano la formazione delle stalagmiti e ha dimostrato che il diametro di equilibrio di una stalagmite dipende da:

$$d = 2 \sqrt{\frac{C_o \cdot q}{\pi \cdot v}}$$

Dove:

$C_o$  = materiale depositato dall'unità di volume della soluzione;

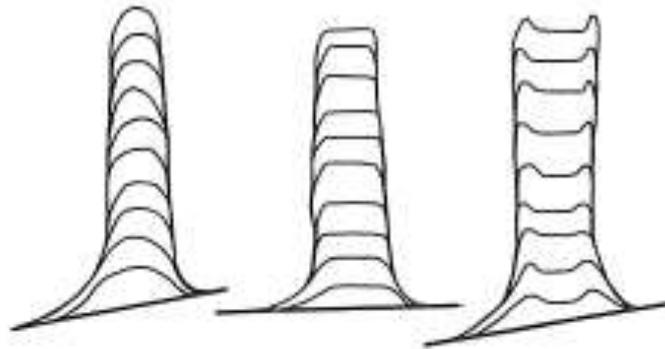
$q$  = quantità d'acqua che cade nell'unità di tempo;

$v$  = tasso di crescita;

Se l'altezza da cui cade la goccia d'acqua sulla stalagmite è sufficientemente alta,  $C_o$  e  $v$  son costanti e quindi il diametro di crescita dipenderà esclusivamente dalla quantità d'acqua che alimenta la stalagmite stessa. Questo spiega perché in una grotta possono coesistere stalagmiti di dimensioni diverse ma con età simili (Borsato & Forti, 2005). Pertanto, il diametro della stalagmite è in gran parte controllato dal

tasso di gocciolamento (intervallo di tempo tra le cadute successive delle gocce) che è legato alle precipitazioni: si formano stalagmiti di grandi diametri durante i periodi umidi (Frisia & Borsato, 2010).

Bögli (1980) è stato il primo a dedurre che la loro formazione inizia con il deposito di una crosta di  $\text{CaCO}_3$ . La forma della punta della stalagmite è controllata dall'altezza di caduta della goccia. Quando l'altezza è limitata a pochi centimetri, la stalagmite avrà una punta convessa. Con l'aumentare dell'altezza di caduta, la punta passerà ad avere una forma piatta, fino ad essere cava (Fig. 1.10).



*Figura 1.10 Sezioni longitudinali delle stalagmiti; da sinistra a destra si ha la geometria della punta in base all'altezza di caduta della goccia (Bögli., 1980.)*

Nelle stalagmiti i cristalli crescono con il loro asse di crescita perpendicolare al substrato (Frisia & Borsato, 2010). All'interno di esse sono stati osservati cambiamenti mineralogici ciclici, interpretati come riflettenti di variazioni stagionali nella composizione delle acque piovane (Frisia & Borsato, 2010).



*Figura 1.11 Rappresentazione di una stalagmite alta circa 2 m (foto di Marco Venegoni. Grotta delle Arenarie – Monte Fenera).*

La forma e il diametro di questo tipo di concrezioni dipendono dalla portata dell'acqua, in quanto la stalagmite sarà stretta in presenza di flussi più bassi, viceversa sarà più spessa in presenza di flussi più abbondanti (Fig. 1.11).



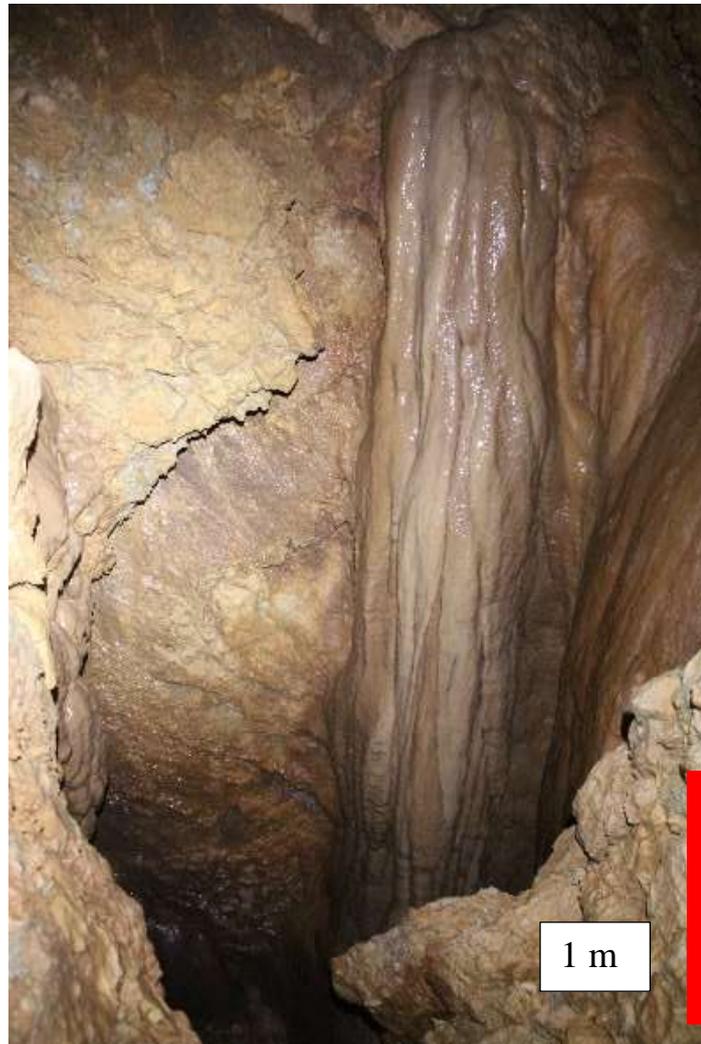
*Figura 1.12 Rappresentazione di una colonna proveniente dall'unione di una stalattite con una stalagmite. Altezza circa 4 m (Grotta di Frasassi – Marche - Foto di Elisabetta Gelmo).*

Le stalattiti e le stalagmiti crescono l'una verso l'altra e possono eventualmente unirsi in una colonna, come mostrato in Figura 1.12.

Come per le stalattiti, il colore delle stalagmiti dipende dalle impurità presenti nell'acqua; quindi, si possono vedere diversi strati con colori e trasparenze differenti che rappresentano tempi diversi di flusso d'acqua con impurità diverse.

- *Flowstone*: questo tipo di concrezione si forma da un flusso di acqua ricca in  $\text{CaCO}_3$  lungo una superficie inclinata. A differenza delle stalattiti a drappoggio, i flowstone si formano sulle pareti della grotta. Questo tipo di speleotema è visibile in Figura 1.13. Su tutta la superficie di questo speleotema c'è un sottile strato d'acqua.

Nei flowstone i cristalli crescono allungati nel senso del substrato (Frisia & Borsato, 2010). Possono raggiungere diversi metri di spessore e decine o centinaia di metri di lunghezza nella direzione del flusso. I depositi di flowstone si formano attraverso il degassamento di una sottile corrente d'acqua che è leggermente sovrassatura rispetto al carbonato di calcio (Frisia & Borsato, 2010). Come per tutte le altre concrezioni, i colori dei flowstone dipendono anche dalle impurità contenute nell'acqua. Si formano strati di vari colori, in particolare: le sostanze organiche creano strati con colori che vanno dal giallo al marrone, gli ossidi di ferro e gli idrossidi producono un colore oca, le concrezioni in cui si ha rame all'interno i colori variano dal blu al verde (sono molto rari), mentre l'acqua pura causa la precipitazione di speleotemi bianchi (Bögli, 1980).



*Figura 1.13 Flowstone (foto di Marco Venegoni. Grotta Via col Vento – Monte Campo dei Fiori).*

- *Eccentriche*: questo tipo di speleotemi è certamente il più affascinante. Il nome deriva dalla forma e dalle geometrie che si creano in quanto sembrano andare contro la forza della gravità. Quando la formazione della concrezione avviene dal tetto della grotta verso il basso sono chiamate *elittiti*, mentre quando queste formazioni crescono dal pavimento della grotta e vanno verso l'alto, sono chiamate *eligmiti* (Fig. 1.14).

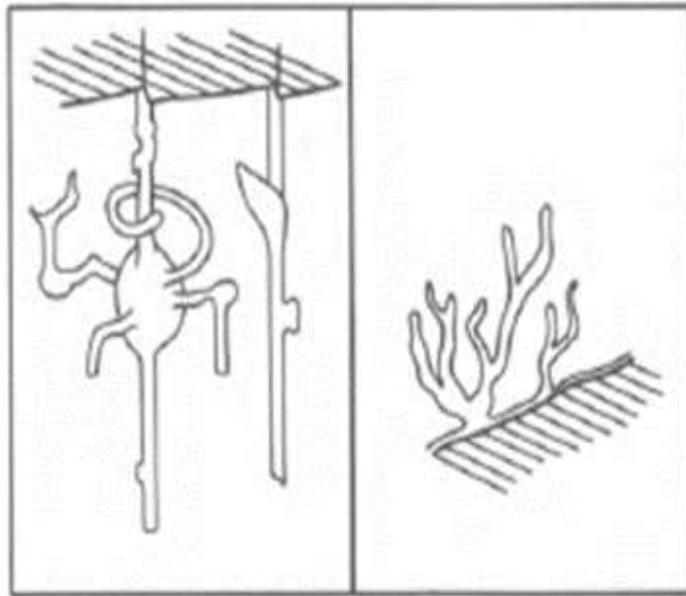


Figura 1.14 elittiti ed eligmiti (Bögli, 1980).

Le concrezioni eccentriche crescono sia sulla parete della grotta che sulle stalattiti (Fig. 1.14 e 1.15). La loro particolarità è che sfidano la forza di gravità, sono di piccole (pochi millimetri), contorte e dendritiche. La loro origine è stata a lungo oggetto di dibattiti, ma l'ipotesi più accreditata sulla formazione è attribuibile all'evaporazione dell'acqua, in quanto questa evapora prima che si possa formare una nuova goccia.



*Figura 1.15 Concrezioni eccentriche su una stalattite (Grotta delle Arenarie – Monte Fenera).*

La massa d'acqua che emerge è così piccola che la forza gravitazionale è inferiore all'effetto della tensione superficiale (Bögli, 1980). Ovviamente, con l'aumentare del flusso d'acqua, cessa la formazione di concrezioni eccentriche e si forma una normale stalattite o stalagmite. Inoltre, Corbel (1947) ha dimostrato che la loro formazione può essere attribuita alle particelle insolubili presenti nel canale centrale, in quanto la loro concentrazione alla fine del canale e grazie alla presenza di un flusso d'acqua molto basso, influenza la direzione di crescita della concrezione. Una vecchia ipotesi, tuttavia, tiene conto dell'influenza dell'evaporazione. Glory (1936) spiega come condizioni meteorologiche di vento leggero possa sviluppare concrezioni eccentriche contro il vento, mentre venti più forti costringono questi speleotemi a crescere nella direzione opposta. Questa ipotesi, tuttavia, non è mai stata pienamente convalidata.

- *Concrezioni a coralli*: questo tipo di concrezione prende il nome dalle forme che assume, come mostrato in Figura 1.16, assomigliano a coralli. La formazione di questi depositi è attribuita all'evaporazione dell'acqua che sale per capillarità e poi evapora.



1.16 Concrezioni a coralli (foto di Marco Venegoni. Grotta del Frassino – Monte Campo dei Fiori).

- *Pisoidi*: questi grani formati generalmente da carbonato di calcio, presentano un rivestimento concentrico (Melim & Spilde, 2018). A questo tipo di concrezioni sono stati attribuiti vari nomi, tra cui perle di grotta, ooidi di grotta e pisoliti (Donahue, 1969; Jones & MacDonald, 1989; Jones, 2009; Gradziński et al., 2012). I pisoidi presentano una forma variabile, da sferica a ovale, oppure irregolare. I pisoidi hanno generalmente un diametro inferiore a 1 cm, ma possono arrivare fino a 15 cm (Fig. 1.17). In sezione trasversale, presentano un nucleo di materiale esterno, di solito costituito da frammenti di roccia detritica o particelle minerali; il nucleo si trova racchiuso in strati concentrici di calcite precipitata dove l'asse dei cristalli è orientato radialmente (Hahne et al., 1968).

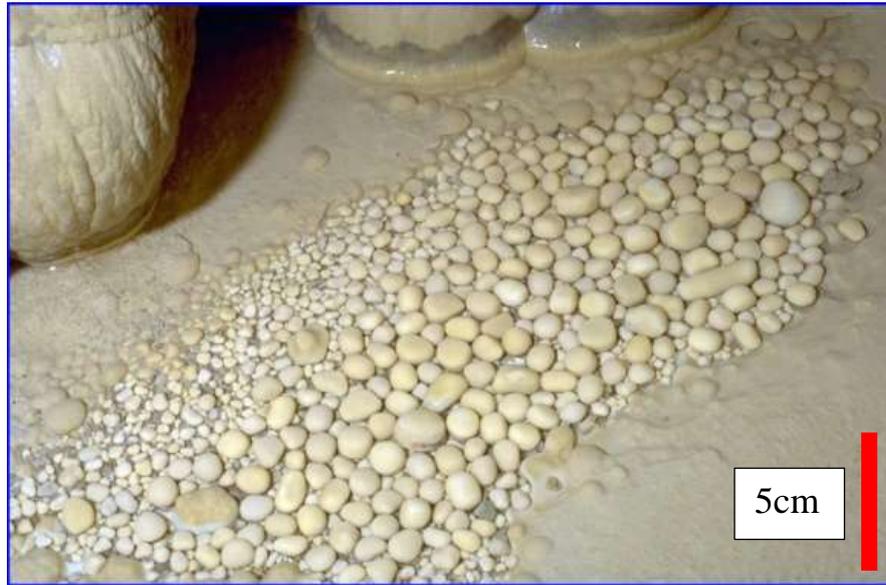


Figura 1.17 Pisoidi (foto di Marco Venegoni, Grotta Schiaparelli – Monte Campo dei Fiori).

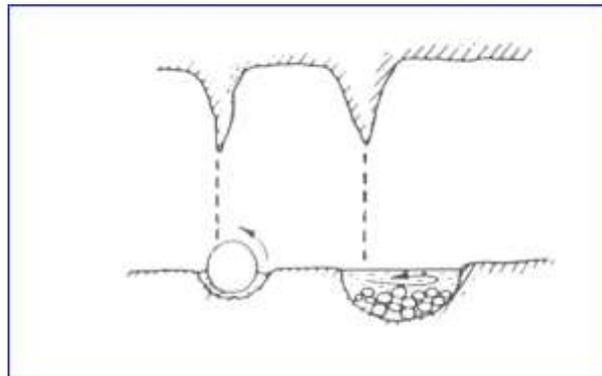
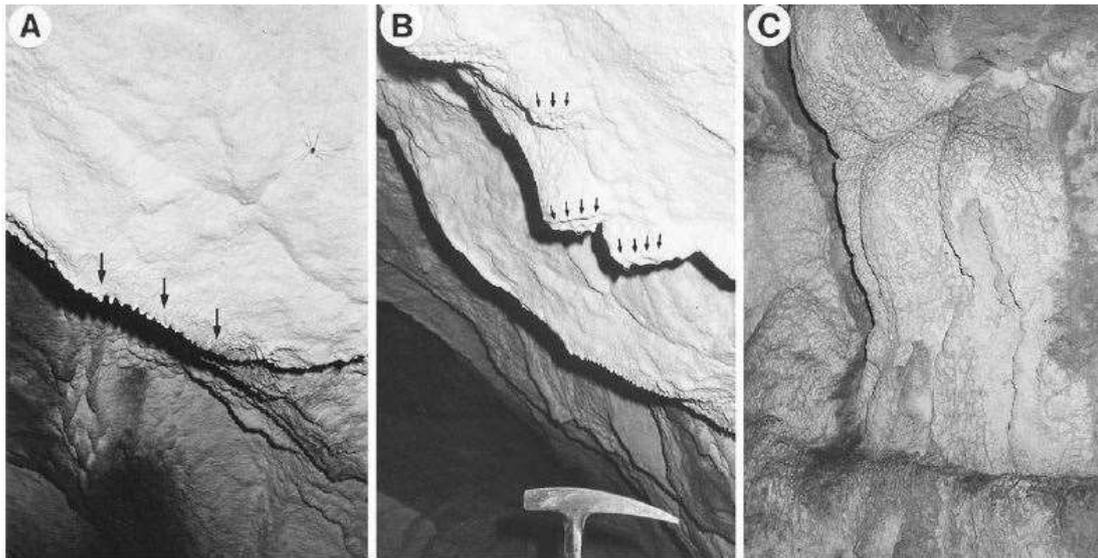


Figura 1.18 processo di formazione delle pisoliti (Bögli, 1980).

La loro formazione (visibile in Figura 1.18) è attribuibile ai ristagni d'acqua in cui si ha un movimento costante dovuto alla caduta di gocce d'acqua. Queste acque sono ricche di  $\text{CaCO}_3$  e provocano la deposizione di calcite. Il costante movimento dell'acqua assicura che le perle della grotta (pisoliti) crescano come singoli gruppi senza attaccarsi con forme più o meno circolari. Secondo alcuni autori (come Hahne et al., 1968 e Kirchmayer, 1964) il periodo di formazione delle pisoliti può variare tra 25 e 170 anni.

- *Moonmilk*: questo tipo di concrezione (Fig. 1.19) è composta da una miscela bianca di cristalli di carbonato di calcio microscopici formati dal 35-70% di acqua (Bögli, 1980). La formazione di moonmilk sembra dipendere dalla presenza di microrganismi che influenzano la precipitazione di carbonato di calcio (Frisia & Borsato, 2010). Si tratta di un deposito poroso plastico costituito da cristalli fibrosi di calcite e acqua (Borsato et al., 2000). Nelle rocce dolomitiche questo speleotema contiene 0,05%-10% di idromagnesite e huntite (Bögli, 1980). Il moonmilk può formare depositi di grandi dimensioni (metriche) oppure di piccole dimensioni lungo il tetto e le pareti della grotta. Questo tipo di concrezione si forma in condizioni ambientali in cui altri speleotemi non possono formarsi (Frisia & Borsato, 2010). L'acqua di formazione delle concrezioni moonmilk è poco satura rispetto alla calcite e può anche essere sottosatura (Borsato et al., 2000). La loro formazione è ancora motivo di studi, ma l'ipotesi più accreditata è attribuibile all'attività microbica. La respirazione microbica rimuove CO<sub>2</sub> dalla soluzione madre e, aumentando la supersaturazione della soluzione, favorisce la precipitazione della calcite (Frisia & Borsato, 2010). Borsato et al. (2000) hanno potuto constatare che la formazione di moonmilk dipende dalla disponibilità illimitata di acqua e da temperature superiori a 3 °C, in quanto può essere datato radiometricamente sulla frazione organica ed ha un grande potenziale come archivio paleoclimatico. All'interno della Grotta del Frassino si possono osservare pareti e concrezioni ricoperte da moonmilk fossile.



*Figura 1.19 Calcite Moonmilk nella Caverna Staloti (ST). A) Moonmilk a vela di 5-40 mm di spessore, rivestimento del tetto calcareo. Le frecce indicano le vie preferenziali lungo le quali l'acqua scorre durante la stagione delle piogge. B) Stalattiti di moonmilk in crescita attiva. La precipitazione della calcite ha avuto luogo lungo il bordo esterno (frecce) della stalattite. Lo sviluppo di ogni goccia d'acqua si muove on il tempo lungo la circonferenza del cerchio. La testa del martello è lunga 20 cm. C) Moonmilk fossile. La rete scura sul deposito è argilla che riempie i canali poco profondi. Il fondo è quasi completamente rivestito da flowstone di argilla. Il campo visivo della foto è di 1 m di larghezza (Borsato et al., 2000).*

Gli speleotemi variano da compatti a porosi e contengono una percentuale di impurità che va da zero a diverse decine (tipicamente minerali argillosi con una componente di materia organica) Sono ricoperti da una piccola pellicola d'acqua, solitamente spessa 50-100  $\mu\text{m}$  (Dreybrodt, 1988; Baker et al., 1998). Di conseguenza, inclusioni fluide di aria e acqua si trovano all'interno delle concrezioni. Esse sono spesso allungate parallelamente alla direzione di crescita e in genere compongono dallo 0,05% allo 0,5% in peso degli speleotemi (McDermott et al., 2006). La maggior parte delle stalattiti e stalagmiti e altre concrezioni mostrano variazioni nella consistenza cristallina o nelle impurità che danno luogo a bande di laminazione sottili o su larga scala, che rilevano la storia della superficie di crescita e quindi aiutano la costruzione geochimica di serie temporali.

Inoltre, ci sono tre variabili importanti che contribuiscono alla crescita degli speleotemi e sono: la posizione rispetto all'ingresso della grotta, la profondità sotto la superficie e la posizione rispetto alla linea di flusso dell'acqua all'interno della grotta (Fairchild et al., 2006). La distribuzione della temperatura e le proprietà di ventilazione dei sistemi di grotte sono molto variabili, ma in genere i punti

all'esterno della grotta sono più soggetti a variazioni di temperatura stagionali (Spötl et al., 2005) e tendono ad avere più umidità. Più le grotte sono profonde, meno è probabile che il sistema idrologico sia legato ad eventi di infiltrazione. Pertanto, non esistono regole che rivelino una relazione tra età e lunghezza degli speleotemi, ma ci sono periodi di crescita rapida, periodi di crescita lenta e periodi di inattività. Questi periodi possono essere attribuiti a variazioni climatiche e intervalli di inattività della grotta, intesi come periodi in cui vi sono flussi d'acqua più o meno abbondanti.

### **1.6. Studio petrografico di speleotemi**

La crescita dei cristalli all'interno di speleotemi è condizionata dalla velocità di gocciolamento di acqua sovrassatura sulla superficie della concrezione. Le variazioni nel chimismo della soluzione, nella velocità del gocciolamento e nell'apporto di molecole organiche esterne, dipendono da fattori climatici quali la precipitazione media annua, dalla quantità di biossido di carbonio prodotta nel suolo e dalla capacità dei microrganismi presenti nel suolo di decomporre la materia organica (Frisia, 2005). Lo studio delle sezioni sottili di speleotemi serve quindi a ricavare informazioni sulle condizioni in cui le concrezioni si sono formate e permette un'interpretazione corretta delle loro proprietà chimiche (Frisia et al., 2000).

In contesti climatici caratterizzati da variabilità stagionale, la cristallizzazione nelle grotte è un processo ciclico, che si traduce in aggregati sincroni discriminabili visivamente o chimicamente (Stepanov, 1997). Infatti, se le caratteristiche della soluzione cambiano ciclicamente, cambieranno anche le tessiture nella cristallizzazione. Per esempio, in regioni a regime monsonico, o con una stagione piovosa marcata, si osserva anche a livello tessiturale un'annualità espressa da un livello di calcite porosa e uno di calcite compatta (Genty & Quinif, 1996). I cicli spesso non sono simmetrici e possono essere incompleti.

Kendall & Broughton (1978) propongono per i cristalli che compongono gli speleotemi il termine di cristalli composti, in quanto ogni cristallo osservabile microscopicamente o in sezione sottile è composto da unità inferiori sovrapposte (stacked) ) in continuità ottica con il substrato formatosi allo stesso tempo. Questa

organizzazione definisce un livello zero che comprende individui semplici di primo ordine (singoli cristalli) che hanno come unica struttura quella del reticolo cristallino (Frisia, 2005). Il primo livello è composto da cristalli che fanno da siti di nucleazione e crescita dei cristalli che compongono l'aggregato (secondo livello) (Self & Hill, 2003). Gli speleotemi sono formati dalla sovrapposizione di molti aggregati sia monomineralici, che composti da minerali differenti (Frisia, 2005).

Per determinare le tessiture presenti all'interno degli speleotemi studiati, sono state utilizzate le linee guida per l'analisi petrografica degli speleotemi (Figura 1.20, 1.21 e 1.22) redatte da Frisia & Borsato (2010) in cui sono sintetizzate le principali tessiture che compongono gli speleotemi.

Columnar Fabric					
Subtype	Short columnar	Columnar proper	Elongated columnar	Open columnar	Microcrystalline
Macroscopic appearance	Translucent	Translucent; rare impurities		Translucent/milky; crystals do not fully coalesce, porous	Milky, opaque, porous.
Microscopic features	LW ratio < 6/1	LW ratio ca. 6/1; elongation along the c-axis, uniform extinction	LW ratio >> 6:1; elongation along the c-axis, uniform to sweeping extinction	LW ratio = 6/1; pores between crystals. Elongation along the c-axis. Uniform extinction	LW ratio < 6/1. Crystals with irregular boundaries & patchy extinction.
	Regular stacking of crystallites in optical continuity. Crystallites are typically 50 to 100 µm wide and over 100 µm long				Irregular stacking of crystallites up to 4 µm wide and up to 50 µm long
	Visible laminae (defined by impurities or porous vs. compact calcite)				Laminae are visible but irregular
Mineral phase	Calcite	Calcite	Calcite, Aragonite	Calcite	Calcite
Microstructures	Dislocations (screw dislocations)		Dislocations, twins (in aragonite), modulated microstructures (in Mg-rich calcite)	Dislocations	Dislocations, lamellae, twins, subgrain boundaries
Environment of formation	Constant drip rate; relatively low and constant degree of calcite supersaturation		As in columnar proper, but Mg/Ca in the dripwater equal or higher 0.3	Variable discharge and degree of supersaturation	Variable discharge & supersaturation. Slcc commonly relatively low. Efficient growth inhibitors when discharge increases and supersaturation decreases
Deviation from equilibrium	Quasi-equilibrium	Quasi-equilibrium	Quasi-equilibrium	Increasing degree of disequilibrium & influence of kinetics	Quasi-equilibrium

Figura 1.20 Caratteristiche e proprietà microscopiche tipiche delle tessiture degli speleotemi descritti da Frisia & Borsato (2010) sulla base di osservazioni al microscopio effettuate su oltre 100 speleotemi (Frisia & Borsato, 2010). Fabric colonnare.

<b>Fans and Fibrous</b>				
Subtype	Rays	Acicular	Fibers	Whiskers
Macroscopic features	Translucent, possible presence of relict aragonite	Translucent/opaque	Milky	Translucent/milky
Microscopic features	L/W ratio exceeding 6:1, square crystal terminations (if aragonite prisms). Elongation along the c-axis. Uniform to patchy extinction	L/W ratio >> 6:1; crystals with acute termination. Elongation along the c-axis. Sweeping extinction across several crystals	Very narrow width ranging from a few to ca. 50 nm and length up to several $\mu\text{m}$ (L/W ratio >>6:1). Pliable. Square to "rounded" terminations	Similar to fibers, but rigid. Consisting of stacked rhombohedra. W: from 50 to 100 nm; L: several $\mu\text{m}$ . Square to pointed terminations
	Lamination not visible, banding (defined by compact vs. more porous crystals)		Layers and laminae visible in moonmilk	
Mineral phase	Aragonite	Calcite, aragonite	Calcite	Calcite, aragonite
Microstructures	Twins, dislocation loops, modulated microstructure subgrain boundaries	Dislocation loops, twins	No defects	No defects
Environment of formation	Regular but relatively low discharge. Some periods of dryness are possible. Antithipatic covariation between water Mg/Ca ratio and drip rate; high alkalinity and high pH of the feeding water		Observed in caves cut in pure limestone, high discharge, very low degree of supersaturation, but locally high at growth sites due to possible bacterial-mediation.	Fluctuating discharge, low supersaturation, periods of enhanced degassing.
Deviation from equilibrium	Quasi equilibrium to non-equilibrium. Variable influence of kinetics		Kinetics and influence of biological processes	High deviation from equilibrium

Figura 1.21 Caratteristiche e proprietà microscopiche tipiche delle tessiture degli speleotemi descritti da Frisia & Borsato (2010) sulla base di osservazioni al microscopio effettuate su oltre 100 speleotemi (Frisia & Borsato, 2010). Tessitura a ventaglio e fibrosa.

Type	<b>Dendritic</b>		<b>Micrite</b>	<b>Mosaic</b>
	Open	Compact		
Macroscopic features	Milky, opaque, porous	Opaque, non porous	Dark, opaque	Translucent
Microscopic features	Branching polycrystals composed of stacked rhombohedra (ca. 4 to 10 $\mu\text{m}$ in diameter) arranged in rods of W ca. 10 $\mu\text{m}$ and L > 100 $\mu\text{m}$ . Extinction in "branching" domains which cross-cut each other. Laminae and banding are blurred		rhombohedra 2 to 4 $\mu\text{m}$ wide. Patchy extinction	From euhedral (rhombohedra) to anhedral (serrated crystal boundaries). Crystals much larger than 4 $\mu\text{m}$ in diameter. Uniform to patchy extinction
Mineral phase	Calcite		Calcite	Calcite, possible aragonite relicts
Microstructures	High density of crystal defects: lamellae, twins, sub-grain boundaries, dislocations		Not known	May show modulated microstructure
Environment of formation	Fluctuating discharge. Variable degree of supersaturation from low to relatively high at the solid/liquid interface. Periods of prolonged degassing and possible effects of evaporation (common near cave entrances). Presence of impurities inhibiting growth sites. Possible effects of cyanobacteria in areas near the cave entrance		Commonly observed below or above hiatus. In flowstones it forms tiny aggregates. Possibly due to biomediated precipitation	Common as replacement of columnar, rays, acicular fabric consisting of aragonite. The most clear diagenetic fabric in speleothems
Deviation from equilibrium	High, strong influence of kinetics		Not known	Affected by diagenesis, otherwise an equilibrium form

Figura 1.22 Caratteristiche e proprietà microscopiche tipiche delle tessiture degli speleotemi descritti da Frisia & Borsato (2010) sulla base di osservazioni al microscopio effettuate su oltre 100 speleotemi (Frisia & Borsato, 2010). Tessitura dendritica, micrite e a mosaico.

### 1.7. Uso di metodologie degli isotopi stabili dell'ossigeno e del carbonio per lo studio degli speleotemi

Lo studio del segnale geochimico degli speleotemi è finalizzato alla redazione di archivi relativi ai cambiamenti climatici e alla datazione in età dei principali cambiamenti del sistema carsico. Gli speleotemi precipitati all'interno di una grotta sono collegati indirettamente ai cambiamenti climatici, in quanto essi determinano i tempi e la quantità di acqua che entra nella grotta. Il clima (insieme a variabili correlate come altitudine e topografia) influenza anche la colonizzazione della vegetazione, il cui sviluppo è fortemente influenzato dalla chimica dei sistemi e dalle proprietà del suolo (Fairchild et al., 2006).

La variabilità del rapporto isotopico e del fattore di frazionamento, durante le reazioni o i cambiamenti di stato di una sostanza nel tempo, è controllata da vari fattori fisici, chimici e ambientali. Le concrezioni sono studiate principalmente per identificare la registrazione dei cambiamenti climatici. Le concrezioni registrano variazioni termiche e climatiche in seguito alla dipendenza del frazionamento isotopico dell'ossigeno dalla temperatura nei passaggi da soluzione liquida a solido carbonato di calcio. I risultati ottenuti dallo studio geochimico sugli speleotemi hanno portato a progressi significativi nell'identificazione e nella datazione dei principali cambiamenti climatici. I cambiamenti nel segnale degli isotopi stabili dell'ossigeno negli speleotemi indicano quindi i cambiamenti nella temperatura e nella precipitazione annuale media. Essi mostrano modelli di variabilità in una gamma di quattro ordini di grandezza, da stagionale a decine di migliaia di anni. La Figura 1.23 fornisce un esempio di analisi ionica di una stalagmite prelevata da una grotta in Austria (Fairchild et al., 2006).

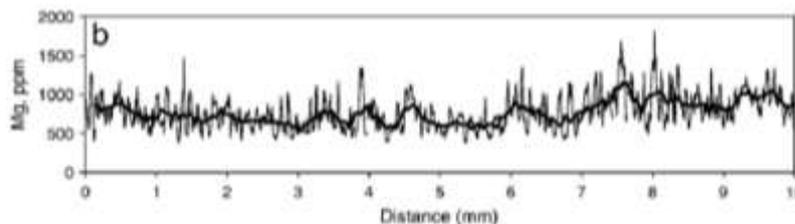


Figura 1.23 (b Esempio di analisi con sonda ionica di Mg in un segmento di stalagmite del XX secolo di 10mm (Obi 84, Grotta Obir, SE Austria. La variazione ad alta frequenza è sulla scala annuale (sono rappresentati circa 77 anni); le variazioni a più lungo termine a livello locale riflettono uno spostamento in tutti i valori, ma più in genere riflettono principalmente il massimo annuale (Fairchild et al., 2005).

La stagionalità all'esterno della grotta è registrata nel carbonato di calcio precipitato dalle concrezioni in termini di composizione stagionale altamente variabile. Le variazioni stagionali possono essere maggiori delle variazioni nella composizione media su scale temporali molto più lunghe. Gli acquiferi carsici presentano fenomeni di flusso complessi poiché la porosità si presenta in tre forme: condotti, fratture e nella matrice. Il tempo con cui l'acqua transita nelle grotte non è sempre lo stesso, ma varia a seconda del regime climatico. L'infiltrazione di acqua meteorica nelle grotte avviene in modo sub-verticale (Fairchild et al., 2006). Un fenomeno pervasivo è la miscelazione di acqua derivata da diversi compartimenti della falda acquifera, come dimostrato ad esempio dai dati degli isotopi dell'ossigeno (Perrin et al., 2003; Long & Putnam, 2004).

### *Isotopi dell'ossigeno*

Gli isotopi dell'ossigeno sono spesso analizzati nei depositi carbonatici per ricostruzioni paleoclimatiche. Gli isotopi stabili dell'ossigeno in natura sono tre:  $^{16}\text{O}$  (99.8%),  $^{17}\text{O}$  (0.04%) e  $^{18}\text{O}$  (0.2%). La presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  in forma solida liquida e gassosa sul pianeta dà luogo a numerose reazioni che comportano il frazionamento isotopico dell'ossigeno.

L'acqua presente nel sottosuolo, gocciolante, scioglie i carbonati presenti nel substrato roccioso formando cavità carsiche; successivamente degassa e diventa sovrassatura precipitando concrezioni di carbonato di calcio. Pertanto, gli speleotemi possono fornire un eccellente record per le variazioni di temperatura globale. Ciò dipenderà sia dal tipo di suolo che dal regime climatico di superficie. Quindi dipenderà dall'estensione dei periodi di evaporazione effettivi e dei periodi di precipitazione significativa. Come accennato in precedenza, le condizioni ideali per un flusso abbondante sono i climi estivi caldi, che permettono la riduzione dell'evaporazione parziale seguita da un aumento delle precipitazioni. Per esempio, lo scioglimento della neve è un meccanismo particolarmente efficace per inumidire il suolo, questi cambiamenti nel tempo influenzano in modo significativo il segnale isotopico dell'acqua (Fairchild et al., 2006). Le variazioni spaziali nella

composizione isotopica dell'acqua possono per cui portare a delle differenze spaziali nel  $\delta^{18}\text{O}$  nella formazione delle concrezioni.

Il frazionamento dell'ossigeno dipende fortemente dalla temperatura. Durante l'evaporazione il vapore viene arricchito nell'isotopo leggero  $^{16}\text{O}$  mentre il liquido rimane arricchito in  $^{18}\text{O}$ . Come risultato della condensazione, il liquido è arricchito negli isotopi pesanti di  $^{18}\text{O}$  mentre il vapore rimane arricchito in isotopi più leggeri. I valori isotopici dell'acqua precipitata attraverso le precipitazioni atmosferiche ( $\delta^{18}\text{O}$ ) diventando sempre più negativi con l'intensificarsi del fenomeno.

Il frazionamento di  $^{18}\text{O}$  contro  $^{16}\text{O}$  è misurato e riportato come un valore di  $\delta^{18}\text{O}$  rispetto ad uno standard; lo standard più ampiamente utilizzato per i carbonati è il VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) che si basa sul rapporto isotopico della calcite di un belemnite del Cretaceo. Una delle equazioni che permette di calcolare la temperatura alla quale la calcite precipita dalla soluzione acquosa, che 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, è l'equazione di Hays & Grossman (1991):

$$T(^{\circ}\text{C}) = a - b (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + c (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

Hays & Grossman (1991) hanno modificato l'equazione di Friedman & O'Neill (1977) per un intervallo di temperatura compreso tra 0 °C e 60 °C e cementi carbonatici di ambiente continentale:

*Equazione di Friedman & O'Neill*

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16,0 - 4,14 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,12 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

*Equazione di Hays & Grossman*

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15,7 - 4,36 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w) + 0,12 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_w)^2$$

Questa equazione è caratterizzata da un coefficiente isotopico negativo, che presenta un valore di circa -0,22‰ /°C del  $\delta^{18}\text{O}_c$  nell'intorno di 20 °C e di circa -0,24‰ /°C

nell'intorno di 10 °C (Hays & Grossman, 1991). È tuttavia impossibile ricavare la temperatura media annua del  $\delta^{18}\text{O}_c$  in quanto sarebbe necessario conoscere il valore originario dell'acqua della precipitazione meteorica  $\delta^{18}\text{O}_p$  che varia a seconda dell'origine della precipitazione e della temperatura di condensazione dell'atmosfera.

Per interpretare il segnale isotopico degli speleotemi italiani, si potrebbe utilizzare il segnale  $\delta^{18}\text{O}$  delle carote di ghiaccio della Groenlandia, in quanto rappresentano una misura quasi diretta della composizione isotopica delle precipitazioni (Fricke & O'Neill, 1999). Il risultato sarebbe però un errore perché la circolazione alle alte latitudini è diversa da quella delle Alpi.

In generale, si è riscontrato che alle medie e alte latitudini (fatta eccezione delle aree desertiche e alcune zone costiere) si ha una correlazione positiva tra il  $\delta^{18}\text{O}_p$  e la temperatura dell'aria con il  $d\delta^{18}\text{O}_c/dT$  compreso tra 0.5 e 0.7‰ °C<sup>-1</sup> (Rozanski et al., 1993). Solitamente è stato osservato che le piogge più intense hanno valori di  $\delta^{18}\text{O}_p$  più negativi e che esiste una correlazione positiva tra  $\delta^{18}\text{O}_c$  e temperatura a scala temporale lunga (secolare), mentre a scala annuale la correlazione positiva esiste tra  $\delta^{18}\text{O}_c$  e  $\delta^{18}\text{O}_p$ ; per cui, un aumento dell'isotopi più leggero indicherebbe anni più piovosi (Bar-Matthews et al., 1997; Neff et al., 2001; Paulsen et al., 2003).

Ad esempio, nella Figura 1.24 è rappresentato uno schema semplificato di Frisia (2005) dei fenomeni climatici che influenzano la composizione isotopica sia dell'ossigeno che del carbonio nelle stalagmiti. A sinistra è rappresentato un clima caldo-umido e i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  della calcite dipendono prevalentemente dai valori del  $\delta^{18}\text{O}$  delle precipitazioni che, a loro volta, dipendono dall'altitudine della regione in cui si condensa il vapore acqueo e dalla distanza della sorgente. Per quanto riguarda il valore del  $\delta^{13}\text{C}$ , si ipotizza che ci siano solo piante C3, per cui, si avrà un valore molto impoverito di  $^{13}\text{C}$ . Nella parte a destra del diagramma di Frisia (2005) viene invece rappresentato un periodo freddo con uno sviluppo del suolo limitato, rispetto alle condizioni caldo-umide. Inoltre, i microrganismi non hanno tempo sufficiente per degradare efficacemente la materia organica. Questi fenomeni possono portare all'arricchimento di  $^{13}\text{C}$  (Frisia, 2005).

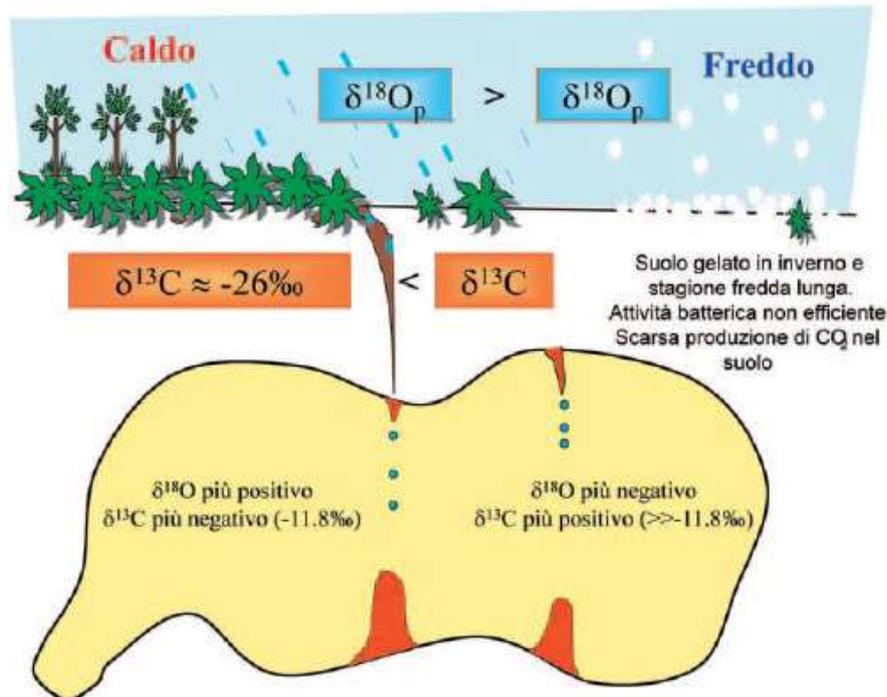


Figura 1.24 Schema semplificato dei fenomeni climatici che influenzano la composizione isotopica delle stalagmiti, per gli isotopi stabili di ossigeno e carbonio, nel caso di un sistema da limitata disponibilità di acqua (Frista, 2005).

In conclusione, l'interpretazione del significato della variabilità degli isotopi stabili dell'ossigeno negli speleotemi è complessa. Inoltre, per eseguire uno studio più accurato e preciso sui cambiamenti climatici nel tempo, è necessario integrarlo con altri studi, per esempio studi riguardanti la composizione isotopica del fosfato di calcio derivante da ossa e denti di animali coevi agli intervalli studiati con le stalagmiti per ottenere una buona variabilità temporale del  $\delta^{18}\text{O}_p$  locale (Longinelli & Nuti 1973), senza attenersi quindi al solo studio degli isotopi stabili dell'ossigeno. Ad esempio, il  $\delta^{18}\text{O}_p$  ottenuto dalle ossa e dai denti della mummia ritrovata incastonata nei ghiacci del Similaun, che è stata datata a circa 5200 anni fa, indica che nelle Alpi centrali sia la circolazione che la relazione tra altezza e segnale del  $\delta^{18}\text{O}_p$  erano abbastanza simili a quelle di adesso (Müller et al., 2003). Inoltre, si riconosce che i cambiamenti nella composizione dell'acqua costituiscono l'agente principale per il cambiamento di  $\delta^{18}\text{O}_c$  nel tempo e quindi un obiettivo di ricerca importante è l'estrazione di acqua da inclusioni di fluidi per determinare la composizione di  $\delta^{18}\text{O}_w$  direttamente, o tramite linea acqua meteorica (Meteoric Water Line), da  $\delta\text{D}$  (Matthews et al., 2000).

### *Isotopi del Carbonio*

In natura il carbonio ha due isotopi stabili:  $^{12}\text{C}$  (98.9%) e  $^{13}\text{C}$  (1.1%); il  $^{14}\text{C}$  è radioattivo e viene prodotto in alta atmosfera da reazioni tra neutroni termici e atomi di azoto. Il valore del  $\delta^{13}\text{C}$  (differenza del rapporto isotopico del campione rispetto allo standard in per mille), viene misurato facendo reagire il campione con acido fosforico, producendo  $\text{CO}_2$  quando è presente un sedimento carbonatico e quindi carbonio inorganico, mentre il carbonio organico viene bruciato. Questi valori del  $\delta^{13}\text{C}$  sono di solito riportati rispetto allo standard VPDB. Poiché il frazionamento isotopico tra calcite e bicarbonati disciolti nell'acqua è di circa 0,9‰ e il frazionamento tra aragonite e bicarbonato è 2,7‰, con la stessa composizione isotopica dell'acqua si avrà un'aragonite arricchita in  $^{13}\text{C}$  rispetto alla calcite (Rubinsons & Clayton, 1969). Negli ambienti carsici, la fase del carbonato di calcio precipita in condizioni di disequilibrio, quindi sarà arricchita in isotopi pesanti di  $^{18}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}$ . Le condizioni di dissoluzione hanno un impatto importante sul  $\delta^{13}\text{C}$  delle acque di grotta e quindi su quello della calcite dello speleotema. La crescita di stalattiti e stalagmiti è lenta e implica così il degassamento completo, mentre la variazione nella quantità di degassamento potrebbe avere un'influenza sul  $\delta^{13}\text{C}$  (Schwarcz, 1986).

Il frazionamento del carbonio è meno dipendente dalla temperatura rispetto all'ossigeno e varia in base alla quantità di carbonio organico immesso nel sistema. Se la materia organica viene reinserita nel sistema bruciandola (ossidandola) questa determina il rilascio di  $^{12}\text{C}$  con una conseguente diminuzione di  $^{13}\text{C}$ . La materia organica create dalla fotosintesi porta quindi il carbonio inorganico a trasformarsi in carbonio organico, in questa trasformazione avviene il frazionamento: il prodotto è più ricco in  $^{12}\text{C}$  del reagente. Vi sono piante (fanerogame) che fissano la materia organica mediante fotosintesi attraverso il ciclo C3 (generando zuccheri con 3 atomi di carbonio) che tende a impoverire fortemente la materia organica creata in  $^{13}\text{C}$  e si hanno valori di  $\delta^{13}\text{C}$  da -35‰ a -20‰. Altre piante (tropicali, esistenti dal Miocene) utilizzano il ciclo C4 e generano materia organica con valori di  $\delta^{13}\text{C}$  tra -15‰ e -10‰. Vi sono inoltre piante grasse che utilizzano entrambi i cicli: durante la notte usano il ciclo C4, mentre durante il giorno utilizzano il ciclo C3, per cui hanno una composizione intermedia.

L'infiltrazione di acqua nell'ambiente carsico porta carbonio inorganico disciolto che può indurre la crescita di speleotemi una volta precipitata; questo carbonio inorganico disciolto in acqua deriva da anidride carbonica atmosferica, degradazione della materia organica nel suolo e dissoluzione delle rocce del substrato. Quindi, la composizione isotopica del carbonio presente in grotta dipende da vari fattori, tra cui effetti cinetici legati al tasso di crescita e stato di saturazione rispetto al carbonato di calcio (Turner, 1982). Di conseguenza, i valori del  $\delta^{13}\text{C}_c$  degli speleotemi forniscono informazioni sui cambiamenti nel suolo (compresi i cambiamenti nella vegetazione e nell'attività biologica), dando così implicitamente valori per i cambiamenti ambientali controllati dal clima. Infatti, a seguito degli innalzamenti di temperatura, dell'incremento dell'attività batterica del suolo e dell'aumento del  $\text{CO}_2$  biogenica, si ha di conseguenza un impoverimento nella concentrazione dell'isotopo dell'ossigeno più pesante e dell'isotopo del carbonio, dando quindi come risultato valori più bassi del  $\delta^{13}\text{C}$ ; viceversa, un arricchimento del  $^{13}\text{C}$  indicherebbe quindi condizioni superficiali sempre più fredde e con una conseguente diminuzione dell'attività batterica del suolo e una diminuzione della  $\text{CO}_2$  biogenica (Fig. 1.25).

Nella Figura 1.22 è rappresentato uno schema semplificato dei fenomeni climatici che influenzano le concrezioni presenti nelle grotte; nella parte sinistra è rappresentata una situazione in cui si hanno frequenti precipitazioni in cui il segnale del  $\delta^{18}\text{O}$  della calcite riflette il  $\delta^{18}\text{O}$  delle acque meteoriche. Mentre, la parte destra rappresenta un clima arido, per cui il segnale del  $\delta^{13}\text{C}$  sarà maggiore.

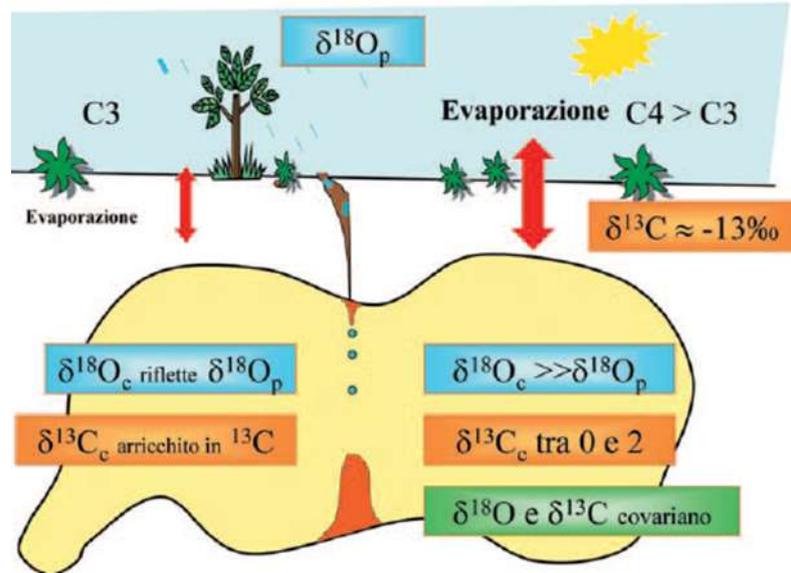


Figura 1.25 schema semplificato dei fenomeni climatici che influenzano la composizione isotopica delle stalagmiti in grotta in contesti climatici semi-aridi o aridi, caratterizzati da una stagione piovosa (Frisia, 2005).

Le variazioni del  $\delta^{13}\text{C}$  negli speleotemi, pertanto, dovrebbero riflettere: 1) frazionamento cinetico e condizioni di disequilibrio tra la fase gassosa e acquosa; 2) attività biologica nel suolo legata alla temperatura e alle precipitazioni; 3) scambi con l'atmosfera o fenomeni di ventilazione; 4) cambiamenti antropogenici (Frisia, 2005).

L'attività di respirazione e di degradazione batterica nel suolo dipende dalle condizioni di costante disponibilità d'acqua, ed è uno dei fattori di controllo principali sul valore del  $\delta^{13}\text{C}_c$  degli speleotemi Frisia et al. (2003) hanno osservato un legame di crescita annuale nelle stalagmiti della Grotta di Ernesto (situata in Val d'Antenne, nel Comune di Grigno – Trento) in funzione della temperatura,  $\delta^{13}\text{C}_c$  e variabilità solare.

In conclusione, per un'interpretazione più accurata e precisa della variazione degli isotopi stabili del carbonio presente nelle concrezioni, è necessario studiare più speleotemi appartenenti alla stessa grotta, che porteranno quindi ad un risultato più attendibile sui cambiamenti climatici avvenuti nel passato.

### *Isotopi dell'Uranio*

L'uranio-238 costituisce circa il 99,28% dell'uranio naturale, mentre l'uranio-235 costituisce lo 0,71%. Lo studio degli isotopi dell'uranio negli speleotemi è utilizzato per la datazione geocronologica di essi e della grotta che li ospita, in quanto possono crescere continuamente per  $10^3$ - $10^5$  anni e possono quindi essere datati in modo preciso e accurato con i metodi della serie Uranio.

La tecnica di datazione con il metodo  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  è la più utilizzata per gli speleotemi, in quanto questo metodo si basa sul forte frazionamento tra gli isotopi genitori  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  e il loro isotopo figlio  $^{230}\text{Th}$ . L'uranio viene mobilizzato in ambiente meteorico e il torio precipita nella zona detritica (Tuccimei & Borsato, 2005); quindi, le concentrazioni degli isotopi di torio e uranio presenti nelle concrezioni riflettono le abbondanze relative nell'idrosfera. Inoltre, l'uranio si trova incorporato nel  $\text{CaCO}_3$  come ione uranile  $\text{UO}_2^{2+}$  derivato dalla specie acquosa dominante  $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ , mentre il torio è praticamente insolubile e quindi sarà incorporato negli speleotemi solo con fasi non carbonatiche (Fairchild et al., 2006). ). Questa tecnica radiometrica che utilizza la datazione del disequilibrio  $^{230}\text{Th} - ^{234}\text{U} - ^{238}\text{U}$ , può essere utilizzata da poche centinaia di anni (limitata dalla determinazione di  $^{230}\text{Th}$ ) a circa 500000 anni (Edwards et al., 1987).

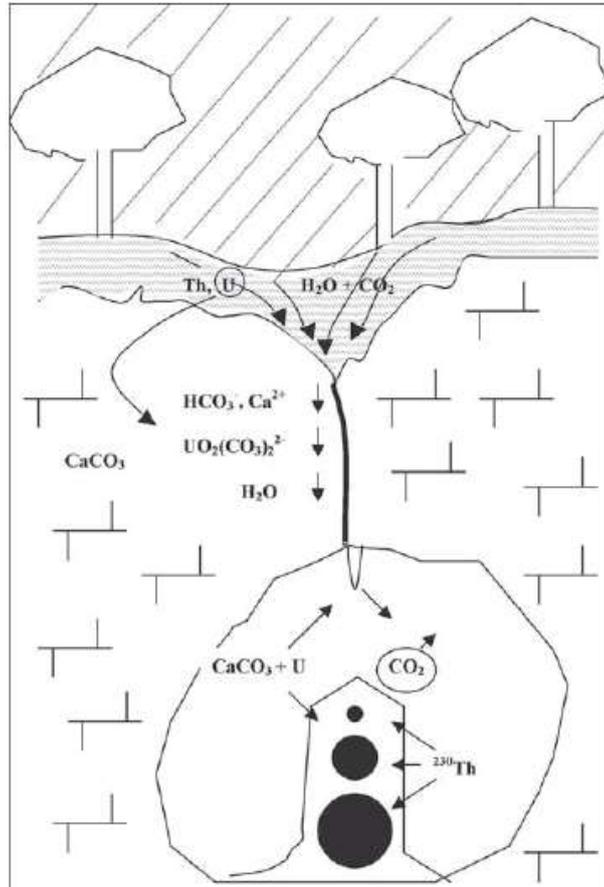


Figura 1.26 Trasporto dell'uranio e del torio in zona carsica (Tuccimei & Borsato, 2005, modificato da Quinif, 1989).

Nella Figura 1.26 viene mostrata la presenza dell'uranio nel suolo e, anche durante la precipitazione di  $\text{CaCO}_3$ , l'acqua provoca la solubilizzazione dell'uranio. Durante la formazione di stalattiti e stalagmiti si ha la produzione di  $^{230}\text{Th}$  per decadimento radioattivo di  $^{234}\text{U}$ .

Gli isotopi dell'uranio  $^{238}\text{U}$  e  $^{234}\text{U}$  sono presenti in soluzione e durante la precipitazione del  $\text{CaCO}_3$  entrano a far parte della struttura cristallina del minerale dove il nucleotide  $^{234}\text{U}$  genera per decadimento radioattivo  $^{230}\text{Th}$ ; il torio (essendo insolubile) non è presente all'interno dello speleotema al momento della formazione. Considerando i decadimenti, l'equazione generale che descrive il disequilibrio  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  è la seguente (Tuccimei & Borsato, 2005):

$$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}) = (^{238}\text{U}/^{234}\text{U}) [1 - e^{-\lambda_{230}t}] + [1 - (^{238}\text{U}/^{234}\text{U})_{t=0}] \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} [1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}]$$

Dove  $\lambda$  è la costante di decadimento, ossia l'intervallo di tempo di dimezzamento (Tuccimei & Borsato, 2005). L'equazione ha due incognite:  $t$  e  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}_{t=0}$  che rappresenta il rapporto di attività iniziale tra i due isotopi dell'uranio e questo può essere risolto graficamente (Ludwig 2003). La figura 1.27 mostra quindi la variazione dei rapporti di  $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$  e  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  in funzione del tempo.

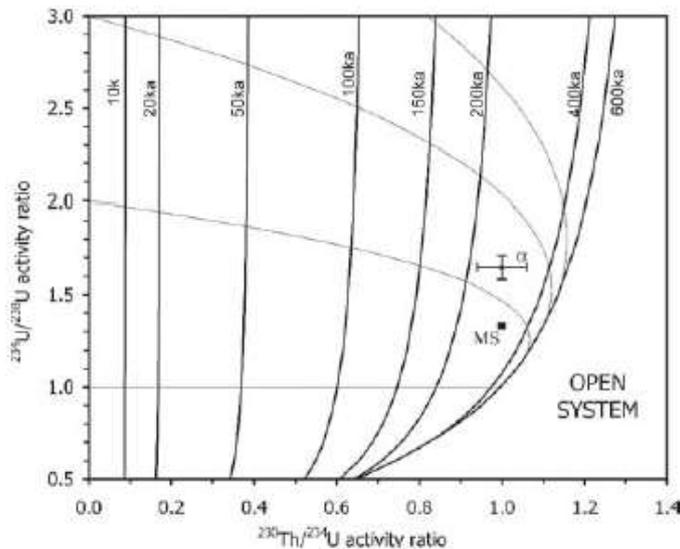


Figura 1.27 evoluzione temporale dei rapporti  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  e  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  in un sistema geochimicamente chiuso, privo di  $^{230}\text{Th}$  iniziale. Le linee spesse sono isocrone; quelle sottili mostrano l'evoluzione nel tempo della composizione isotopica per campioni con rapporti di attività  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}_{t=0}$  di 1, 2, 3 e 4 rispettivamente. Dal grafico è possibile calcolare l'età dei campioni (Tuccimei & Borsato, 2005).

Normalmente i metodi della serie dell'uranio forniscono la base del modello di età, ma le singole date sono soggette a errori che raramente scendono al di sotto dello 0,5% dell'età e possono raggiungere diverse percentuali in cui il contenuto di uranio è basso o dove c'è contaminazione da detriti (Fairchild et al., 2006). Inoltre, nel calcolo dell'età bisogna tener conto del decadimento dell'eccesso del  $^{234}\text{U}$  rispetto al nucleotide genitore  $^{238}\text{U}$ , eccesso caratterizzato dalle acque naturali e di conseguenza anche le concrezioni che si formano.

Lo studio con il metodo  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  può essere applicato solo se si ha un sistema chiuso, in quanto nessun processo di arricchimento o perdita di radionuclidi abbia interessato il campione sottoposto ad analisi; questa è una condizione difficile da ottenere perché sugli speleotemi ci possono essere in corso processi di dissoluzione-riprecipitazione in condizioni ambientali molto differenti di quelle di formazione (Borsato et al., 2000). Il metodo può essere applicato se si ha assenza di  $^{230}\text{Th}$  iniziale, in quanto alcune concrezioni hanno silicati al loro interno durante la loro

formazione, questa componente contiene al suo interno  $^{230}\text{Th}$  che non è stato formato assieme allo speleotema, per cui si potrebbe incorrere ad un errore di sovrastima nella datazione della concrezione.

La datazione U-Th viene eseguita su frammenti di speleotemi del peso di circa 200 mg, estratte dalla concrezione. Le tecniche utilizzate per la datazione con il metodo  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  possono essere di due tipi:

#### *Spettrometria di massa*

Questa tecnica si basa sulla misura dei rapporti tra le abbondanze isotopiche di un dato elemento. Lo spettrometro è costituito da una sorgente che produce la ionizzazione del campione, un separatore di massa, in grado di separare i fasci ionici delle diverse specie isotopiche (il campo magnetico generato dal magnete determina una deviazione, il raggio di curvatura degli ioni sarà differente in funzione del rispettivo rapporto massa/carica; la massa dipende degli isotopi presenti) e un sistema di rilevatori (ion detector) in grado di misurare l'intensità dei singoli fasci ionici.

#### *Spettrometria alfa*

Questa tecnica si basa sul conteggio delle particelle alfa emesse con energia caratteristica di ciascun radionuclide; lo strumento è costituito da uno o più rilevatori del tipo *silicon surface barrier*, da altrettanti amplificatori del segnale elettronico, da un computer per la gestione dei dati (Ivanovich & Marmon, 1992).

Quando si confrontano queste tecniche, risulta migliore la spettrometria di massa in quanto la spettrometria alfa è limitata dalla statistica di conteggio e dal ridotto numero di emissioni alfa generate dai radionuclidi.

## CAPITOLO II

### INQUADRAMENTO DELL'AREA DEL MONTE CAMPO DEI FIORI

#### 2.1. Inquadramento geografico

L'area studiata in questa tesi fa parte dell'area protetta del Parco Naturale Regionale Monte Campo dei Fiori (Varese) ad un'altitudine di 1226 m s.l.m.. Si tratta di un massiccio carbonatico facente parte delle Prealpi Lombarde ed è delimitato a nord dalla Valcuvia, a sud dalla valle morenica dei Laghi di Varese e dalle pianure terrazzate del fiume Olona, ad est dalla Valle della Rasa e ad ovest dalla Valle del Torrente Viganella. La Figura 2.1 mostra l'area del Campo dei Fiori, in particolare l'area del parco regionale è segnata da una linea rossa.



Figura 2.1 Massiccio del Monte Campo dei Fiori (VA). La linea rossa delimita l'area del Parco Naturale Regionale. L'area è grande 5400 ha [http://www.cappef.com/le%20valli/alto verbanico/campo\\_fiori%20A7.htm](http://www.cappef.com/le%20valli/alto%20verbanico/campo_fiori%20A7.htm)

Per le sue peculiarità naturalistiche, l'area del Campo dei Fiori e quella circostante sono state assegnate al Parco Naturale Regionale. L'areale interessato si estende su 5400 ha, inoltre, alcune aree erano sono soggette a vincolo idrogeologico o per bellezze naturali (Amedeo et al., 1986). Il Parco Regionale del Campo dei Fiori è

interessato da un carsismo ipogeo ed epigeo in cui si ha la presenza di circa 130 grotte. Le due grotte prese in analisi fanno parte del carsismo epigenetico. Le più importanti grotte dal punto di vista turistico sono le grotte Remeron, Scondurava, Marelli e Frassino. L'area carsificata misura circa 10 Km<sup>2</sup> ( Buzio & Pozzo, 2005).

## 2.2. Inquadramento geologico

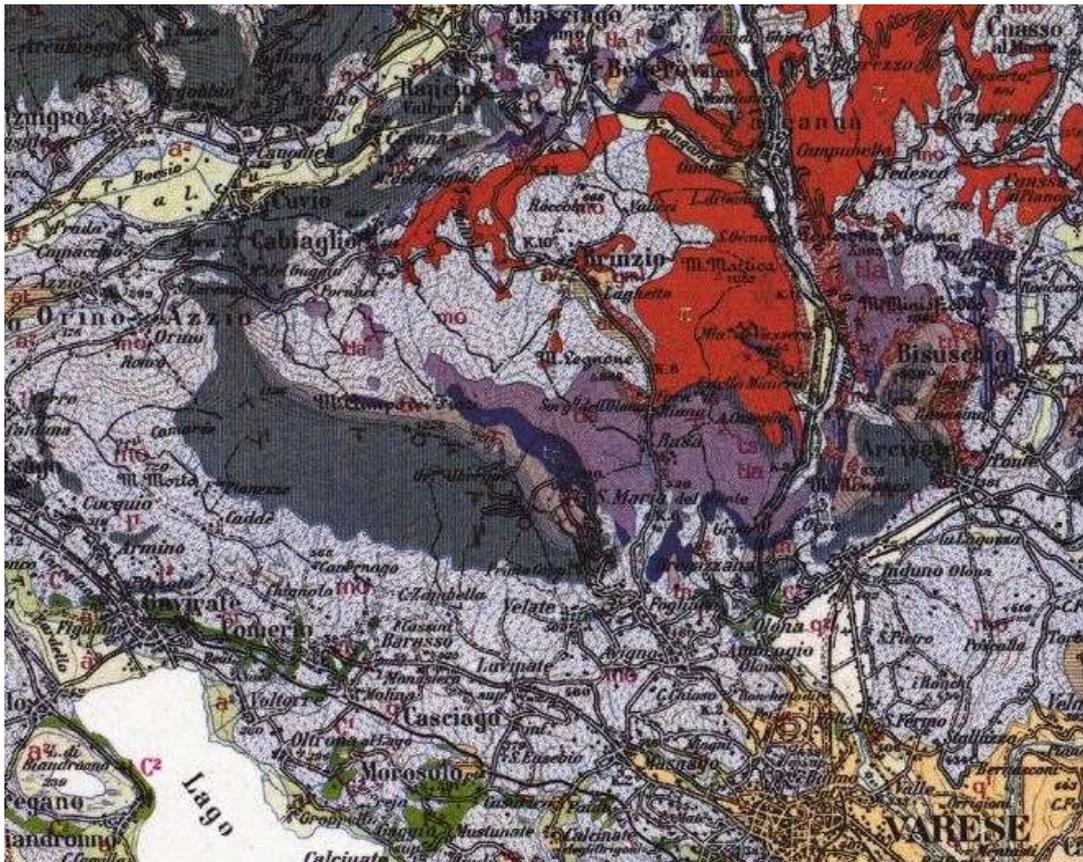


Figura 2.2 Foglio 31 della Carta al 100.000 dell'Istituto geografico militare (Novarese, 1939).

Il Monte Campo dei Fiori è un massiccio carbonatico che presenta un'altitudine di 1226 m s.l.m. delimitato da profonde valli: a nord e ad ovest dalla Valcuvia, a sud dal Lavo di Varese e ad est dalla valle del Brinzio (Bini, 1992). La Figura 2.2 mostra la carta geologica dell'area di studio in scala 1:100,000 (Novarese, 1939).

Morfologicamente il Monte Campo dei Fiori è una cresta omoclinale simmetrica con un orientamento dell'asse E-W con strati che si immergono verso sud con un angolo

di 30-40° nel versante meridionale. Sul versante occidentale l'immersione degli strati ruota gradualmente verso Ovest in modo quasi subverticale con un'immersione verso NNW in prossimità della Linea di Marzio. Faglie e Thrust presenti sull'area si sono formate durante l'orogenesi alpina. Dove la Linea Marzio (riportati in Figura 2.4), si crede sia la continuazione della Linea Cremosina (Boriani et al., 1947). La Linea di Marzio è interpretata come la prosecuzione della Linea della Cremosina (Boriani et al., 1947). La Linea di Marzio separa il settore settentrionale (Monte Martinello), che rappresenta il fianco meridionale a sua volta ripiegato della sinclinale Valcuvia, da quello meridionale dell'anticlinale Brinzio-Maroggia (Bini, 1992).

La Linea di Marzio viene associata alla tettonica estensionale post-Varisica. Fu attivata durante il Paleozoico Superiore e riattivata durante l'orogenesi alpina e la sua presenza è evidenziata dalla presenza di vulcaniti Permiane. Alla Linea di Marzio viene attribuita un'età Permiana in quanto coincide con i limiti di un dominio paleogeografico individuato in base agli affioramenti di rocce ipoabissali e vulcaniche (Castani, 1979). Inoltre, nella zona studiata, è presente un sistema di pieghe con l'anticlinale di Brinzio-Maroggia e la sinclinale del Lago di Varese. La prima è una piega aperta che coinvolge la maggior parte della serie stratigrafica di Varese (dagli scisti cristallini alle unità del Cretaceo), e raffigura il principale elemento strutturale delle Prealpi di Varese. La sinclinale del lago di Varese ricoperta in gran parte da sedimenti depositi nel Pliocene-Quaternario è una piega aperta asimmetrica con l'asse sotto al Lago di Varese e costituisce l'elemento di raccordo tra l'anticlinale Brinzio-Maroggia e la piega anteriore di Varese (Bini, 1992).

La Figura 2.3 rappresenta una sezione geologica che comprende anche l'area in cui si trovano le grotte prese in esame in questa tesi. Nei pressi del Lago di Varese si trova una sinclinale poco marcata (Sinclinale del Lago di Varese), per lo più ricoperta da sedimenti pliocenico-quaternari (Bini, 1992). Come mostrato in sezione, il Monte Campo dei Fiori rappresenta il fianco di un'anticlinale. Le due pieghe sono gli elementi strutturali più meridionali delle Prealpi di Varese (Bini, 1992).

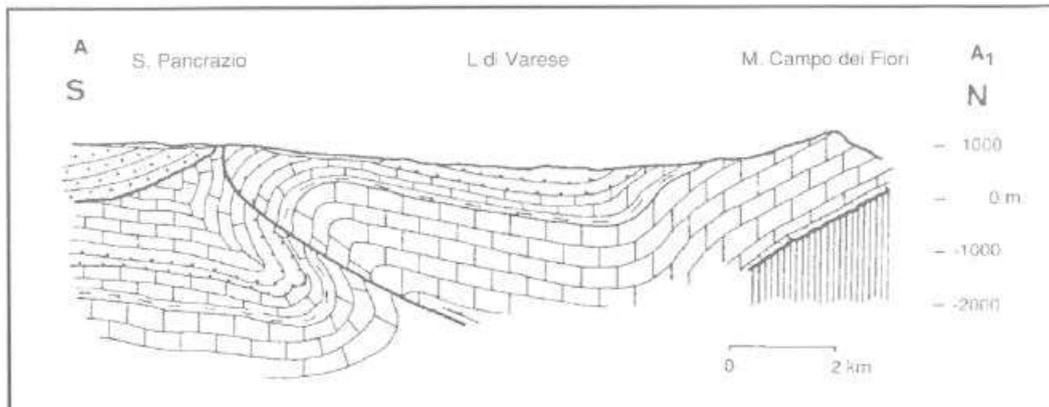


Figura 2.3 Sezione N-S dell'area, fatta dal gruppo AGIP ( Bini, 1992).

L'attività tettonica estensionale del Triassico superiore ha portato ad un modello di horst e graben e a forti variazioni di spessore laterale della Dolomia Principale (Jadoul et al., 2005). Durante il Cretaceo superiore il settore nord-occidentale del Monte Campo dei Fiori ha subito compressione con un conseguente accorciamento della crosta in direzione nord-sud (Jadoul et al., 2005), portando alla formazione di pieghe di varia lunghezza d'onda.

Nel versante meridionale del Monte Campo dei Fiori, sono presenti piccole pieghe sia parallele che ortogonali con l'immersione degli strati, sviluppate prevalentemente dentro le unità Cretaciche più duttili; ma la geometria complessiva della struttura non viene mutata, permanendo così una generale immersione degli strati verso sud (Bini, 1992).

Sul versante meridionale sono presenti numerose faglie (aventi direzioni prevalentemente N-S e E-W) che presentano un rigetto che non supera la decina di metri. Queste faglie sono riconoscibili dalla distribuzione e dalla giacitura degli affioramenti delle unità presenti sul massiccio del Campo dei Fiori. La presenza di queste faglie è molto importante nello sviluppo del carsismo, in quanto consentono l'attraversamento da parte delle acque sotterranee di unità poco carsificabili (Bini, 1992).

### 2.3. Stratigrafia

Il massiccio carbonatico del Monte Campo dei Fiori è costituito da una serie di rocce sedimentarie prevalentemente marine depositatesi durante il Mesozoico. La Figura 2.4 mostra l'area compresa tra il Lago Maggiore e il Lago di Lugano, che raffigura i principali elementi strutturali (Pizzoni di Laveno, Sinclinale della Valcuvia, Brinzo-Maroggia e Linea Marzio) orientati verso est-ovest.

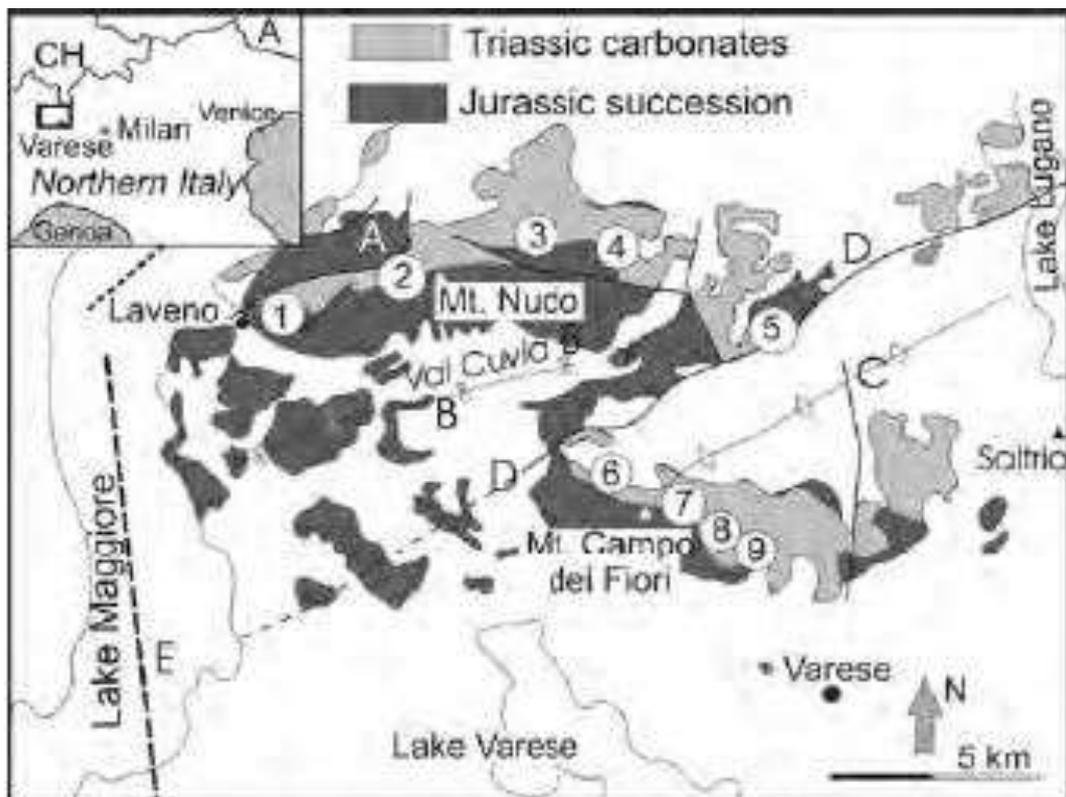


Figura 2.4 Carta geografica e geologica dell'area di Varese con il segno delle sezioni (1) M. Sasso del Ferro; (2) M. Nudo; (3) Alpe Perino; (4) S. Giuseppe; (5) M. Scerrè; (6) Castello Cabiaglio-Orino; sezione M. Campo dei Fiori; (7) Giardino Botanico; (8) M. Tre Croci; (9) Villa Edera. A: faglia Pizzoni di Laveno; B: sinclinale della Valcuvia; C: anticlinale Brinzio-Maroggia; D: Linea Marzio; E: Faglia del Lago Maggiore. (Jadoul et al., 2005).

Vengono di seguito descritti i caratteri fondamentali delle unità affioranti nell'area del Monte Campo dei Fiori. La Figura 2.6 mostra le sezioni stratigrafiche dell'area di studio pubblicate da Jadoul et al. (2005). Queste sezioni usano però una vecchia terminologia per la Formazione della Dolomia a Choncodon, in quanto

successivamente tale unità stratigrafica è stata definita Formazione Albenza. La Figura 2.5 riporta la legenda con i simboli usati nelle sezioni stratigrafiche.

	Grainstone		Cherty nodule	★ <i>Siphovalvulina</i> sp.
	Packestone and wackestone		Rhizolith	<i>Cayeuxia</i> sp.
	Mudstone and wackestone		Plant fragment	<i>Thaumatoporella</i> sp.
	Marl and shale		Oolite	Foraminiferal assemblage:
	Limestone		Cross lamination	● <i>Triasina hantkeni</i>
	Dolostone		Bivalve	<i>Auloconus permodiscoides</i>
	Dolomitic limestone		Fenestrae	<i>Glomospirella pokorny</i>
	Calcirudite		Oncoid	
			Bioturbation	
			Echinodermata	
			Megalodontid	
			Unconformity	
			Fault	

Figura 2.5 Legenda delle sezioni stratigrafiche mostrate in Figura 2.6 (Jadoul et al., 2005).

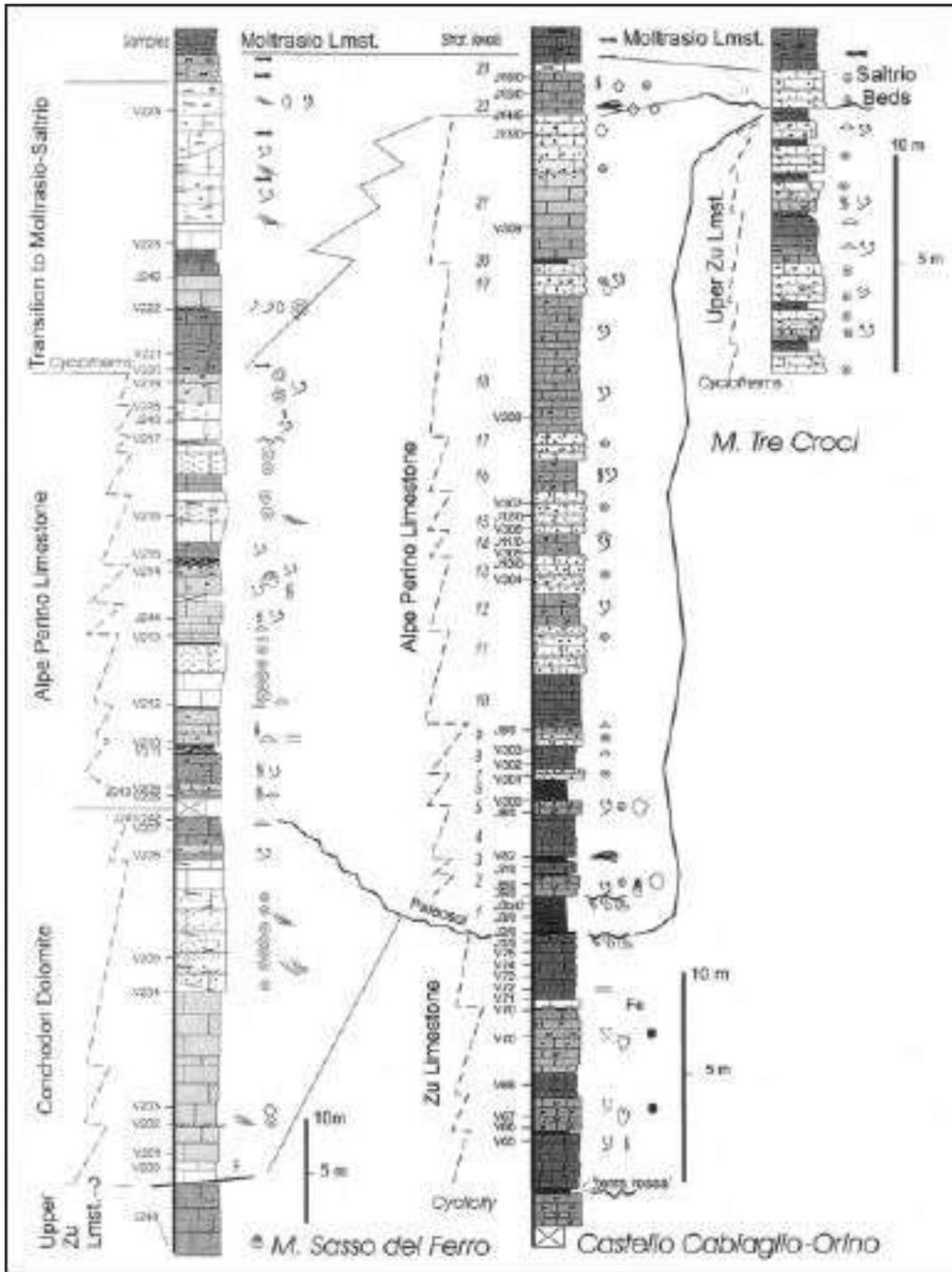


Figura 2.6 Sezioni stratigrafiche del M. Sasso del Ferro, Castello Cabiaglio-Orino e M. Tre Croci. Castello Cabiaglio-Orino rappresenta la sezione tipo del Calcare dell'Alpe Perino (Jadoul et al., 2005).

○ *Basamento Cristallino*

Questa unità, datata Permiano Inferiore, si trova esclusivamente nel settore settentrionale del massiccio del Campo dei Fiori, affiorando esclusivamente nel

fondovalle in quanto questo settore è ricoperto da depositi glaciali. Il Basamento Cristallino è rappresentato prevalentemente dal Granofiro di Cuasso, unità costituita da un corpo ipoabissale felsico intrusivo entro vulcaniti e micascisti (Serie dei Laghi) (Bini, 1992).

La Linea di Marzio decorre immediatamente a Nord del massiccio, che separa il blocco crostale meridionale, caratterizzato dall'intrusione del corpo ipoabissale, da uno settentrionale, strutturalmente più depresso, su cui si formava la serie vulcano sedimentaria della Formazione di Mesenzana (Casati, 1978).

○ *Servino*

L'unità, considerata Triassico Inferiore, è costituita da conglomerati fini, prevalentemente collocati nella parte basale, arenarie e peliti, organizzati in strati e banchi ben definiti (Bini 1992). L'unità del Servino è spessa circa 70 m.

L'unità del Servino affiora in prossimità del Monte Legnone. La sommità della formazione presenta strutture sedimentarie provenienti dall'ambiente costiero (Assereto et al., 1965).

○ *Dolomia del S. Salvatore*

Questa formazione costituisce gran parte del versante settentrionale del Monte Campo dei Fiori, è composta da dolomie subordinate a dolomie calcaree e dolomie marnose. Presenta una stratificazione massiva o indistinta pur essendo presenti livelli ben stratificati, soprattutto nelle parti marnose (Bini, 1992). La Dolomia del San Salvatore si presenta spesso intensamente tettonizzata. Questa formazione affiora in maniera estesa nel settore orientale del massiccio (M. Legnone, Valle della Rasa) ed in maniera discontinua nel settore settentrionale (Bini, 1992).

La deposizione di questa unità avviene durante il Triassico Medio (Anisico-Ladinico), quando si sviluppa un ambiente deposizionale caratterizzato da una piattaforma carbonatica con uno stretto bacino intrapiattaforma e scarsa circolazione. È possibile riconoscere vari cicli deposizionali dove sono presenti gli Scisti di

Besano che interrompono la sedimentazione segnando quindi il limite Anisico-Ladinico. Nelle porzioni basali si concentra il contenuto fossilifero, rappresentato da alghe Dasycladacee, stromatoliti e localmente gasteropodi e bivalvi (Amedeo et al., 1986). L'unità affiora lungo il versante meridionale del Monte Legnone e nella Valle del Legnone, oltre che ad Est della località della Rasa del Legnone.

○ *Formazione di Cunardo*

La Formazione di Cunardo è stata datata al Carnico ed è spessa circa 90 m e si trova sul versante settentrionale del Massiccio e nella zona del Monte Pizzelle. Questa formazione è costituita da dolomite, dolomite marnosa e calcare dolomitico ben stratificato (strati che variano da pochi cm a qualche dm).

Nella Formazione di Cunardo è presente uno scarso contenuto fossilifero in cui sono presenti livelli a frustoli vegetali carboniosi e livelli stromatolitici (Bini 1992). L'unità è stata deposta in un ambiente lagunare a circolazione prevalentemente ristretta, con sporadici eventi di ossigenazione, come indicato dai livelli stromatolitici (Bini, 1992).

○ *Marne del Pizzella*

Quest'unità, attribuita al Carnico Superiore, è costituita da alternanze di dolomie marnose relativamente compatte e marne dolomitiche che presentano una colorazione che va dal bruno al rosso ed al verde. La formazione affiora in strati che variano dal centimetrico al decimetrico.

La formazione Marne del Pizzella affiora in modo discontinuo e lo spessore varia da 40-60 m a Nord di S. Maria del Monti fino ad essere nullo in corrispondenza della Valle della Rasa. Generalmente questa unità è coperta da depositi di versante provenienti dalla soprastante unità della Dolomia Principale. A Nord di S. Maria del Monte il passaggio con la soprastante formazione è caratterizzato da un brusco cambio di litologia (da marna a dolomia) (Bini, 1992). Essendo inoltre un livello con ridotta permeabilità rispetto alla formazione a tetto, il limite superiore della Marna

del Pizzella è spesso suggerito da allineamenti di sorgenti temporanee o perenni (Amedeo et al., 1986).

- *Dolomia Principale*

Questa formazione Norica affiorante sul versante settentrionale del massiccio è costituita prevalentemente da dolomie e dolomie calcaree subordinate a calcari dolomitici, dolomie siltose e breccie dolomitiche. In questa unità sono frequenti stromatoliti e strutture a tepee. Sono distinguibili i ciclotemi peritidali, in cui è preservata la fase sopratidale (Bini, 1992).

L'unità della Dolomia Principale affiora nell'area studiata con spessori molto ridotti, circa 50-70 m rispetto alle centinaia- e migliaia di metri di spessore presenti in altre località del Bacino Lombardo.

- *Dolomia del Campo dei Fiori*

Questa unità, chiamata anche Calcare di Zu nella stratigrafia del Bacino Lombardo, è considerata di età Retico Inferiore e Medio sulla base del contenuto fossilifero e costituisce la parte sommitale delle pareti settentrionali del massiccio. Questa è caratterizzata da una prevalenza di calcari peritidali a fenestrate, con orizzonti di emersione locale e intercalazioni a calcarenite oolitica (Gnaccolini, 1964). Lo spessore degli strati varia da qualche centimetro fino a poco più di un metro; lo spessore generale dell'unità è di circa 50 m.

Il limite con la formazione soprastante (ex Dolomia a Choncodon, Formazione dell'Albenza) è caratterizzato dal passaggio da dolomie calcaree stratificate a calcari frequentemente oolitici a stratificazione massiccia.

- *Formazione dell'Albenza*

Questa formazione ritenuta Retico Superiore-Hettangiano Inferiore precedentemente denominata come Dolomia a Choncodon, ha strutture sedimentarie e il contenuto

paleontologico che indicano ambienti deposizionali tidali, in cui si ha una laguna ristretta e un canale subtidale. L'unità è costituita da calcare puro, spesso oolitico. Questa associazione di facies è simile alla Formazione Albenza/Choncodon Dolomite delle Alpi Bergamasche attribuita all'Hettangiano Inferiore. (Cirilli et al., 2000).

Lo spessore di affioramento della Formazione Albenza aumenta verso ovest da zero (Valle della Rasa) a circa 40 m (presso Forte d'Orino).

- *Alpe Perino Limestone*

Il Calcare dell'Alpe Perino è una nuova unità proposta da Jadoul et al. (2005) associata ai depositi dell' Hettangiano Superiore-Sinemuriano Inferiore. Alla base della formazione, sono presenti strutture pedogenetiche e brecce (Jadoul et al., 2005). La parte inferiore del Calcare dell'Alpe Perino è attribuibile ad un ambiente di acque basse ed è costituita da mudstone/wackestone con abbondanti ostracodi con intercalazioni marnose grigio scure con resti vegetali alla base (Jadoul et al., 2005). Questo suggerisce un ambiente di piattaforma interna con alla base un ambiente marino-transizionale. Nella parte medio alta della formazione sono presenti wackestone e packstone bioturbati con piccoli oncoidi e sono comunemente associati a bioclasti e packstone/grainstone oolitici con peloidi, oncoidi e intercalazioni a bioclasti (Jadoul et al., 2005).

- *Calcare di Moltrasio*

Con il termine Calcare di Moltrasio vengono indicate anche le unità con il nome di “Formazione di Saltrio”, “Calcare Selcifero Lombardo” e “Calcare a Cefalopodi” unite quindi in un'unica unità non accettata da tutti gli autori che hanno studiato l'area del Campo dei Fiori.

Questa formazione è stata datata Sinemuriano per il suo contenuto faunistico (diverse zone ad ammoniti). È costituito da calcare, a volte marnoso, in cui è presente selce in noduli oppure in piccoli strati; la stratificazione è sempre evidente con spessore

variabile tra 20-50 cm. Il contatto con la sottostante Formazione Albenza è segnato da discordanze angolari e presenta litologie e morfologie sepolte associate all'esposizione subaerea avvenuta tra Retico e Hettangiano. Questa parte basale dell'unità è composta da una biocalcarenite grigio chiaro, ed è per questa caratteristica che molti autori la considerano come una diversa formazione chiamata "Formazione di Saltrio". Gli studi sulla Formazione di Saltrio sono stati condotti da Parona che ha descritto più di un centinaio di specie marine, tra cui ammoniti (*Arietites bucklandi*, *Owyoticerias oxynotum*), bivalvi (*Gryphaea arcuate*), brachiopods (*Spirina* sp.), briozoi (*Neuropora* sp.), crinoidi (*Pentacrinus tuberculatus*), echinoidi (*Ciadaris* sp.) e gasteropodi (*Pleurotomatia* sp., *Trochus* sp.) (Jaselli, 2015). La parte superiore del Calcere di Moltrasio è costituita da calcare grigio scuro e calcare marnoso, ricco in selce con strati definiti e strutture tipiche di torbiditi prossimali.

L'ambiente deposizionale di acque basse del Giurassico Inferiore, che caratterizzava il Bacino Lombardo occidentale, ebbe una progressiva subsidenza e approfondimento dell'area del bacino a seguito dell'apertura della Tetide alpina (Jadoul et al., 2005). Evidenze di questa trasgressione possono essere osservate nelle litofacies di rampa del Monte Tre Croci, affiorante ad est del massiccio del Campo dei Fiori (Jaselli, 2015).

Questa formazione può essere considerata come l'unità più carsificata del Monte Campo dei Fiori perché al suo interno si sono sviluppati la maggior parte dei sistemi carsici. L'elevata permeabilità del complesso carbonatico ha permesso lo sviluppo di diverse cavità carsiche.

- *Radiolariti*

Questa formazione attribuita all' Oxfordiano (Giurassico superiore) è costituita da selci stratificate intercalate a marne; per le caratteristiche meccaniche delle litologie principali, l'unità è sempre intensamente fratturata (Bini, 1992). Questa unità affiora in modo discontinuo sul lato sud-ovest, mentre sul massiccio di Campo dei Fiori raggiunge uno spessore di 25 m.

- *Rosso ad Aptici*

Questa unità di età compresa tra Oxfordiano e Kimmeridgiano è costituita da marne e marne calcaree e selcifere fittamente stratificate. Gli affioramenti sono discontinui ed hanno la stessa distribuzione geografica di quelli delle Radiolariti. Il limite tra le due formazioni è netto ed osservabile in prossimità del Parco Morselli a Gavirate (Bini, 1992). Lo spessore della formazione del Rosso ad Aptici è di circa 15 m.

- *Maiolica*

La formazione della Maiolica, considerata di età compresa tra il Titoniano Superiore e il Barremiano, è composta da calcilutiti bianche ben stratificate in strati sottili in cui sono presenti noduli di selce in quantità crescente verso l'alto; la fratturazione è molto intensa e localmente sono presenti interstrati nerastri e stilolitici. Lo spessore non è misurabile poiché l'area di affioramento è ricoperta da depositi glaciali, ma viene supposto uno spessore di circa 50 m (Amedeo, 1984).

#### **2.4. Geomorfologia dell'area studiata**

L'elevata permeabilità delle unità presenti nell'area di studio ha permesso lo sviluppo di diverse grotte carsiche, localizzate prevalentemente nella parte meridionale del massiccio carbonatico del Monte Campo dei Fiori sviluppato nella successione giurassica del Calcarea di Moltrasio (considerata l'unità più carsica del Monte Campo dei Fiori) e la Formazione Albenza. Il massiccio è costituito da una serie di rocce sedimentarie per lo più marine, depositate durante il Mesozoico sovrastante il Paleozoico (Permiano) (Jaselli, 2015).

Il carsismo si sviluppa anche sulla Marna del Pizzella (Carnica) e comprende dal basso la Dolomia Principale (Norica), la Dolomia del Campo dei Fiori (Retica), la Formazione Albenza (Giurassico inferiore) e il Calcarea di Moltrasio (Giurassico inferiore) (Uggeri, 2001). L'area in esame si trova nel settore orientale e secondo Bini (1992) il carsismo presente in esso può essere suddiviso in tre principali sistemi carsici:

1. Grotta Marelli (-512 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 5.7 km);
2. Grotta Virginia Macchi (-50 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 0.5 km);
3. Complesso delle grotte di Cima Paradiso e Grotta del Frassino, comprendenti:
  - Grotta del Frassino (-154 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 2.5 km);
  - Grotta Cima Paradiso (-142 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 1.2 km);
  - Grotta Toto (-120 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 0.4 km);
  - Grotta Via col Vento (-236 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 3 km);
  - Grotta Schiaparelli (-640 m di profondità dall'ingresso al fondo della grotta; sviluppo: 4 km)

## **2.5. Depositi quaternari**

Gli autori (quali Bini, 1992; Da Rold, 1990; Carbonara, 1991) che hanno precedentemente studiato il settore meridionale del Monte Campo dei Fiori, hanno individuato tre principali tipi di depositi quaternari:

### ○ *Unità Conglomeratiche*

Questo tipo di unità datata Pleistocene Inferiore si trova affiorante nella parte altimetricamente inferiore, in particolare lungo la piana Nord di Morosolo. Bini (1992) riconosce all'interno di questa unità altre tre unità definite T1, T2 e T3.

Conglomerati T1: Questa unità affiorante nel settore meridionale della Valle della Luna è costituita da sabbie e ghiaie fini e medie in cui la cementazione varia da nulla ad elevata. L'unità si presenta in strati di spessore variabile tra i 15 e gli 80 cm con ciottoli che variano da subarrotondati ad arrotondati costituiti prevalentemente da

calcari, dolomie, marne, radiolariti e vulcaniti. Il deposito si presenta generalmente a supporto di matrice ma presenta alcune parti a supporto clastico. Nell'unità sono presenti laminazioni clinostratificate con inclinazioni fino a 20°, laminazioni ondulate a basso angolo e laminazioni piano-parallele suborizzontali (Bini, 1992). Il massimo spessore che raggiunge l'unità è di 30 m e diminuisce verso Ovest fino ad annullarsi. Il contatto con l'unità T2 è di tipo erosionale, ma nei pressi del ponte ferroviario si ha una graduale variazione di facies.

Conglomerati T2: essa si trova affiorante lungo il canyon del Rio Tinello ed è costituita da conglomerati grossolani con ciottoli (di natura analoga all'unità T1) ben arrotondati organizzati in grossi banchi di spessore variabile dai 50 cm ai 3 m in cui alla base è presente un livello più fine composto da arenarie. Il deposito è a supporto clastico con una buona cementazione e molta matrice. Lo spessore dell'unità non è misurabile in quanto il limite superiore è sempre erosionale (Bini, 1992). All'interno dei conglomerati T2 le strutture sedimentarie presenti sono gradazioni dirette, sporadiche embricature o isoorientazioni dei ciottoli. Questi caratteri sedimentologici indicano un ambiente di sedimentazione fluviale con configurazione braided, caratterizzato dal trasporto in massa dei sedimenti (Bini, 1992). L'unità poggia generalmente sui conglomerati T1 e il tetto della formazione è sempre erosionale e ricoperto da depositi glaciali.

Conglomerati T3: unità affiorante in prossimità del torrente Rio Tinello, composta da conglomerati poco cementati associabili all'attuale corso del torrente. In particolare, sono presenti: (a) sabbie sciolte piuttosto grossolane con laminazioni a basso angolo con clasti isoorientati parallelamente alle lamine; (b) sabbie grossolane con ciottoli isoorientati; (c) livello a supporto granulare con matrice abbondante e clasti eterometrici; (d) ciottoli grossolani in una matrice sabbiosa. I ciottoli sono costituiti prevalentemente da rocce metamorfiche, subordinatamente da Maiolica, calcari e dolomie, marne e ciottoli dell'unità T1 e T2 (Bini, 1992).

- *Unità Glaciali*

Per le unità glaciali datate Pleistocene Medio, sono state assegnate tre unità principali, in cui verranno utilizzati i medesimi nomi utilizzati da Da Rold (1990) e Carbonara (1991).

Alloformazione di Monte Rosso: dal punto di vista litologico, l'unità non è precisamente definibile, per assenza di affioramenti significativi. I ciottoli sono molto alterati, ma talvolta sono presenti elementi poco alterati (Bini, 1992). Nell'alloformazione di Monte Rosso, sono presenti terrazzi che mostrano una continuità laterale limitata e costituiti in larga parte da depositi di versante molto alterati, appoggiati su piccole morene non affioranti. L'unità rappresenta l'episodio glaciale più antico, come evidenziato dalla presenza di morfologie e riempimenti carsici indisturbati a monte degli affioramenti di questa unità (Bini, 1992).

Allogruppo di Besnate: i depositi appartenenti a questa unità si possono distinguere in due gruppi morfologicamente ben caratterizzati, separati da una morena. A monte di essa, le forme glaciali dominanti sono rappresentate da conoidi, la cui continuità laterale è interrotta dalla prosecuzione delle valli carsiche del Monte Campo dei Fiori. In corrispondenza della cresta della morena a frequenza e le dimensioni dei ciottoli aumentano fino a raggiungere un supporto clastico. Il fianco a valle è ricoperto di depositi di versante prossimali composti da sedimenti erosi dalla morena stessa e dal loess. Il fianco a monte della morena è ricoperto da depositi di versante costituiti da sedimenti erosi della morena; e da depositi palustri o lacustri depositi durante le fasi calde evidenziate dalla presenza di torba.

Alloformazione di Bodio: in questo tipo di unità sono individuabili generalmente due tipi di depositi: terrazzi lacustri proglaciali e terrazzi di contatto glaciale.

- *Depositi di versante*

Questi depositi si trovano distribuiti alla base dei pendii calcarei e ricoprono parzialmente o totalmente i depositi glaciali più antichi situati nel settore occidentale del massiccio. Essi sono costituiti da una matrice limoso argillosa talvolta a supporto clastico. I clasti sono prevalentemente spigolosi ed hanno dimensioni variabili fino

ad un diametro massimo di 20 cm. Sono costituiti quasi prevalentemente da selce, che rappresenta un elemento residuale della corrosione carsica sviluppata sul Calcarea di Moltrasio.

○ *Depositi di conoide*

Questi depositi sono eterogenei con dominanza di depositi a supporto clastico. La granulometria e la petrografia dei clasti dipendono dalla distanza dell'area raggiunta dai ghiacciai. In vicinanza degli affioramenti calcarei, i clasti sono costituiti prevalentemente da selce (Bini, 1992). Nelle fasce ad altitudini più basse del Monte del Campo dei Fiori i depositi sono costituiti da sedimenti provenienti dall'erosione dei depositi glaciali o dei loess. La genesi di tali depositi è presumibilmente associata alle oscillazioni climatiche fredde Pleistoceniche (Bini, 1992).

## **2.6. Idrogeologia dell'area**

Sul massiccio carbonatico del Campo dei Fiori l'area di assorbimento dell'idrostruttura principale misura 10 km<sup>2</sup> con altitudine media pari a 800 m s.l.m.. Le precipitazioni medie annue variano tra 1300 e 1600 mm in funzione della quota (Buzio & Pozzo, 2005). La serie idrostratigrafica (Fig. 2.7) è costituita da un'alternanza di complessi carbonatici ad elevata permeabilità secondaria e da complessi marnosi poco permeabili. La disposizione geometrica dei complessi idrogeologici presenti nell'area del Campo dei Fiori è guidata dall'assetto strutturale del Massiccio (Bini, 1992).

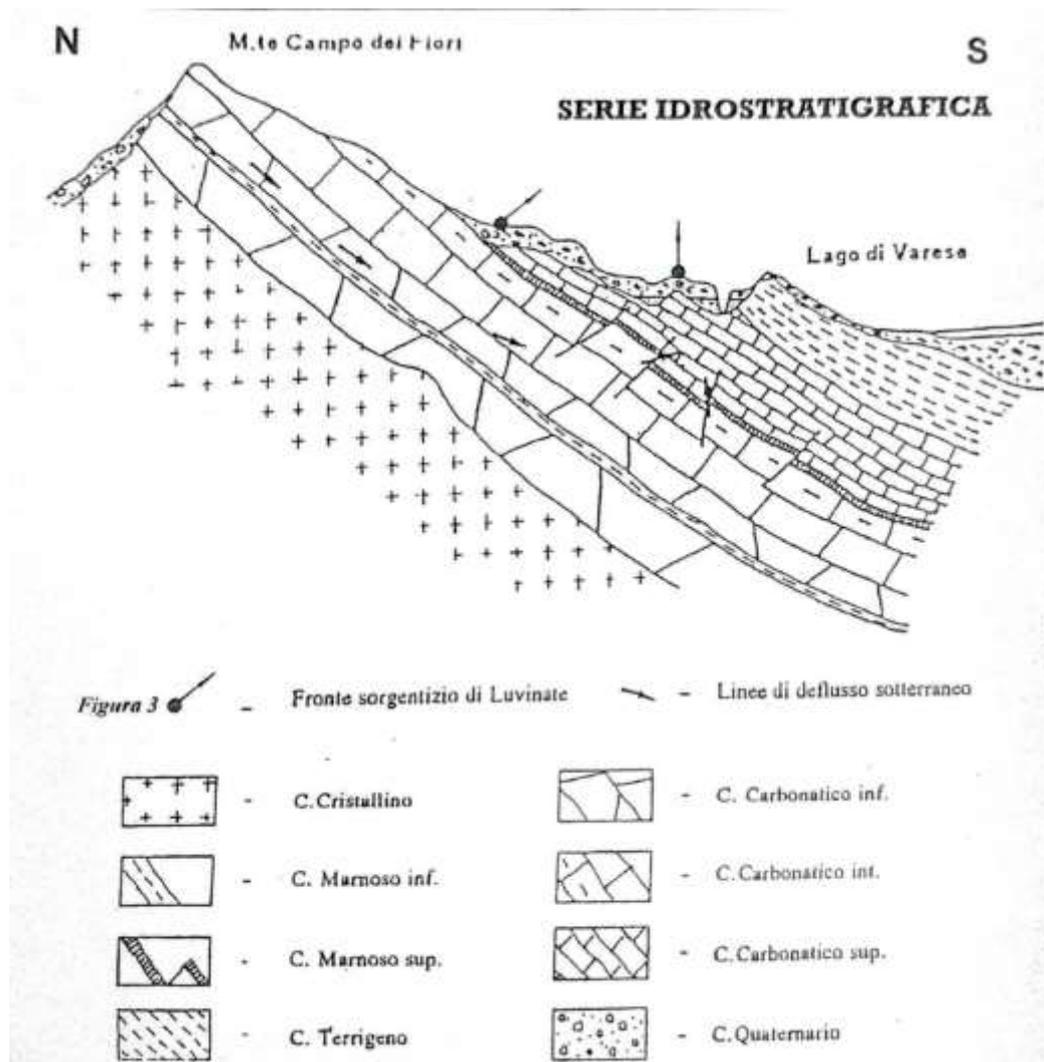


Figura 2.7 Diagramma idrostratigrafico del massiccio del Campo dei Fiori (Bini, 1992).

## 2.7. Idrostratigrafia dell'area

La serie idrostratigrafica del Monte Campo dei Fiori è costituita da nove complessi idrogeologici:

- *Complesso Cristallino*

Questo complesso rappresenta la base idrostrutturale della serie carbonatica. È caratterizzato da scarsa permeabilità per fratturazione. È costituito da micascisti della

Serie dei Laghi, da vulcaniti Permiane e da conglomerati ed arenarie della Serie Verrucano-Servino (Buzio & Pozzo, 2005).

- *Complesso carbonatico inferiore*

Di questo complesso fanno parte la Dolomia del S. Salvatore e la Formazione di Cunardo. Il complesso è permeabile per fratturazione e parzialmente carsificato. Lo sviluppo di sistemi carsici è inibito dalla presenza di frequenti intercalazioni marnose, dalla composizione prevalentemente dolomitica (Civita, 1973). È costituito da dolomie intensamente fratturate. Verso la base sono presenti intercalazioni marnose, mentre la parte superiore è costituita da calcari e calcari marnosi (Buzio & Pozzo, 2005).

- *Complesso marnoso intermedio*

Il complesso è costituito dalla parte sommitale della Formazione di Cunardo e dalle Marne del Pizzella. Il complesso marnoso intermedio è impermeabile. Le litologie prevalenti sono dolomie marnose, alternate a marne dolomitiche e dolomie (Bini, 1992).

- *Complesso carbonatico intermedio*

Questo complesso comprende la Dolomia Principale, Dolomia del Campo dei Fiori, Formazione dell'Albenza e il Calcarea di Moltrasio. È suddivisibile litologicamente in due zone. (a) la zona inferiore: costituita da dolomie massive; (b) la zona superiore: costituita da un'alternanza di corpi di calcareniti selcifere e selcifero-marnosi (Bini, 1992).

- *Complesso marnoso superiore*

Di questo complesso fanno parte la porzione sommitale del Calcarea di Moltrasio, Radiolariti e Rosso ad Aptici. La permeabilità è molto bassa e determina la presenza

di soglie che condizionano la circolazione idrica profonda nel complesso carbonatico intermedio, determinando la posizione delle principali sorgenti carsiche. È estremamente permeabile per fratturazione e per carsismo, infatti questo complesso ospita la quasi totalità della rete carsica del Campo dei Fiori (Buzio & Pozzo, 2005). Il complesso è costituito da marne calcaree e selcifere con intercalazioni marnoso-argillose, seguite da radiolariti intensamente fratturate e da marne con selce in noduli (Bini, 1992).

○ *Complesso carbonatico superiore*

Il complesso, costituito da calcare micritico con noduli di selce, appartiene alla Maiolica. Questo complesso è permeabile per carsismo e fratturazione e non sono note cavità carsiche di rilievo (Merazzi, 1991). L'assenza di grandi cavità note potrebbe essere causata dalle condizioni di affioramento del complesso, sempre al di sotto della quota massima raggiunta dai ghiacciai durante le oscillazioni Plio-Quaternarie (Bini, 1992).

○ *Complesso terrigeno*

Di questo complesso fanno parte la parte sommitale della Maiolica, La Scaglia ed i Flysch. Il complesso ha una permeabilità estremamente bassa e funge da barriera per l'idrostruttura carsica del Campo dei Fiori, condizionando la posizione delle principali sorgenti (Buzio & Pozzo, 2005). La parte basale è costituita da marne calcaree, alternate a livelli argillosi; ad essa seguono marne in eteropia nella parte superiore con calcari (Barnaba, 1989).

○ *Complesso morenico*

Questo complesso presenta elevata eterogeneità litologica, sia in senso verticale che laterale. È costituito da till di ablazione, depositi lacustri di contatto glaciale, palustri e fluvio-glaciali (Bini, 1992). È composto da litologie a bassissimo grado di

permeabilità, ad eccezione di qualche livello fluvioglaciale costituito da ghiaie e sabbie a supporto clastico (Buzio & Pozzo, 2005).

- *Complesso alluvionale*

Questo complesso è costituito da conglomerati. Ha un'elevata permeabilità primaria, accentuata dal carsismo (Bini, 1992).

## **2.8. Idrostruttura carsica**

Al di sotto della superficie, le acque hanno un andamento prevalentemente verticale. In corrispondenza del contatto tra il Calcere di Moltrasio e la Formazione dell'Albenza il deflusso segue un andamento "a gradini" che determina il frequente attraversamento dei limiti stratigrafici (Buzio & Pozzo, 2005). Al di sotto della Formazione dell'Albenza sono presenti corsi d'acqua che mantengono una portata minima anche durante i periodi con scarse precipitazioni. Di questi corsi d'acqua fanno parte: Grotta Marelli, Via col Vento e Virginia Macchi.

La direzione prevalente del deflusso ipogeo nella parte alta del Monta Campo dei Fiori, accertata mediante esplorazioni speleologiche, è SSE (Bini, 1992). Mentre, nella zona insatura, il deflusso delle acque di infiltrazione avviene prevalentemente dentro cavità carsiche.

L'idrostruttura carsica dell'area studiata comprende tre complessi: (1) il complesso carbonatico intermedio che risulta essere molto carsificato e affiorante nella parte alta del massiccio; (2) il complesso marnoso superiore, con compartimenti in senso verticale degli acquiferi, non costituisce un limite idrostrutturale (Bini, 1992); (3) il complesso carbonatico superiore che presenta sulla sua sommità le sorgenti.