

CAPITOLO III

STUDI PRECEDENTI SULLE GROTTA IN ESAME

Durante il Piacenziano si ha l'emersione del massiccio con lo sviluppo del sistema carsico in clima caldo, con copertura dei suoli. La sedimentazione ha caratteri complessivamente omogenei ed è rappresentata da depositi di colamento (argille rosse), da ghiaie (cementate) e da speleotemi (Forti, 1991), in cui l'ultimo episodio di sedimentazione appartenente a questo periodo è riconoscibile alla formazione dei moonmilk (Bini, 1992).

Dal Gelasiano fino allo stadio isotopico marino (Marine Isotope Stage) MIS 7 la sedimentazione nelle cavità carsiche muta notevolmente rispetto al periodo precedente, in conseguenza del raffreddamento generale del clima (Bini, 1992). Nelle gallerie situate al di sopra del ghiacciaio si sedimentano le sequenze periglaciali (deposito di trasporto di massa, deposito di decantazione) separate da superfici erosionali e da speleotemi (Bini, 1992). Nelle gallerie situate al di sotto del ghiacciaio, la sedimentazione ha luogo prevalentemente nel mezzo acquoso e avviene l'arresto della formazione degli speleotemi e si deposita la torba (Forti, 1992).

La formazione di speleotemi riparte durante la successiva fase calda (da 220000 a 170000 anni) fino all'interglaciale (MIS 5), fase meglio registrata negli speleotemi delle grotte: Virginia Macchi, Marelli, Alabastro e nel vicino massiccio del Monte Generoso (Bini, 1992).

Nella successiva fase (170000 – 17000 anni) il ghiacciaio resta ad una quota inferiore rispetto alla precedente glaciazione (270 m s.l.m.) portando ad una diminuzione del volume dei depositi limoso-argillosi superficiali all'interno delle cavità (Bini, 1992).

I depositi presenti nelle grotte analizzate in questa tesi sono:

- Grotta del Frassino: i depositi in questa grotta sono rappresentati da depositi di argille rosse. Sono presenti speleotemi fossili (età radiometrica > 350.000

anni) ricoperti da moonmilk fossile (Bini, 1992) fino a quote di circa -100 m dall'ingresso. Al di sotto di quelle quote si trovano speleotemi attivi;

- Grotta Via col Vento: sono presenti depositi di argille rosse e vari speleotemi. Gli speleotemi fossili più antichi hanno una età assimilabile agli speleotemi della Grotta del Frassino; mentre gli speleotemi fossili più giovani hanno una età presumibilmente non più vecchia di 220.000 anni (Bini, 1992). Gli speleotemi fossili arrivano fino ad una quota di circa -170/-200 m dall'ingresso. Da quella quota fino al fondo (-236 m dall'ingresso) sono presenti speleotemi attivi.

Nella Figura 3.1 è riportato un estratto di un diagramma in cui sono segnati gli ingressi di alcune grotte; le grotte prese in esame sono: n° 4 Grotta del Frassino e n° 5 Grotta di Via col Vento. Nella Figura 3.2 è riportato un estratto della carta con segnate le sezioni delle Grotte in pianta.

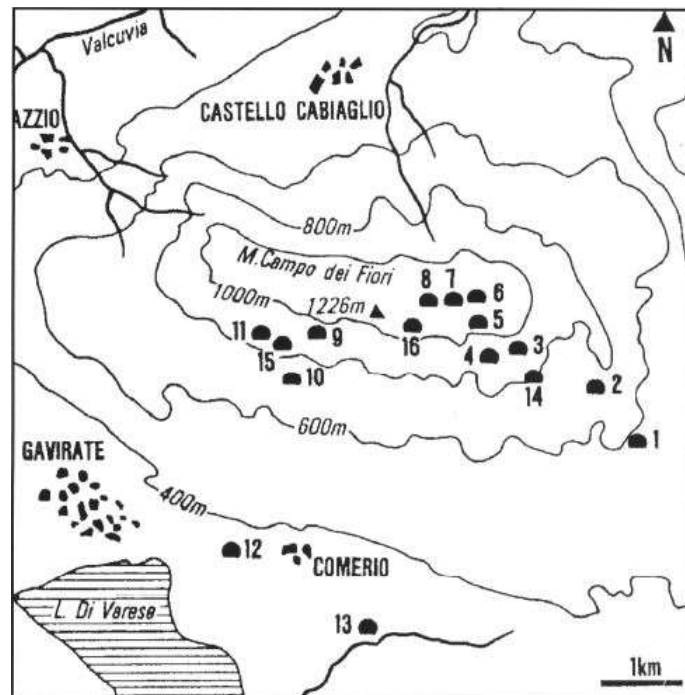


Figura 3.1 Estratto della carta con segnati alcuni ingressi di grotta. N 4: Grotta del Frassino; N 5: Grotta di Via col Vento (Bini, 1992).

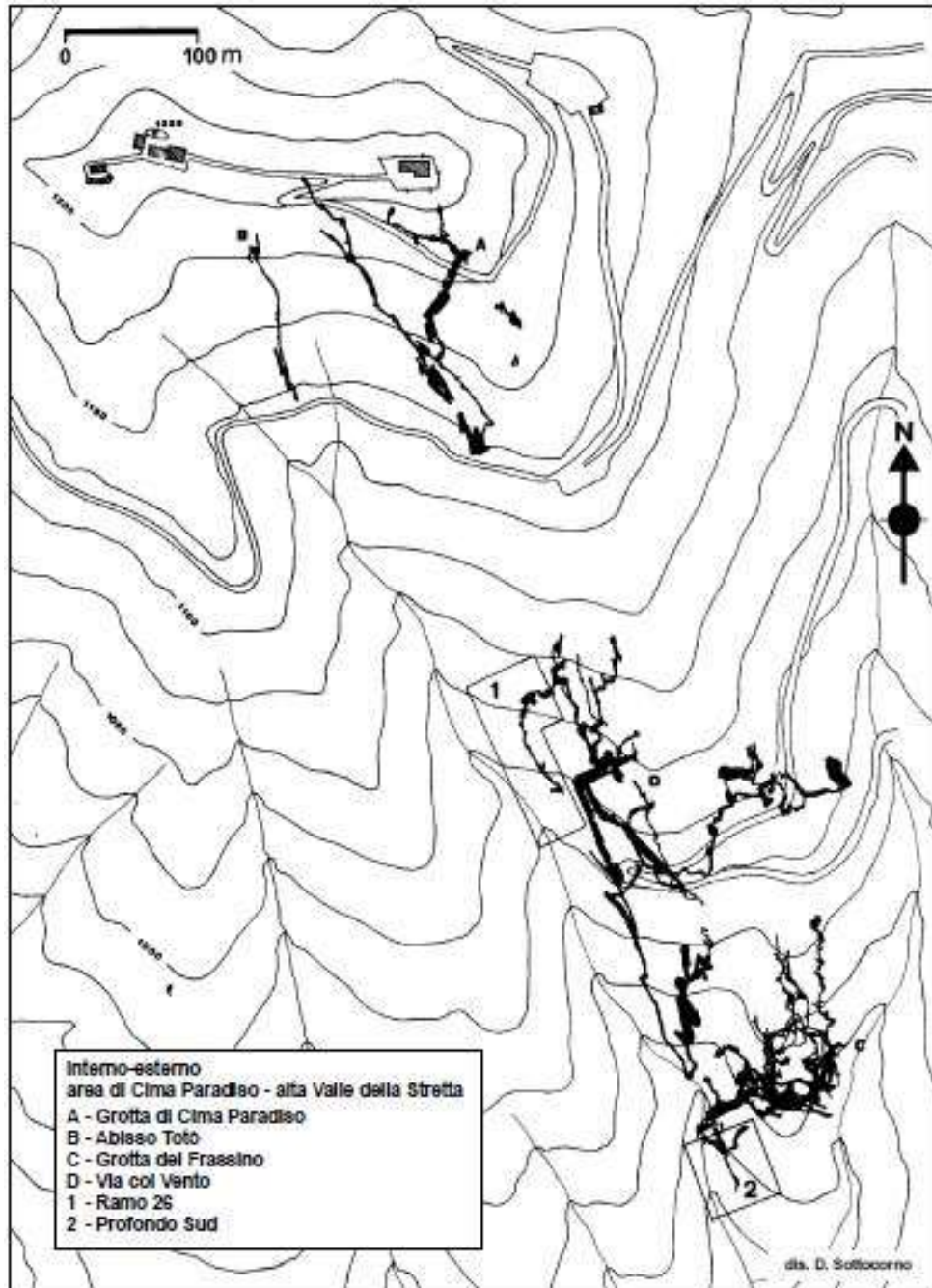


Figura 3.2 Carta con sezioni delle grotte (Sottocorno, 2001).

3.1. Grotta del Frassino

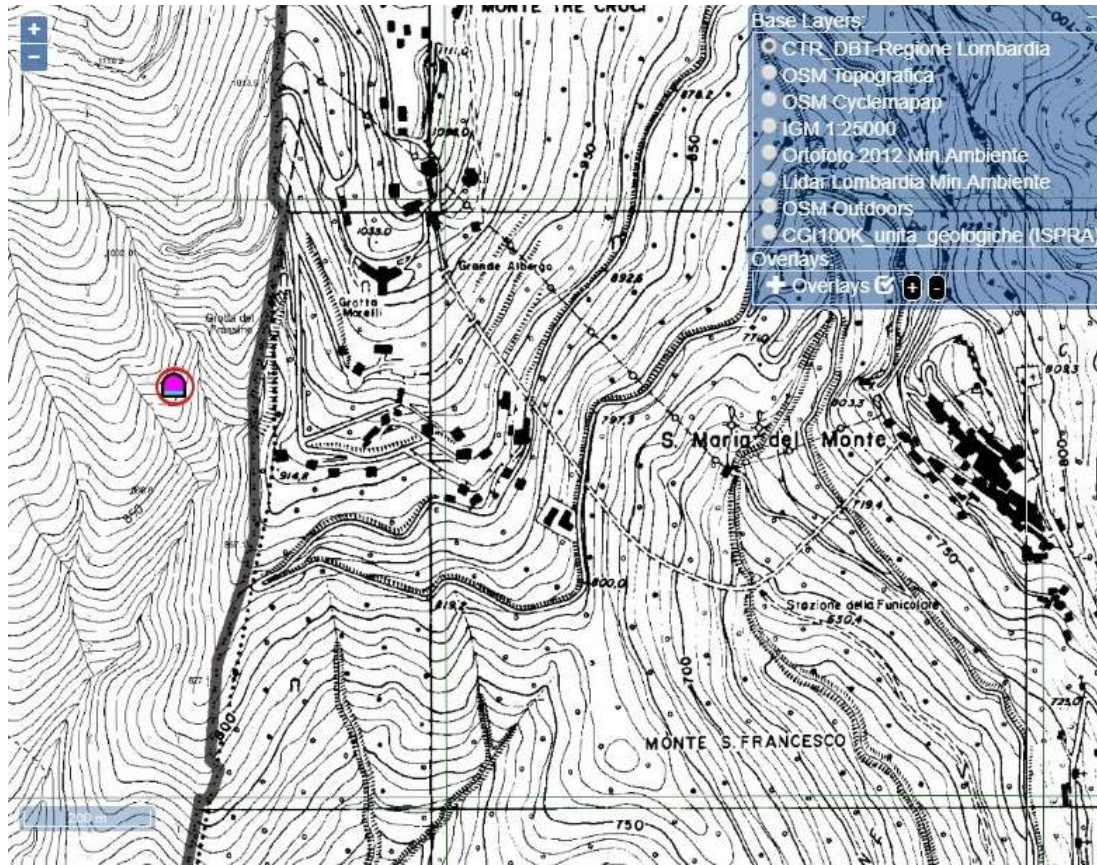


Figura 3.3 Ubicazione in carta dell'ingresso della Grotta del Frassino. <http://www.speleolombardia.it/catasto/>

Nella Figura 3.3 è rappresentato un estratto della carta topografica del Campo dei Fiori con segnata l'ubicazione dell'ingresso della Grotta del Frassino.

La Grotta del Frassino si sviluppa prevalentemente nel Calcere di Moltrasio, fatta eccezione per i “rami Nord” che si sviluppano al contatto con la Formazione dell'Albenza.

Nella Figura 3.4 è rappresentata la sezione geologica NNW-SSE delle grotte Cima Paradiso, Grotta Via col Vento e della Grotta del Frassino. Questa sezione è stata redatta con i vecchi rilievi delle grotte, in cui non sono riportati i “Rami Nord” della Grotta del Frassino che rientrano nella Formazione dell'Albenza.

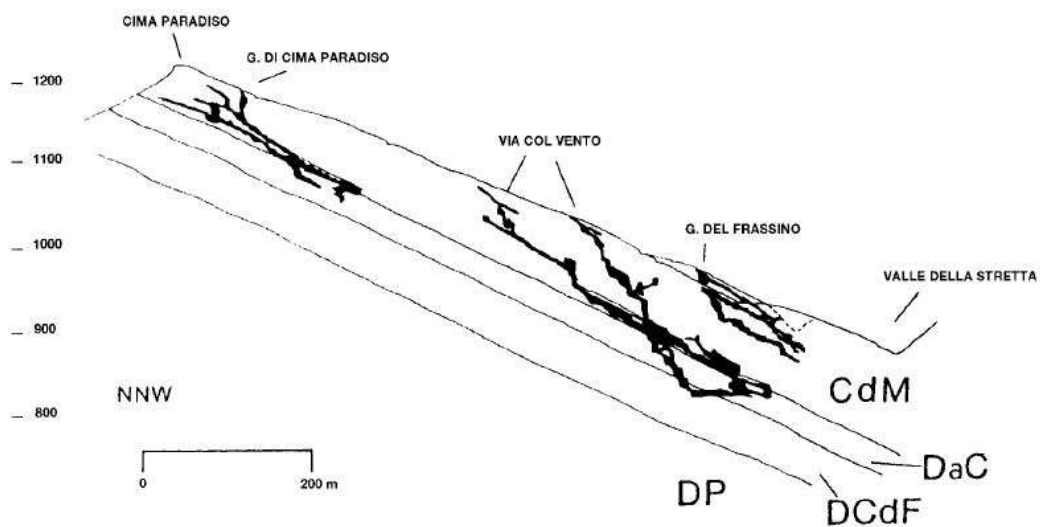


Figura 3.4 Figura 3.8 Sezione geologica NNW-SSE delle grotte Cima Paradiso, Grotta Via col Vento e della Grotta del Frassino. Vengono riportate le litologie: DP: Dolomia Principale; DCdF: Dolomia del Campo dei Fiori; DaC: Formazione dell'Albenza; CdM: Calcare di Moltrasio (Bini, 1992). Questa sezione è stata redatta con i vecchi rilievi delle grotte, in cui non sono riportati i "Rami Nord" della Grotta del Frassino che rientrano nella Formazione dell'Albenza.

Morfologicamente la Grotta del Frassino costituisce la parte più antica del sistema carsico dell'alta Val della Stretta. Morfologicamente è suddivisibile in due parti: la prima corrisponde ad una vecchia rete di grandi condotti di origine freatica, che si sviluppa prevalentemente verso Nord-Sud ed Est-Ovest (Fig. 3.3). La seconda parte è costituita da forre impostate su un reticolo di fratture subverticali con direzione prevalente Nord-Sud (Fig. 3.5) (Cassani, 1986).

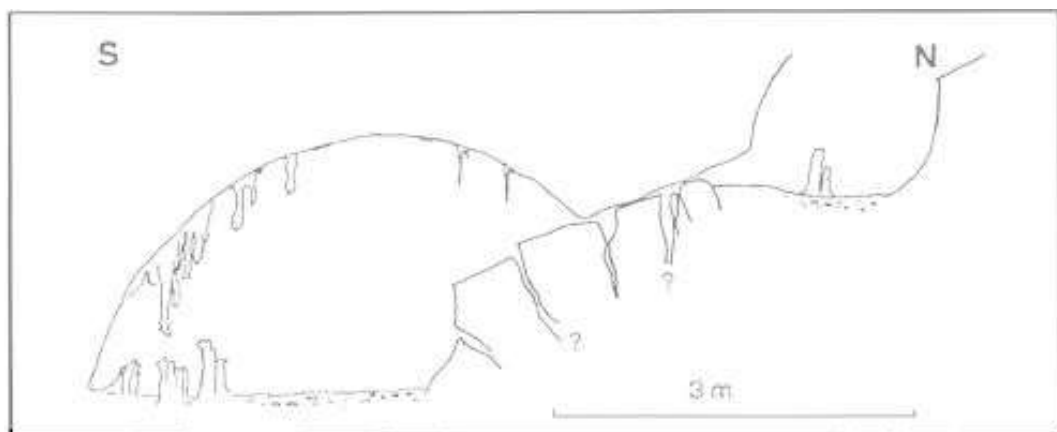


Figura 3.5 Grotta del Frassino. In questo schema sono visibili i condotti di origine freatica (Bini, 1992).

Nella geometria della cavità sono registrate una o più fasi di carsificazione in condizioni di pieno carico. Ad esse segue un importante approfondimento del livello di base dell'acqua che determina la disattivazione delle condotte e la formazione delle varie forre che caratterizzano la cavità (Bini, 1992).

Tettonica recente presente nella Grotta del Frassino

Secondo Uggeri (1992) all'interno della Grotta del Frassino sono presenti due "tipi" principali di tettonica recente:

- a) Dislocazioni lungo lo strato (Fig. 3.6, 3.7): è presente una superficie di scorrimento con risalita dello strato superiore a quello inferiore. La dislocazione è presente in corrispondenza dell'interstrato su cui è impostata la principale rete di condotte freatiche, nella parte basale del Calcere di Moltrasio. I rigetti raggiungono al massimo 70 cm, la direzione dello spostamento dello strato superiore oscilla tra i 340° ed i 360° N, con inclinazione costante (30°) (Bini, 1992).

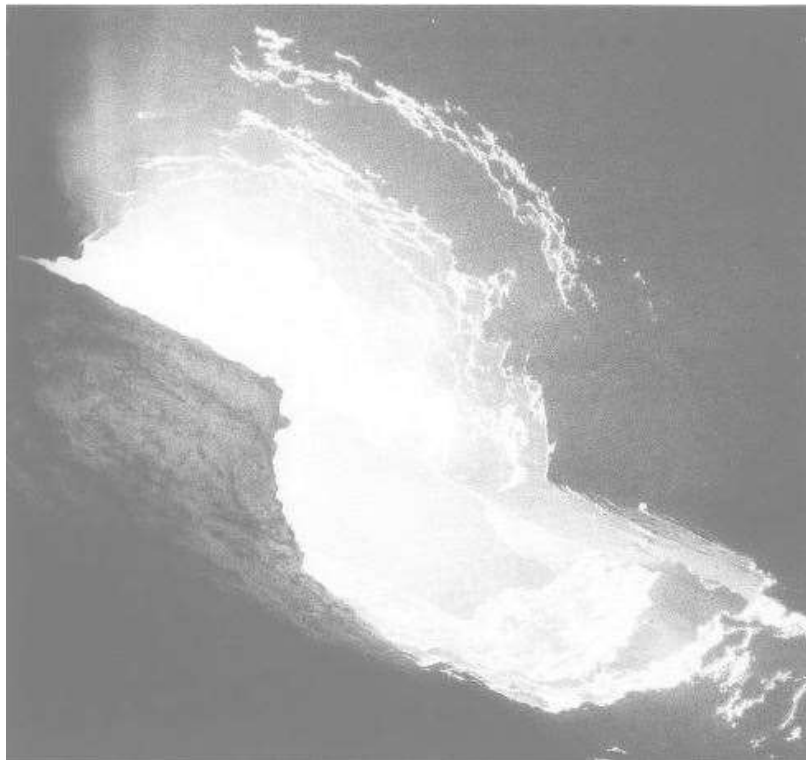


Figura 3.6 Foto della dislocazione all'interno della Grotta del Frassino (Bini, 1992).

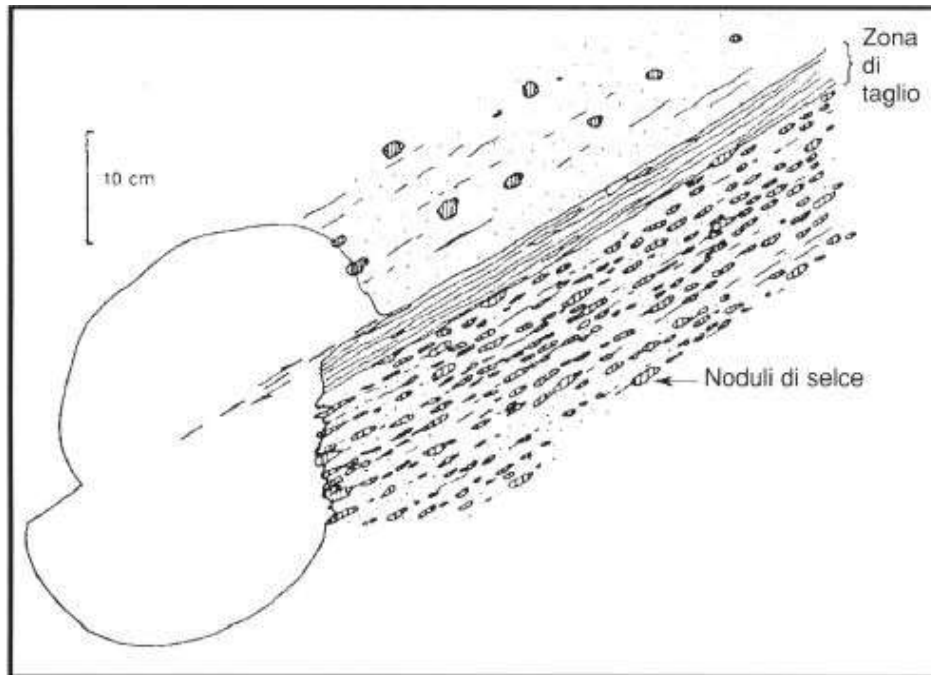


Figura 3.7 Dislocazione nella Grotta del Frassino (Bini, 1992).

Bini (1992) utilizza come indicatori della cinematica delle deformazioni strutturali morfologie carsiche e speleotemi (Fig. 3.8).

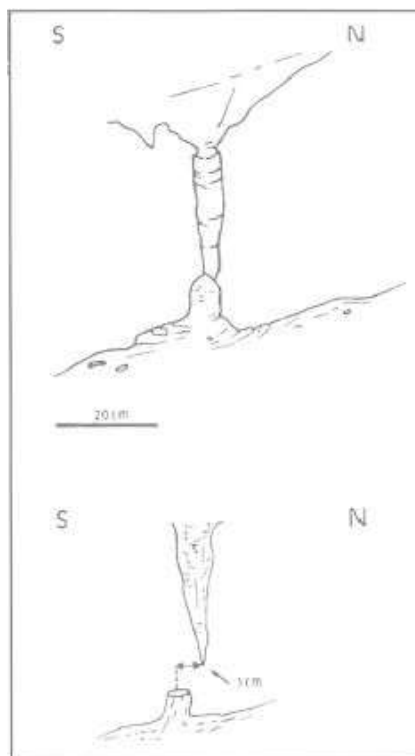


Figura 3.8 Colonna che è stata dislocata e ricostruita (Grotta del Frassino) (Bini, 1992).

- b) Wild-open fracture (Fig. 3.9): sono fratture con dimensioni variabili da qualche decimetro a più metri ed apertura generalmente millimetrica. Queste fratture sono associate ai movimenti lungo gli strati (Bini, 1992). Nella grotta del Frassino sono riconoscibili tre set orientati parallelamente, ortogonalmente e a 45° rispetto al movimento registrato dalle dislocazioni delle morfologie carsiche (Bini, 1992).

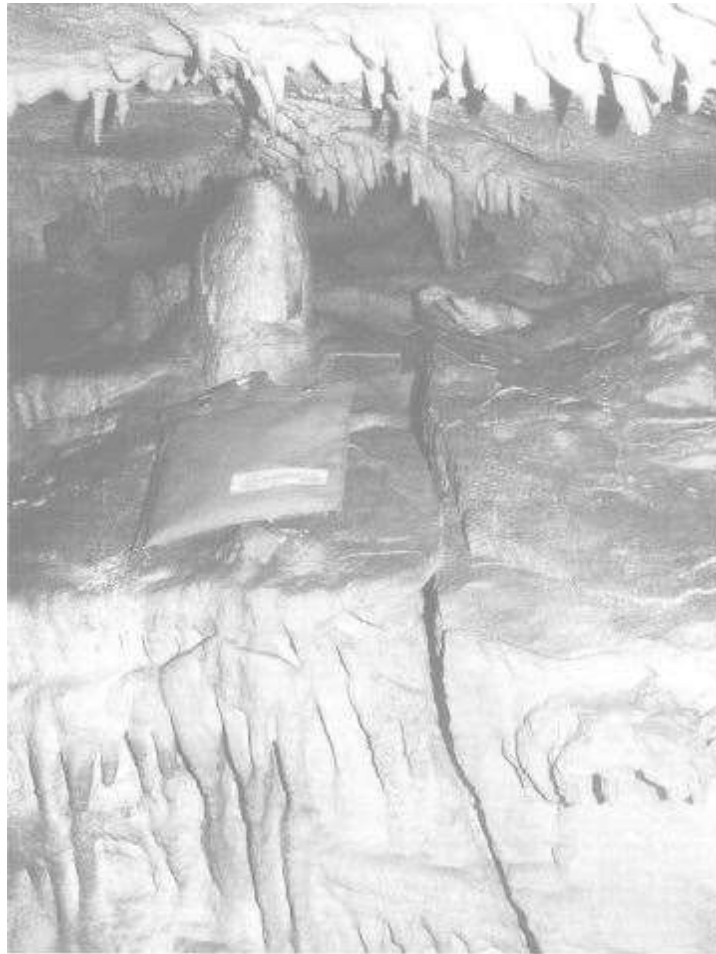


Figura 3.9 Frattura beante aperta nel substrato roccioso e ricoperto da speleotemi nella Grotta del Frassino (Bini, 1992).

Bini (1992) ha determinato l'età minima della deformazione datando radiometricamente 5 speleotemi di cui 4 precedenti ed uno seguente il movimento principale. Tutte le età ottenute sono superiori ai limiti del metodo U/Th, > 350.000 anni B.P. (Bini, 1992).

3.2. Grotta Via col Vento

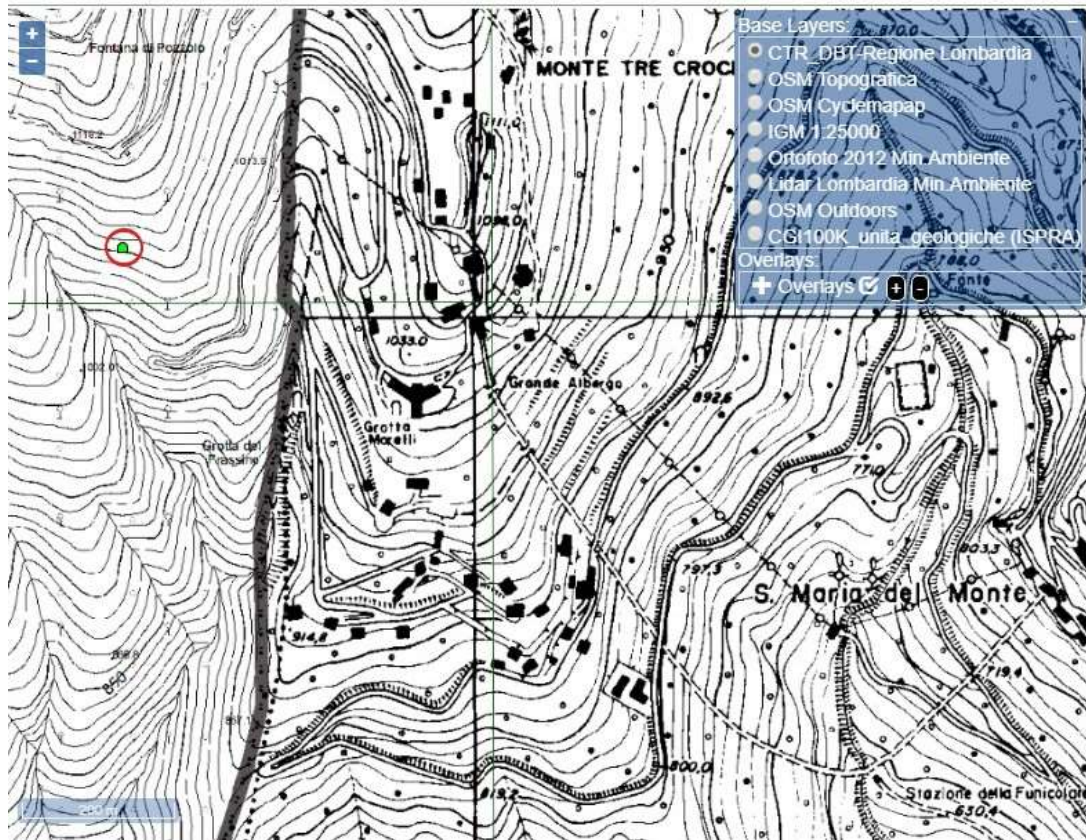


Figura 3.10 Ubicazione in carta dell'ingresso della Grotta Via col Vento <http://www.speleolombardia.it/catasto/>.

Nella Figura 3.10 è rappresentata un estratto della carta topografica del Campo dei Fiori con segnata l'ubicazione dell'ingresso della Grotta Via col Vento.

La Grotta Via col Vento è un sistema costituito prevalentemente da gallerie e condotti verticali di infiltrazione; sono presenti, tuttavia, anche condotti formatisi in condizioni di piena e successivamente approfondite in regime vadoso. L'ingresso della grotta e fino ad una profondità di circa 100 m dall'ingresso, si trova all'interno del Calcere di Moltrasio, mentre lo sviluppo della cavità avviene all'interno della Formazione dell'Albenza. Le gallerie sono costituite da forre alte fino ad una decina di metri, che frequentemente si sovrappongono planimetricamente testimoniando quindi ripetute fasi di approfondimento del livello di scorrimento delle acque (Bini, 1992).

Il livello paleo-freatico corrisponde altimetricamente con il reticolo della Grotta del Frassino (visibile in Figura 3.4), di cui tuttavia non ricalca le morfologie essendo sviluppato all'interno di una formazione differente (Formazione dell'Albenza) (Bini, 1992).

All'interno della Grotta Via col Vento (nella Formazione del Calcare di Moltrasio), sono presenti dei fossili, come: ammoniti (*Arietites bucklandi*, *Owyoticerax oxynotum*) (Fig. 3.11 e 3.12), bivalvi (*Gryphaea arcuata*) (Fig. 3.13), crinoidi (*Pentacrinus tuberculatus*).



Figura 3.11 Ammonite all'interno del Calcare di Moltrasio. Foto di Marco Venegoni.



Figura 3.12 Ammonite all'interno del Calcarenite di Moltrasio. Foto di Marco Venegoni.



Figura 3.13 Bivalve all'interno del Calcarenite di Moltrasio. Foto di Marco Venegoni.

CAPITOLO IV

METODI

Per lo studio di questa tesi, sono stati raccolti campioni di acqua e speleotemi nelle Grotte Via col Vento e Frassino. La Tabella 4.1 sottostante riporta la denominazione dei campioni, la tipologia (se speleotema o campione di acqua) e le località in cui sono stati raccolti.

Tipi di campioni	Nome	Ubicazione
Stalattite Attiva (lunghezza 43 cm, larghezza 4 cm)	1	Via col Vento
Stalattite Attiva (lunghezza 41 cm, larghezza massima 5 cm)	2	Frassino
Stalattite Fossile (lunghezza 34 cm, larghezza massima circa 7 cm)	3	Frassino
Stalagmite Fossile (lunghezza 35 cm, larghezza massima circa 15 cm)	4	Frassino
Acqua	Av1	Via col Vento
Acqua	Av2	Via col Vento
Acqua	Av3	Via col Vento
Acqua	Av4	Via col Vento
Acqua	Af1	Frassino
Acqua	Af2	Frassino
Acqua	Af3	Frassino

Tabella 4.1 Lista dei campioni di speleotemi e acqua prelevati.

4.1.Grotta del Frassino

Nella Grotta di Frassino sono stati raccolti 3 campioni d'acqua in contenitori di 100 ml, due stalattiti (una attiva e una fossile) e una stalagmite fossile. La Figura 4.1 mostra la pianta della grotta, mentre la Figura 4.2 mostra la sezione dei “Rami Nord”

della grotta. In entrambe le figure sono indicati i punti di campionamento e i tipi di campioni prelevati.



Figura 4.1 Pianta della Grotta del Frassino con i punti di campionamento e i nomi dei campioni. In blu sono segnati i campioni riguardanti gli speleotemi e in rosso sono segnati i campioni riguardanti le acque. In questa pianta è stato prelevato lo speleotema 3 (Stalattite Fossile) e i campioni di acqua Af1 e Af2.

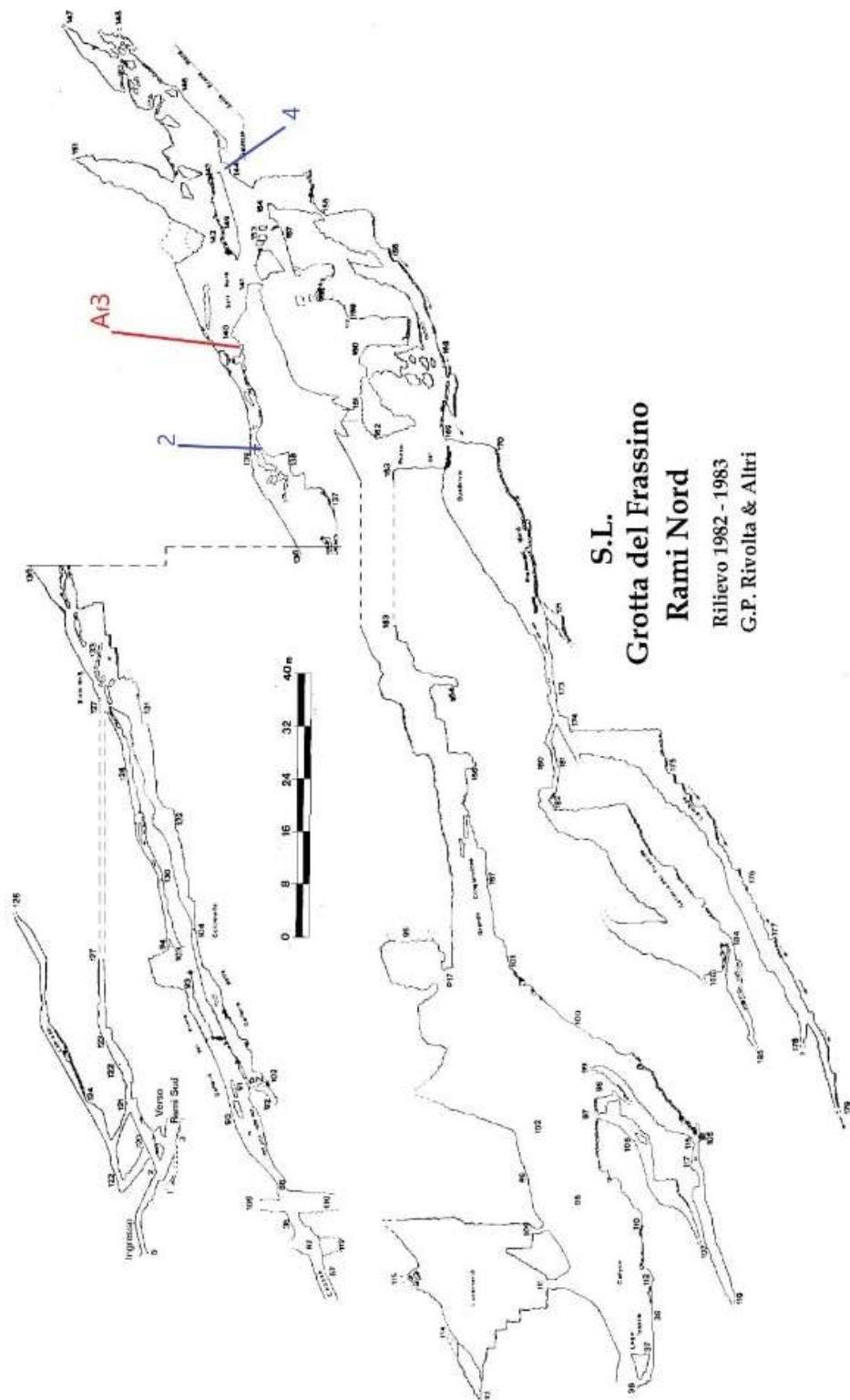


Figura 4.2 Pianta dei “Rami Nord” della Grotta del Frassino con i punti di campionamento e i nomi dei campioni. In blu sono segnati i campioni riguardanti gli speleotemi e in rosso sono segnati i campioni riguardanti le acque. In questa pianta sono stati prelevati i campioni 2 (Stalattite Attiva) e 4 (Stalagmite Fossile) e il campione di acqua Af3.

I dati fisico-chimici delle acque raccolti all'interno della grotta riguardano temperatura, pH e conducibilità misurati con un phmetro portatile Mettler Toledo in grado di misurare anche temperatura e conducibilità'. In particolare, per gli ultimi due parametri (pH e conducibilità) sono state eseguite due misurazioni, in laboratorio nel mese di Giugno sui campioni prelevati e in Grotta nel mese di Novembre. L'analisi è stata così eseguita in modo da poter paragonare i risultati ottenuti in laboratorio e i risultati ottenuti in grotta.

Di seguito le Figure 4.3, 4.4 e 4.5 riportano le foto dei campioni riguardati stalattiti e stalagmiti prelevati all'interno della Grotta del Frassino.



Figura 4.3 Stalattite Attiva della Grotta del Frassino. Nominata "2".



Figura 4.4 Stalattite Fossile della Grotta del Frassino nominata "3".



Figura 4.5 Stalagmite Fossile della Grotta del Frassino. Nominata "4".

4.2. Grotta Via col Vento

Nella Grotta Via col Vento sono stati raccolti 4 campioni di acqua e una stalattite attiva. Nella Figura 4.6 è rappresentata la sezione della grotta con segnati i punti di prelievo dei campioni di speleotemi e acque (Tabella 4.1).

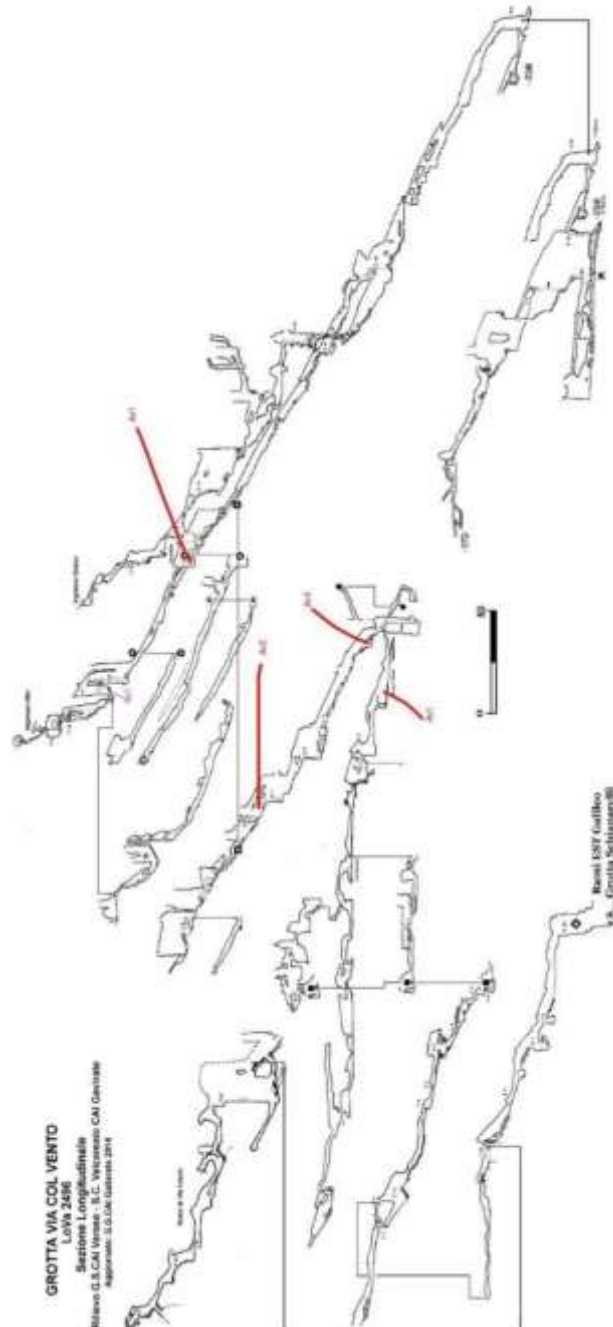


Figura 4.6 Pianta della Grotta Via col Vento con i punti di campionamento e i nomi dei campioni. In blu sono segnati i campioni riguardanti gli speleotemi e in rosso sono segnati i campioni riguardanti le acque. In questa pianta è stato prelevato lo speleotema 1 (Stalattite Attiva) e i campioni di acqua Av1, Av2, Av3 e Av4.

I dati raccolti all'interno della grotta riguardano temperatura, pH e conducibilità misurati con un phmetro portatile Mettler Toledo in grado di misurare anche temperatura e conducibilità. In particolare, per gli ultimi due parametri (pH e conducibilità) sono state eseguite due misurazioni, in laboratorio sui campioni prelevati nel mese di Luglio e in grotta nel mese di Ottobre. L'analisi è stata così eseguita in modo da poter paragonare i risultati ottenuti in laboratorio e i risultati ottenuti in grotta. È bene precisare che dati relativi alle misurazioni in grotta sono stati presi in giornate con forti precipitazioni.

La Figura 4.7 mostra una foto del campione di speleotema attivo prelevato nella grotta di Via col Vento.



Figura 4.7 Stalattite attiva della Grotta di Via col Vento. Nominato "I".

4.3. Analisi petrografica delle sezioni sottili

L'analisi petrografica è stata eseguita su 21 sezioni sottili provenienti da stalattiti e stalagmiti delle grotte studiate. L'analisi è stata eseguita utilizzando un microscopio Leitz Laborlux 12 Pol S a luce polarizzata collegato ad una fotocamera digitale Optech. Nella Tabella 4.2 riportata di seguito, viene inserita una sigla delle sezioni sottili per ogni speleotema.

GROTTA DEL FRASSINO	
Nome sezione sottile	Provenienza
2A	2 Stalattite Attiva
2B	2 Stalattite Attiva
2C	2 Stalattite Attiva
2D	2 Stalattite Attiva
2E	2 Stalattite Attiva
3B	3 Stalattite Fossile
3C	3 Stalattite Fossile
3F	3 Stalattite Fossile
3G	3 Stalattite Fossile
3H	3 Stalattite Fossile
3I	3 Stalattite Fossile
3J	3 Stalattite Fossile
3L	3 Stalattite Fossile
4A	4 Stalagmite Fossile
4B	4 Stalagmite Fossile
4C	4 Stalagmite Fossile
4D	4 Stalagmite Fossile
4F	4 Stalagmite Fossile
GROTTA DI VIA COL VENTO	
Nome sezione sottile	Provenienza
1A	1 Stalattite Attiva
1B	1 Stalattite Attiva
1C	1 Stalattite Attiva

Tabella 4.2 Indice dei nomi delle sezioni sottili e la loro provenienza.

Grotta del Frassino

Nella Grotta del Frassino sono stati prelevati 3 campioni: due stalattiti, di cui una attiva e una fossile e una stalagmite. Nelle Figure 4.8, 4.9 e 4.10 sono raffigurati i campioni della Grotta del Frassino con le posizioni delle sezioni sottili.



Figura 4.8 – Campione 2. Stalattite attiva con posizione delle sezioni sottili. Campione 2, Stalattite Attiva proveniente dalla Grotta del Frassino.



Figura 4.9 Campione 3. Stalattite fossile con posizione delle sezioni sottili provenienti dal campione 3, Stalattite Fossile proveniente dalla Grotta del Frassino.



Figura 4.10 Campione 4. Stalagmite fossile con posizione delle sezioni sottili del Campione 4, Stalagmite Fossile, proveniente dalla Grotta del Frassino.

Grotta di Via col Vento

All'interno della Grotta di Via col Vento, è stato prelevato un solo campione, riguardante una stalattite attiva. Nella Figura 4.11 è rappresentata la stalattite presa nella Grotta di Via col Vento con la posizione delle sezioni sottili.

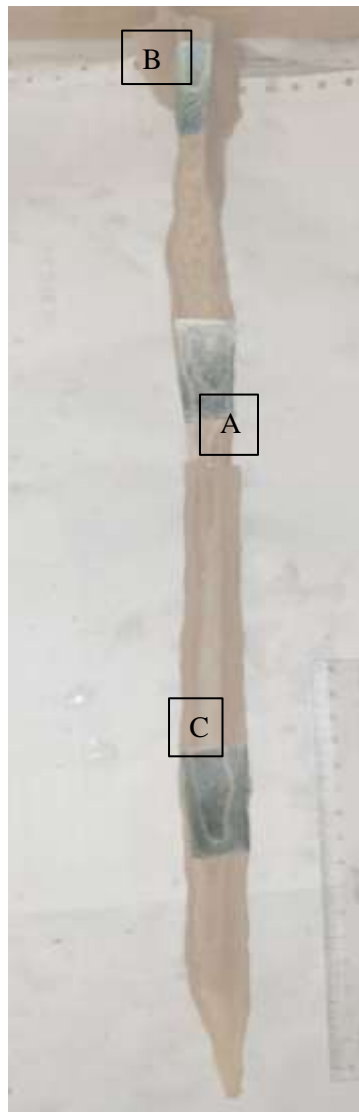


Figura 4.11 Campione 1. Stalattite attiva con posizione delle sezioni sottili del campione 1, Stalattite Attiva, proveniente dalla Grotta Via col Vento.

4.4. Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) consiste in una colonna elettronica che produce e muove un sottile fascio di elettroni su una piccola area della superficie del campione solido. Il fascio elettronico è in movimento sul campione.

L'impatto del fascio elettronico sulla superficie di un campione solido determina vari tipi di segnali che vengono raccolti da rivelatori posti nelle immediate vicinanze del campione.

Questi segnali quando colpiscono il campione danno tre tipi di fasci: fasci secondari, retrodiffusi e raggi X. I fasci secondari sono i più superficiali e danno informazioni morfologiche del campione. I fasci retrodiffusi arrivano più in profondità e danno un'immagine chimica del campione, in cui minerali diversi si differenziano in base alle differenti scale di grigio dell'immagine. I raggi X caratteristici danno invece un'informazione chimica del materiale. Si ottengono così istogrammi con vari picchi. Più è alto il picco e più il determinato elemento che rappresenta il picco è presente. Questo tipo di analisi è possibile grazie alla sonda EDS che consente quindi l'analisi spettrale dei raggi X che si generano nel campione in seguito al bombardamento elettronico.

Una caratteristica importante del SEM è l'aspetto tridimensionale delle immagini che è conseguenza dell'elevata profondità di campo. La risoluzione nel SEM può raggiungere i 25 Å (2,5 µm).

La preparazione del campione avviene utilizzando frammenti dei campioni trattati con etanolo, vengono poi adagiati su un vetrino (come quelli delle sezioni sottili) ricoperto da biadesivo a base di carbonio. Successivamente il campione viene incollato con una colla a base di carbonio e lasciato asciugare in quanto deve essere anidro. Una volta asciutto, il campione viene inserito in un metallizzatore che fa metallizzazioni in oro per analisi di immagini, in grafite per analisi chimiche.

Per l'analisi al microscopio elettronico a scansione sono stati utilizzati 9 campioni (frammenti rivestiti in oro) provenienti dalle stalattiti di entrambe le grotte. Di seguito viene riportata una tabella indice (Tabella 4.3) in cui sono indicati i nomi dei campioni e la provenienza di essi.

Nome del campione al SEM	Nome del Campione	Provenienza
1	Campione 3	Stalattite Fossile della Grotta del Frassino
2	Campione 3	Stalattite Fossile della Grotta del Frassino
3	Campione 3	Stalattite Fossile della Grotta del Frassino
4	Campione 1	Stalattite Attiva della Grotta di Via col Vento
5	Campione 1	Stalattite Attiva della Grotta di Via col Vento
6	Campione 1	Stalattite Attiva della Grotta di Via col Vento
7	Campione 1	Stalattite Attiva della Grotta di Via col Vento
8	Campione 2	Stalattite Attiva della Grotta del Frassino
9	Campione 2	Stalattite Attiva della Grotta del Frassino

Tabella 4.3 Indice in cui sono indicati i nomi dei campioni e la provenienza di essi.

4.5. Metodi di analisi dell'acqua

I campioni d'acqua prelevati in entrambe le grotte sono stati analizzati con 4 metodologie: 1) temperatura, pH e conducibilità in grotta e sul campione; 2) concentrazioni di cationi presenti all'interno delle acque, 2) alcalinità ottenuta tramite lo strumento Orbeco-Hellige 975 MP, 4) determinazione del $\delta^{18}\text{O}$ dell'acqua e determinazione del DIC (Dissolved Inorganic Carbon) ossia del $\delta^{13}\text{C}$ del carbonato disciolto ottenute attraverso uno spettrometro di massa IRMS (Isotopic Ratio Mass Spectrometer) Thermo Fisher Delta Advantage.

Cationi presenti

Per questo tipo di analisi, nel campione viene utilizzato uno spettrometro ad emissione al plasma, 4100MP AES della Agilent. Questo strumento viene utilizzato per dare un'analisi qualitativa e quantitativa su acque, rocce e suoli. Il funzionamento dello strumento avviene tramite un plasma di azoto eccitato magneticamente (attraverso ad una torcia al quarzo) generato utilizzando una tecnologia a microonde.

La preparazione del campione avviene attraverso la diluizione di esso in acqua bidistillata. Il campione da analizzare viene poi unito agli elementi da ricercare. Le quantità prese per ogni analisi sono riportate nella Tabella 4.4 sottostante.

Per 10 ppm	Per 5 ppm
1 ml di Ca	0,25 ml di Ca
1 ml di Na	0,25 ml di Na
1 ml di Mg	0,25 ml di Mg
Per 1 ppm	Per 1 ppm
0,1 ml di Si	20 µl di Si
0,1 ml di Fe	20 µl di Fe
0,1 ml di Al	20 µl di Al

Tabella 4.4 Tabella con riportate le quantità prese per ogni analisi.

Determinazione del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ nelle acque

Il tipo di analisi viene eseguita attraverso uno spettrometro di massa a rapporto isotopico IRMS (Isotopic Ratio Mass Spectrometer) Thermo Fisher Delta Advantage, che misura la composizione isotopica della CO₂ sfruttando le differenze di massa esistenti tra le varie specie isotopiche. Vengono determinati i rapporti di abbondanza tra gli isotopi degli elementi leggeri. Lo spettrometro di massa è composto da quattro componenti fondamentali: 1) il sistema di aspirazione, 2) la fonte ionica, 3) analizzatore di massa (separatore), 4) ion detector.

- 1) Il sistema di aspirazione utilizza un sistema di flusso di gas “viscoso” che utilizza un sistema a doppia aspirazione che consente l’alternanza tra un gas standard (a composizione isotopica nota) e un gas campione. Questo sistema utilizza un gas vettore (elio) per trasportare il gas nella camera di sorgente ionica.
- 2) La fonte ionica: gli ioni sono formati da un bombardamento di elettroni con un fascio di elettroni emesso da un filamento riscaldato accelerato da un potenziale elettrostatico a 50-150 eV prima di entrare nella camera di ionizzazione e concentrarsi in un fascio stretto. All’uscita dalla regione sorgente, gli ioni di ogni massa isotopica hanno la stessa energia cinetica.
- 3) Analizzatore di massa: l’analizzatore è uno strumento isotopico a campo magnetico, in cui il fascio ionico viene separato nei suoi costituenti di massa isotopica. Mentre il fascio attraversa il campo magnetico, gli ioni sono deviati in base al rapporto massa/carica.
- 4) Ion detector: converte gli ioni che arrivano dall’analizzatore di massa in un impulso elettrico che viene alimentato da un amplificatore. La corrente può essere determinata con alta precisione.

Per l’analisi del $\delta^{18}\text{O}$ delle acque vengono prelevati 500 μL sia dai campioni prelevati nelle grotte che dagli standard tramite una siringa e svuotata successivamente all’interno di un vial. Per le analisi del DIC vengono prelevati 700 μL sia dai campioni prelevati nelle grotte che dagli standard. Tutti i campioni vengono analizzati assieme agli standard V-SMOW e V-SLAP, ed è necessario posizionare gli standard due all’inizio e due alla fine delle analisi, più 1 ogni 10 campioni. I dati ottenuti sono elaborati su un file Excel in cui si hanno le misure di ciascun campione. Per ogni campione vengono riportate misure di $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ in cui viene calcolata la media e la deviazione standard. Una volta calcolata la deviazione standard, di tutti i campioni, si procede con la normalizzazione. Viene utilizzato il metodo di normalizzazione a due punti, utilizzato negli ultimi tre decenni per convertire i valori del $\delta^{18}\text{O}$ misurati su campioni d’acqua utilizzando lo standard VSMOW (Paul et al., 2007). Per eseguire la normalizzazione viene utilizzata la seguente formula:

$$\delta_{Spl}^T = \frac{\delta_{Std1}^T - \delta_{Std2}^T}{\delta_{Std1}^M - \delta_{Std2}^M} \times (\delta_{Spl}^M - \delta_{Std}^M) + \delta_{Std2}^T$$

dove: Std1^T e Std2^T son i due standard ufficiali; Std1^M e Std2^M sono i due standard misurati, mentre Spl è il valore medio misurato del campione.

Sia per la determinazione del δ¹⁸O che del DIC sono stati analizzati 9 campioni, di cui 4 della Grotta del Frassino (Af1, Af2, Af3 due volte) e 5 della Grotta Via col Vento (Av1, Av2, Av3, Av4 due volte).

4.6. Metodi di analisi degli speleotemi

Per i campioni riguardanti gli speleotemi sono state eseguite analisi per la determinazione del δ¹⁸O e per la determinazione del δ¹³C stati analizzati un totale di 65 campioni provenienti dagli speleotemi di entrambe le grotte. L'analisi è stata eseguita con lo stesso strumento per le analisi isotopiche delle acque.

La misura della composizione isotopica delle concrezioni è stata eseguita prelevando campioni di polveri attraverso l'utilizzo di un microtrapano portatile. Le polveri ottenute pesate tramite una bilancia di precisione Micro1000 Gibertini in una frazione compresa tra 200 e 300 µg sono state fatte reagire sottovuoto con acido fosforico. La CO₂ prodotta dalla reazione viene analizzata e messa a confronto con una CO₂ standard a composizione isotopica nota. Gli standard che sono stati utilizzati sono: IAEA-603, NBS18 e MAMI (standard interno) di δ¹⁸O e δ¹³C in cui: le prime 5 riguardano il rapporto della bombola usata, le successive 10 si riferiscono al campione analizzato. Delle 10 analisi sul campione, vengono escluse la prima e l'ultima. Delle 8 rimanenti si calcola la media e la deviazione standard. Una volta calcolata la deviazione standard, di tutti i campioni, si procede con la normalizzazione, che viene eseguita utilizzando i valori degli standard internazionali, la media dei valori degli standard internazionali ottenuti e i valori dei campioni misurati. I valori degli standard sono: NBS18 δ¹³C = -5,014‰; δ¹⁸O = -23,2‰. IAEA-603: δ¹³C = 2,46‰; δ¹⁸O = -2,37‰. Le formule utilizzate per la normalizzazione (Paul et al., 2007) sono:

$$\delta^{13}C_{sample} = \frac{-5,014 - 2,46}{NBS18\delta^{13}C_{meas} - IAEA.603\delta^{13}C_{meas}} \times (\delta^{13}C_{meas} - IAEA.603\delta^{13}C_{meas}) + 2,46$$

$$\delta^{18}O_{sample} = \frac{-23,2 + 2,37}{NBS18\delta^{18}O_{meas} + IAEA.603\delta^{18}O_{meas}} \times (\delta^{18}O_{meas} - IAEA.603\delta^{18}O_{meas}) - 2,37$$

Dove $\delta^{13}C_{meas}$ e $\delta^{18}O_{meas}$ riguardano la misura del campione ottenuta

4.7. Calcolo delle paleotemperature

Il calcolo delle paleotemperature è stato eseguito utilizzando l'equazione di Hays & Grossman esposta nel paragrafo 1.4:

Equazione di Hays & Grossman

$$T(^{\circ}C) = 15,7 - 4,36 (\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w) + 0,12 (\delta^{18}O_c - \delta^{18}O_w)^2$$

Utilizzando la relazione soprastante, con i valori misurati del $\delta^{18}O$ del carbonato precipitato e delle acque, è possibile quindi calcolare le paleotemperature di precipitazione degli speleotemi delle grotte in analisi.