

5.3. Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Le tessiture descritte nel paragrafo 5.2 sono visibili anche attraverso immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM).

L'immagine al SEM appartenente alla Grotta Via col Vento mostra una stalattite con una tessitura colonnare (Fig. 5.22-5.24). Questi cristalli presentano l'asse di crescita perpendicolare alla direzione di gocciolamento per gravità. L'analisi al SEM della stalattite di Via col Vento ha inoltre rinvenuto la presenza di una struttura organica sferica probabilmente attribuibile ad un polline (Fig. 5.25).

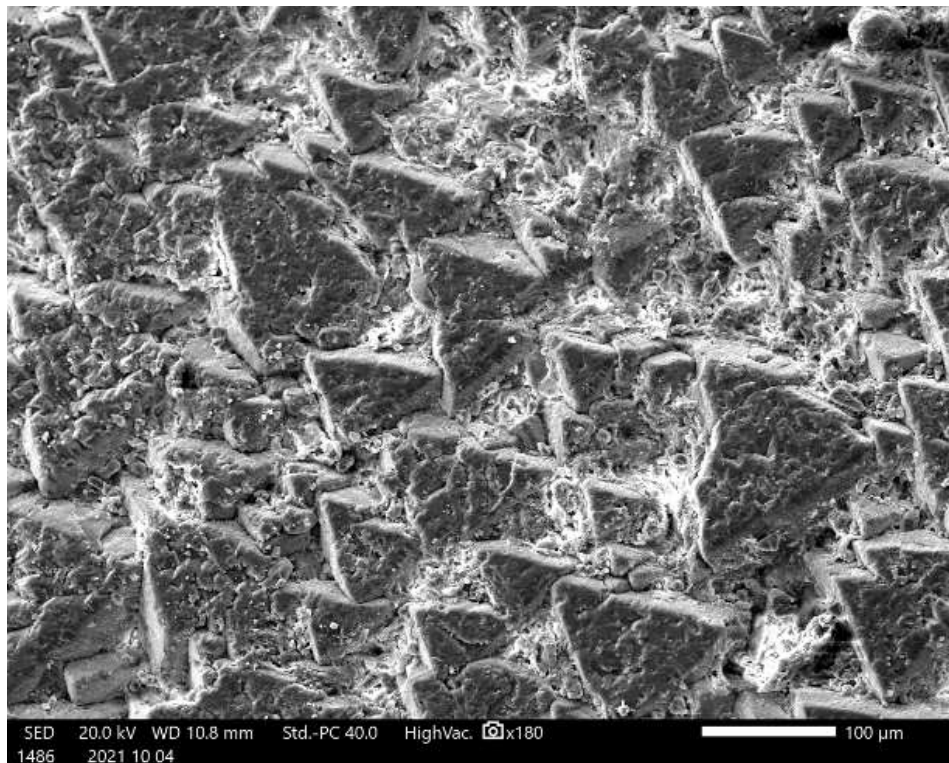


Figura 5.22 Immagine al SEM della Stalattite 1 in cui si può vedere una tessitura colonnare di Via col Vento.

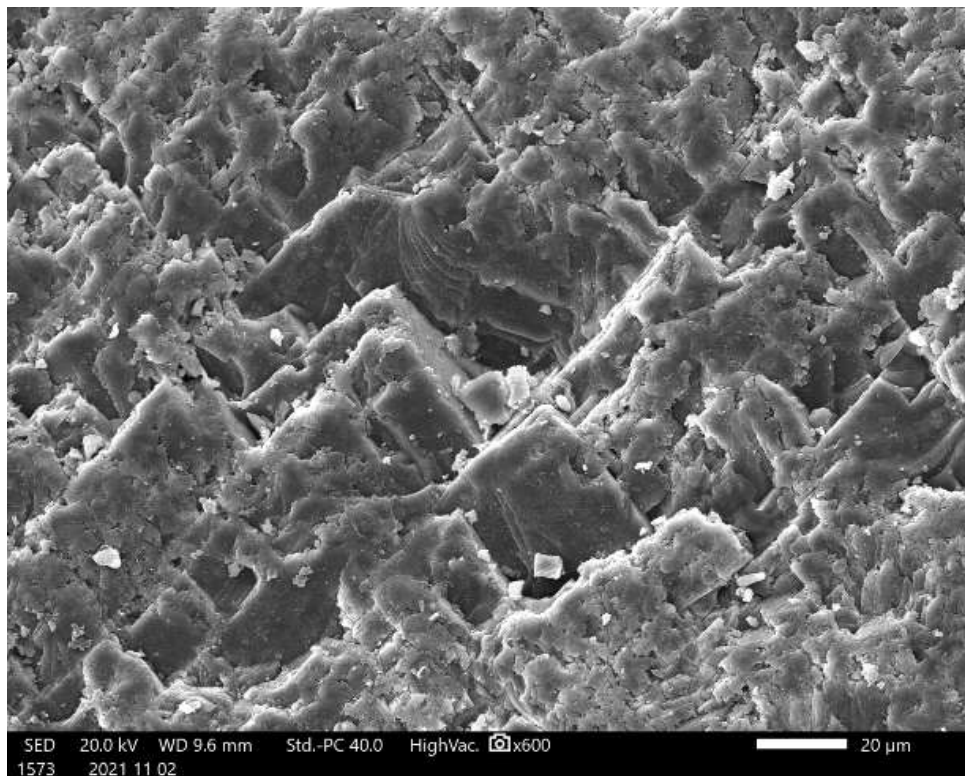


Figura 5.23 Immagine al SEM della Stalattite 1 in cui si può vedere una tessitura colonnare di Via col Vento.

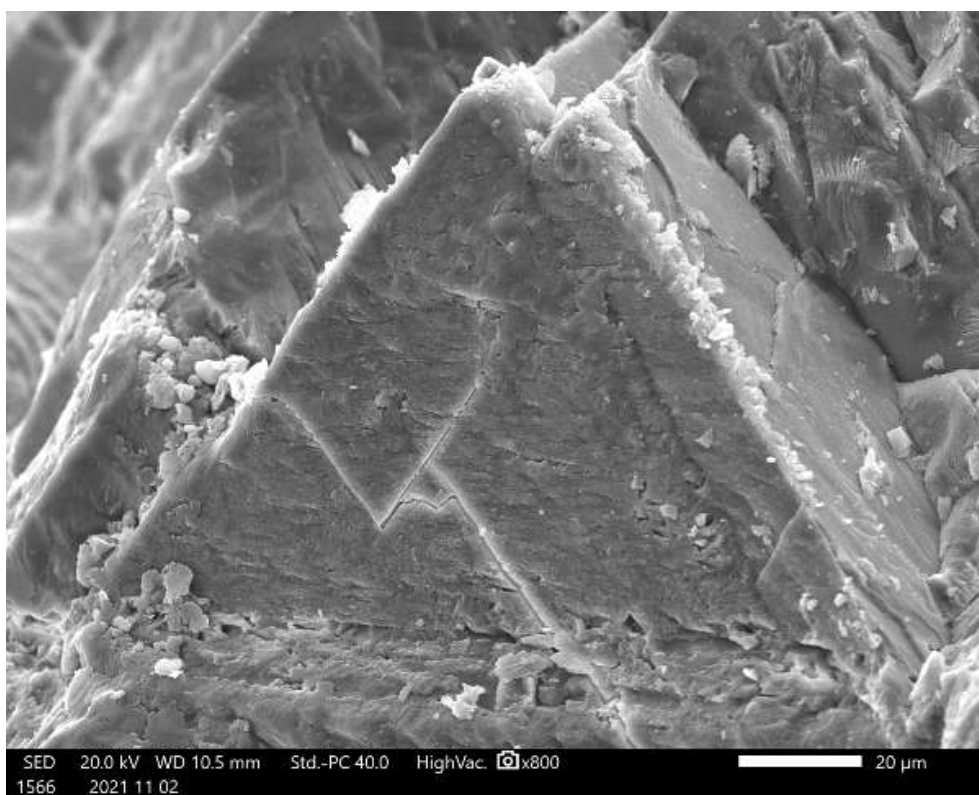


Figura 5.24 Immagine al SEM della Stalattite 1 in cui si può vedere una tessitura colonnare di Via col Vento.

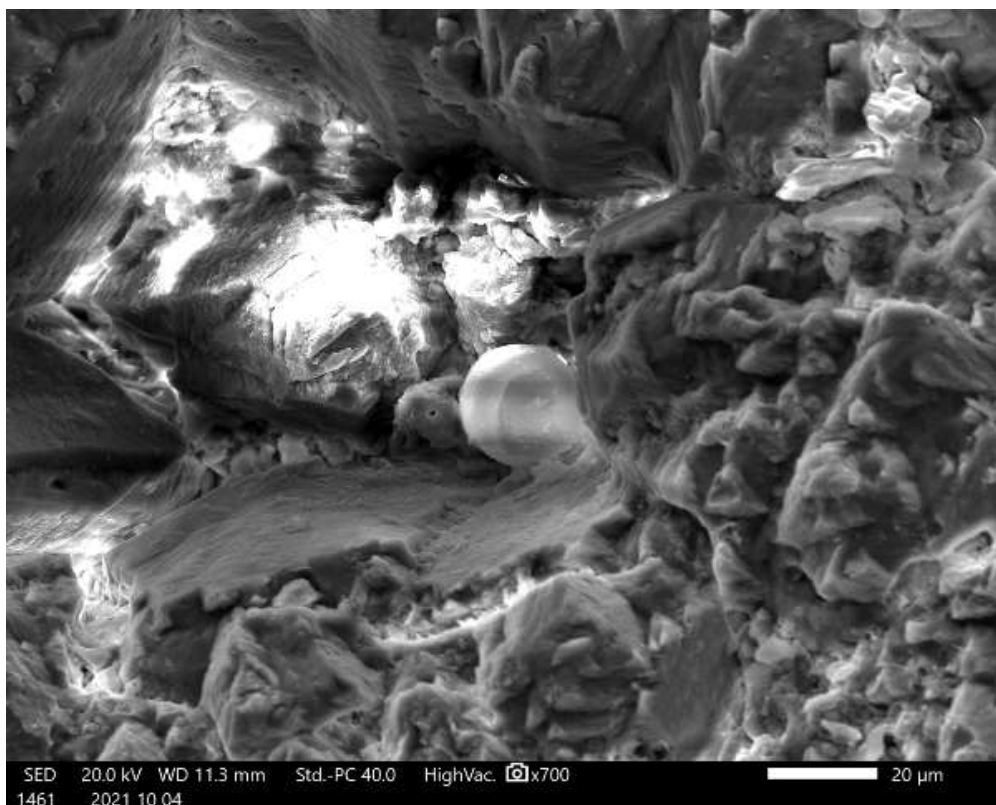


Figura 5.25 Immagine al SEM di un polline nella Stalattite 1 di Via col Vento.

Nelle immagini al SEM appartenenti alla Grotta del Frassino, si possono riconoscere: tessitura fibrosa (Fig. 5.26 e 5.27); tessitura colonnare (con la presenza di materia organica probabilmente attribuibile a EPS (extracellular polymeric substances, cioè sostanze polimeriche extracellulari derivanti da biofilm microbiali) e strutture filamentose probabilmente attribuibili a batteri filamentosi (Fig. 5.28); calcite fibrosa aciculare definita needle fiber calcite (Fig. 5.29 e 5.30).

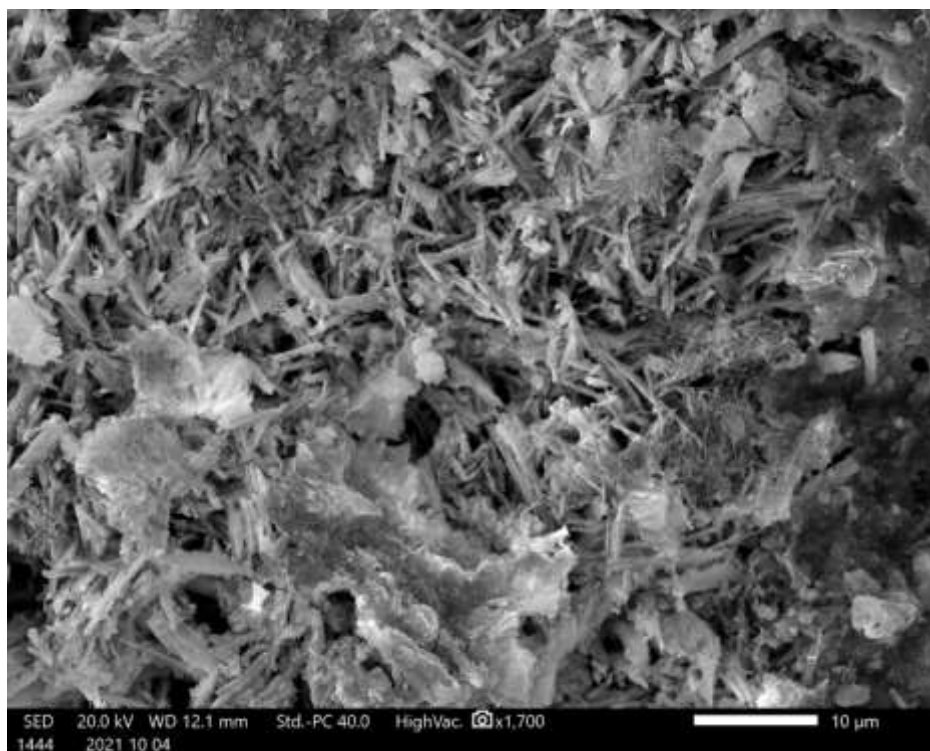


Figura 5.26 Tessitura fibrosa presente nella Stalagmite 4 della Grotta del Frassino. Presenza di materia organica probabilmente EPS extracellular polymeric substances dei biofilm microbiali.

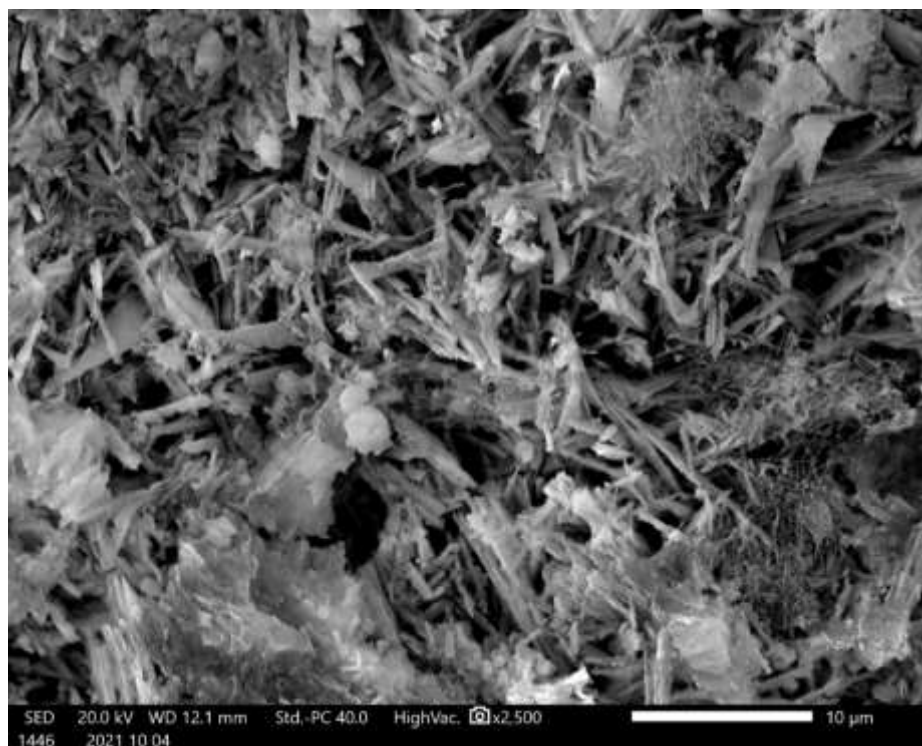


Figura 5.27 Tessitura fibrosa presente nella Stalagmite 4 della Grotta del Frassino. Presenza di materia organica probabilmente EPS extracellular polymeric substances dei biofilm microbiali.

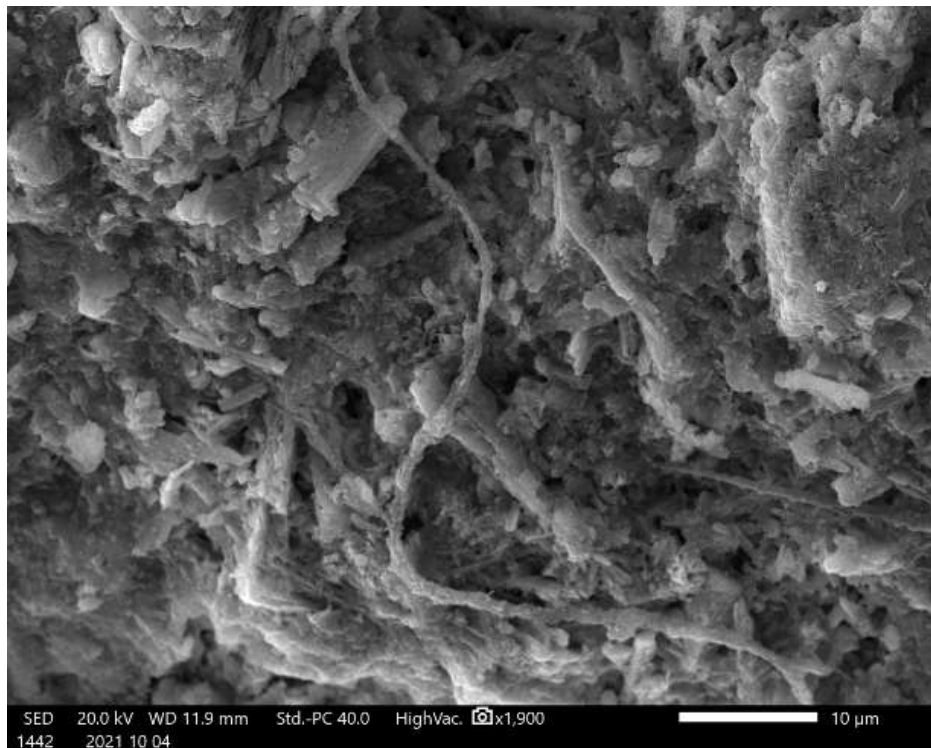


Figura 5.28 Presenza di strutture filamentoze organiche di possibile origine microbica appartenenti alla Stalattite 3 della Grotta del Frassino.

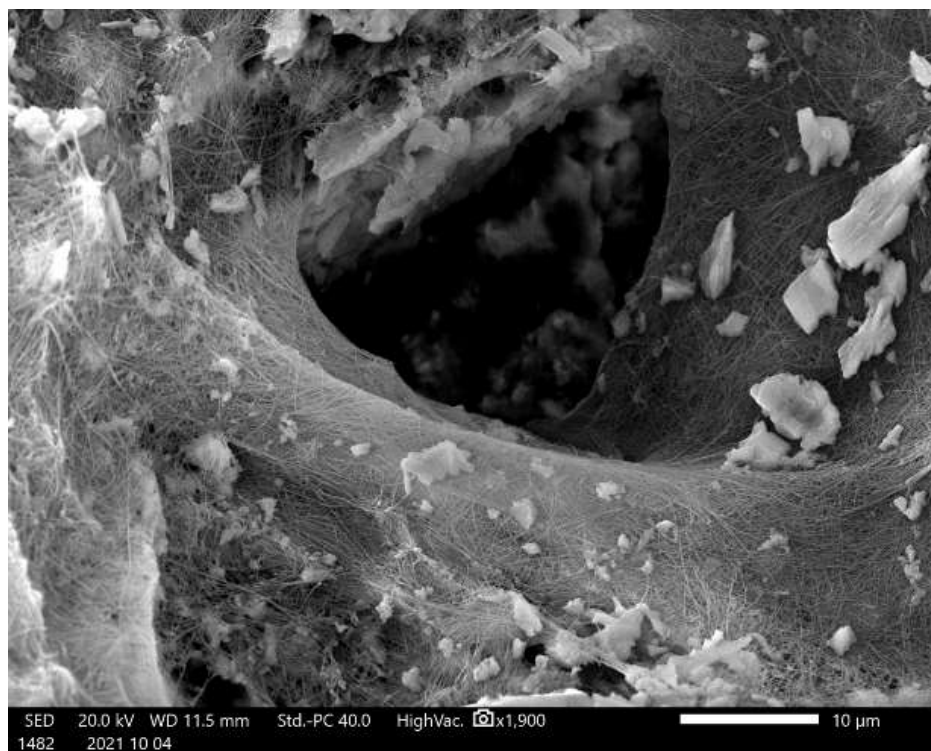


Figura 5.29 Needle fiber calcite appartenenti alla Stalattite 3 della Grotta del Frassino.

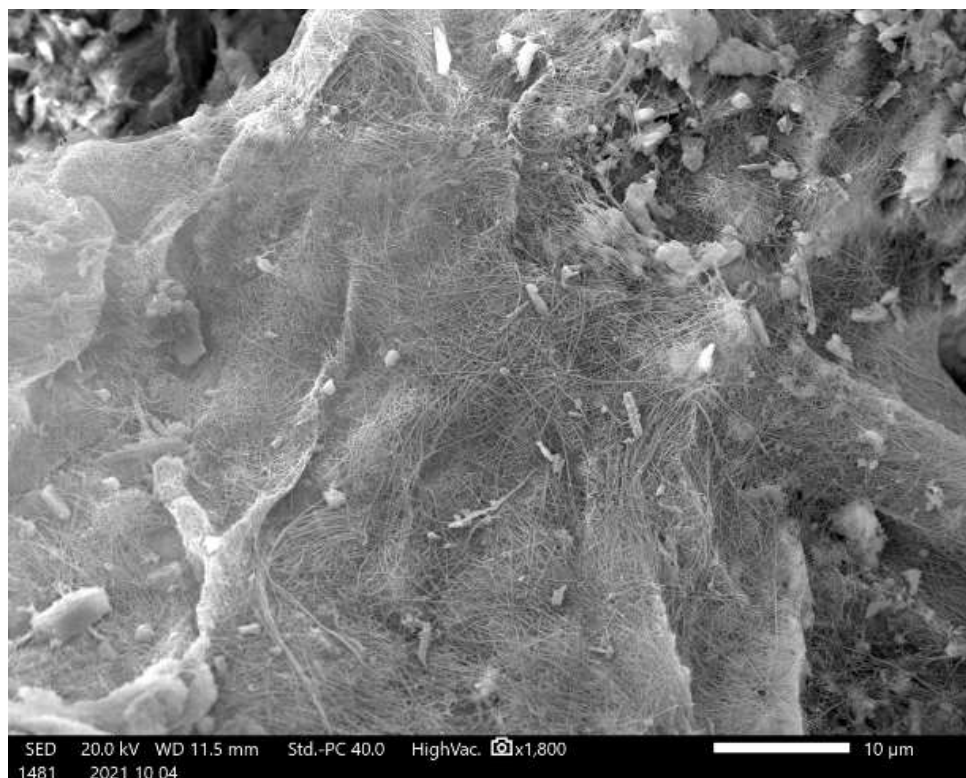


Figura 5.30 Needle fiber calcite appartenenti alla Stalattite 3 della Grotta del Frassino.

5.4. Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno della calcite degli speleotemi

I risultati delle analisi isotopiche degli speleotemi vengono riportati nella tabella sottostante (Tabella 5.2) in cui sono riportati i valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ misurati e normalizzati rispetto agli standard VPDB, la deviazione standard, la grotta di appartenenza e il fabric di appartenenza.

Campione	$\delta^{13}\text{C}$ VPDB ‰	Dev st $\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$ VPDB ‰	Dev st $\delta^{18}\text{O}$	Fabric	Speleotema	Grotta
1Ba	-5,25	0,03	-7,02	0,02	Tessitura colonnare	Stalattite 1	Via col Vento
1Bb	-8,00	0,04	-6,26	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 1	Via col Vento
1Bc	-7,03	0,03	-5,88	0,02	Tessitura colonnare	Stalattite 1	Via col Vento
1Bd	-6,98	0,09	-13,95	0,08	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 1	Via col Vento

1Aa	-9,22	0,05	-6,13	0,07	Tessitura colonnare	Stalattite 1	Via col Vento
1Ab	-8,28	0,03	-6,88	0,03	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 1	Via col Vento
1Ac	-6,22	0,04	-5,71	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 1	Via col Vento
1Ca	-3,19	0,07	-4,54	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 1	Via col Vento
1Cb	-8,77	0,02	-6,30	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 1	Via col Vento
1Cc	-5,29	0,02	-6,52	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 1	Via col Vento
2Aa	-6,42	0,03	-6,10	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 2	Frassino
2Ab	-6,58	0,03	-5,51	0,01	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Ac	-5,72	0,02	-5,57	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Ba	-5,49	0,03	-5,83	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 2	Frassino
2Bb	-5,88	0,04	-6,05	0,06	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Bc	-6,84	0,05	-5,83	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Ca	-5,52	0,02	-6,53	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Cb	-6,01	0,03	-6,41	0,02	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 2	Frassino
2Cc	-6,18	0,03	-6,17	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Cd	-5,13	0,05	-5,86	0,03	Croste micritiche	Stalattite 2	Frassino
2Da	-4,73	0,05	-5,70	0,04	Croste micritiche	Stalattite 2	Frassino
2Db	-5,82	0,03	-5,65	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Dc	-5,47	0,03	-5,68	0,05	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Ea	-6,60	0,06	-6,26	0,03	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 2	Frassino
2Eb	-6,09	0,02	-5,73	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Ec	-5,28	0,03	-5,91	0,05	Tessitura colonnare	Stalattite 2	Frassino
2Ed	-6,14	0,04	-5,49	0,05	Croste micritiche	Stalattite 2	Frassino
3Fa	-6,77	0,04	-5,47	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Ga	-5,88	0,07	-6,32	0,05	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 3	Frassino

3Ha	-5,83	0,05	-4,65	0,04	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Hb	-2,70	0,02	-6,17	0,03	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Ia	-5,53	0,01	-6,11	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 3	Frassino
3Ib	5,05	0,02	-3,78	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Ja	-2,65	0,02	-3,93	0,03	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 3	Frassino
3Ka	-4,10	0,04	-6,95	0,05	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Aa	-2,03	0,03	-4,02	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Ab	-1,80	0,04	-3,91	0,06	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Ac	-4,01	0,06	-6,56	0,10	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Ad	-1,89	0,04	-6,65	0,08	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Ba	-2,85	0,02	-4,94	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Bb	-4,06	0,02	-5,58	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Bc	-2,32	0,02	-4,72	0,03	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Ca	-4,11	0,04	-4,80	0,05	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 3	Frassino
3Cb	-4,36	0,02	-4,35	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Cd	-3,25	0,02	-5,08	0,02	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Cc	5,07	0,05	-3,93	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Da	-5,83	0,01	-5,50	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Db	-4,49	0,05	-5,61	0,04	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Dc	-2,87	0,02	-4,38	0,04	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3Ea	-6,51	0,03	-6,57	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 3	Frassino
3Eb	-5,23	0,04	-5,38	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Ec	-1,04	0,03	-4,83	0,04	Croste micritiche	Stalattite 3	Frassino
3La	-8,51	0,02	-7,14	0,04	Cristalli calcitici prismatici	Stalattite 3	Frassino
3Lb	-3,39	0,02	-4,60	0,03	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
3Lc	1,13	0,02	-2,99	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino

3Ld	-3,30	0,02	-4,69	0,04	Tessitura colonnare	Stalattite 3	Frassino
4Fa	-9,23	0,04	-5,97	0,04	Tessitura colonnare	Stalagmite 4	Frassino
4Ea	-9,27	0,03	-5,92	0,03	Tessitura colonnare	Stalagmite 4	Frassino
4Eb	-4,17	0,03	-6,73	0,04	Croste micritiche	Stalagmite 4	Frassino
4Da	-9,49	0,03	-6,00	0,03	Cristalli calcitici prismatici	Stalagmite 4	Frassino
4Ca	-8,29	0,03	-5,87	0,03	Cristalli calcitici prismatici	Stalagmite 4	Frassino
4Cb	-9,23	0,05	-6,13	0,05	Tessitura fibrosa	Stalagmite 4	Frassino
4Ba	-7,96	0,02	-5,84	0,02	Tessitura fibrosa	Stalagmite 4	Frassino
4Bb	-8,92	0,02	-5,96	0,05	Tessitura colonnare	Stalagmite 4	Frassino
4Aa	-8,97	0,02	-6,10	0,04	Tessitura fibrosa	Stalagmite 4	Frassino

Tabella 5.2 valori del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ normalizzati, la deviazione standard, la grotta di appartenenza e il fabric di appartenenza.

I risultati delle analisi isotopiche degli speleotemi sono riportati nei diagrammi sottostanti. I risultati sono divisi per grotta e fabric degli speleotemi. Nella Figura 5.31 sono esposti i valori del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ di tutti gli speleotemi campionati in entrambe le grotte. Nelle Figure 5.32-5.35 vengono rappresentati i valori del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ appartenenti ai singoli campioni prelevati. Nelle Figure 5.36-5.39 invece vengono raffigurati i valori del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ appartenenti ai fabric degli speleotemi.

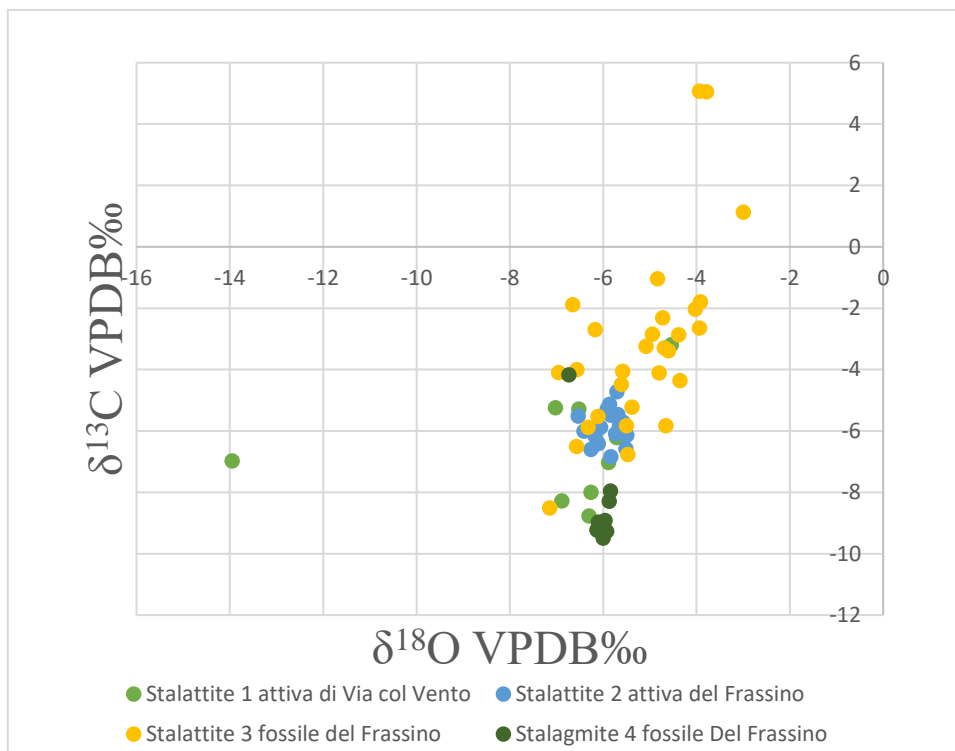


Figura 5.31 Diagramma dei valori del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ di tutti gli speleotemi campionati appartenenti ad entrambe le grotte.

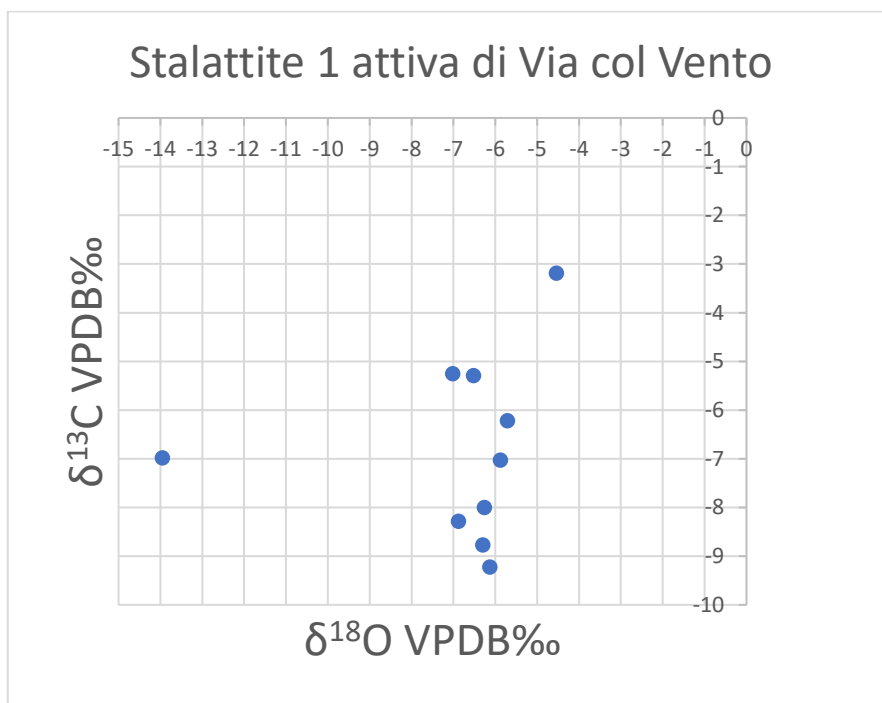
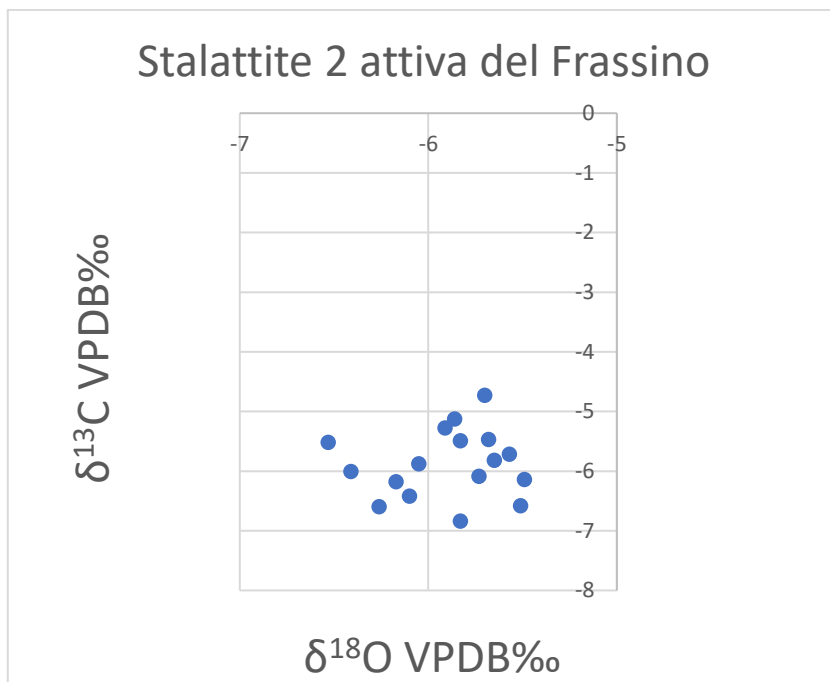


Figura 5.32 Diagramma dei valori del $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ di tutti gli speleotemi campionati appartenente alla Stalattite 1 della Grotta Via col Vento.



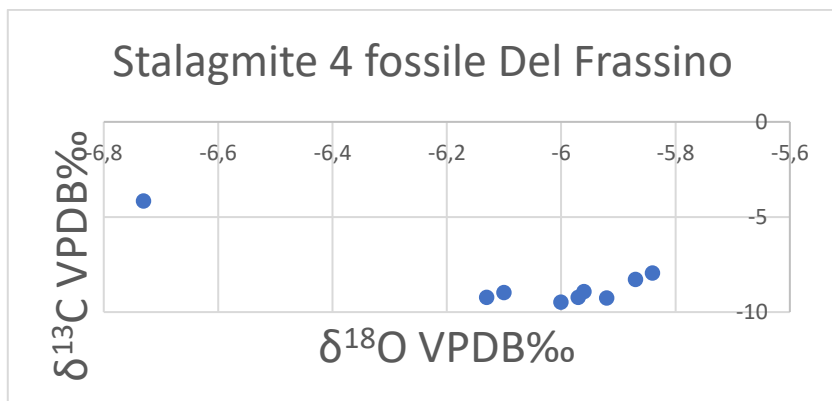


Figura 5.35 Diagramma dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di tutti gli speleotemi campionati appartenente alla Stalagmite 4 della Grotta del Frassino.

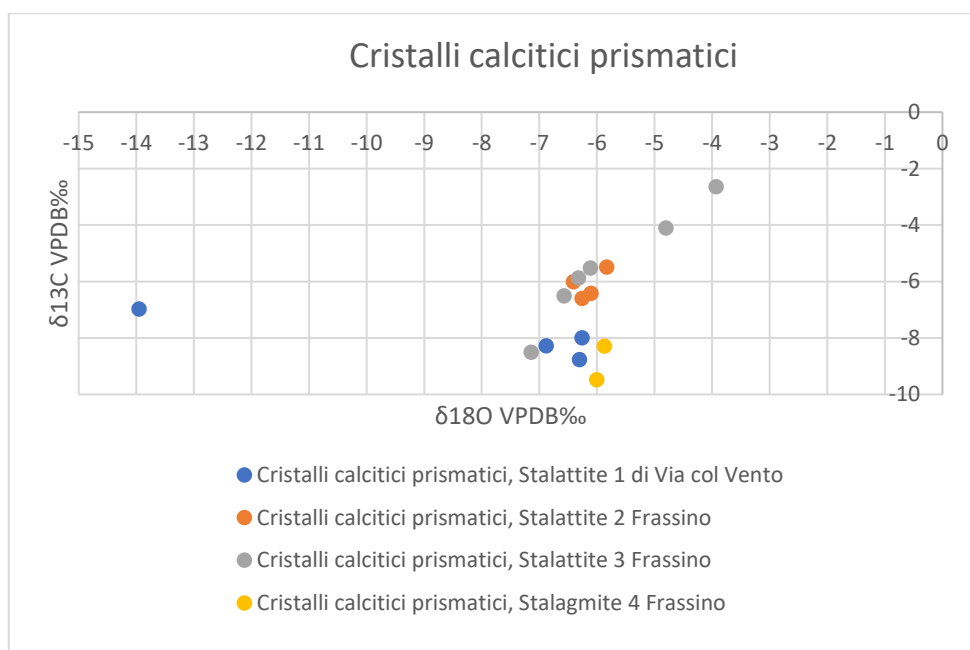


Figura 5.36 Diagramma dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di tutti gli speleotemi campionati appartenenti a cristalli calcitici prismatici.

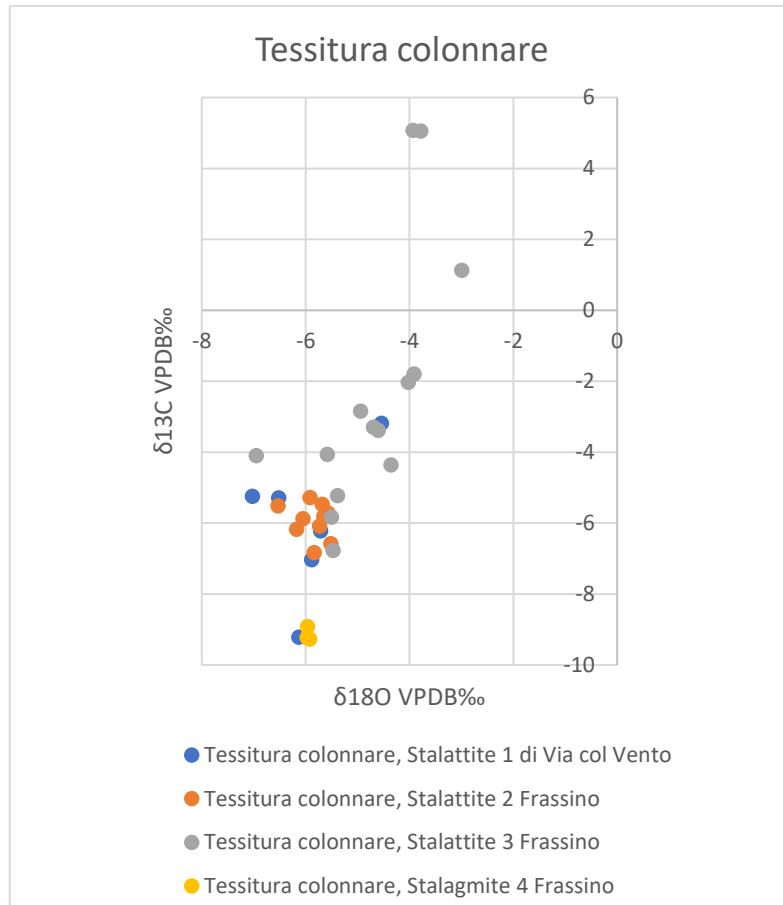


Figura 5.37 Diagramma dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di tutti gli speleotemi campionati appartenenti alla tessitura colonnare.

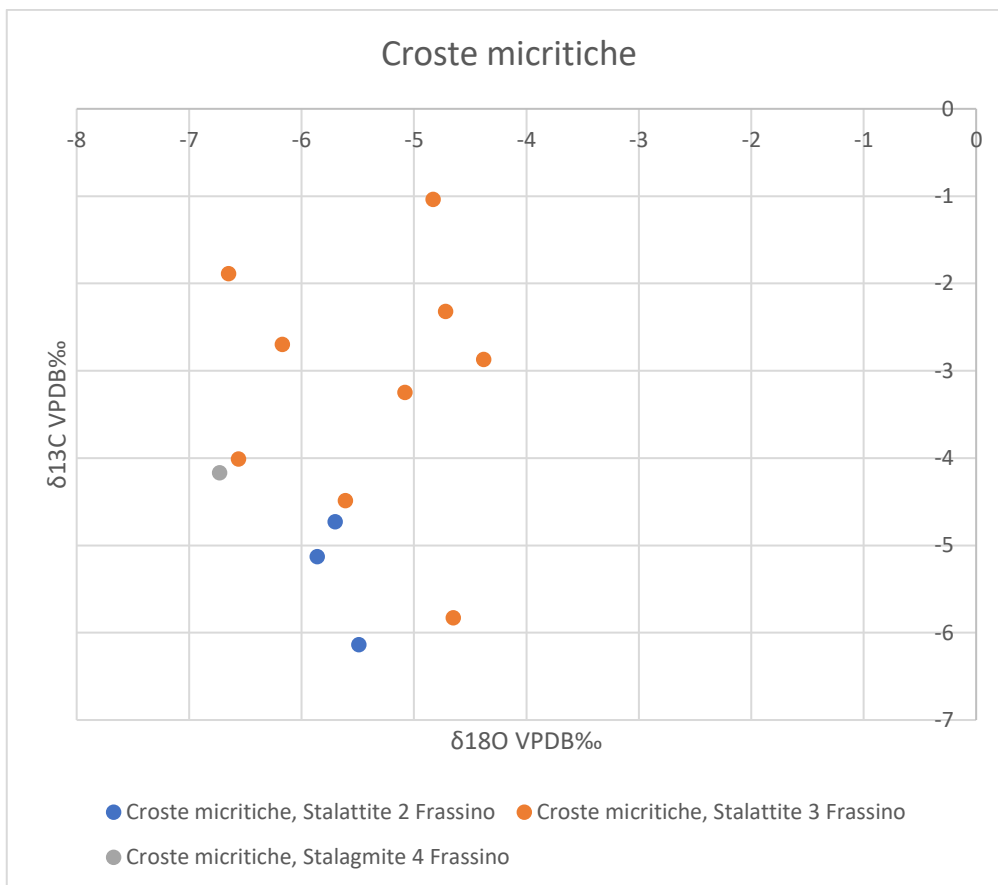


Figura 5.38 Diagramma dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di tutti gli speleotemi campionati appartenenti alle croste micritiche.

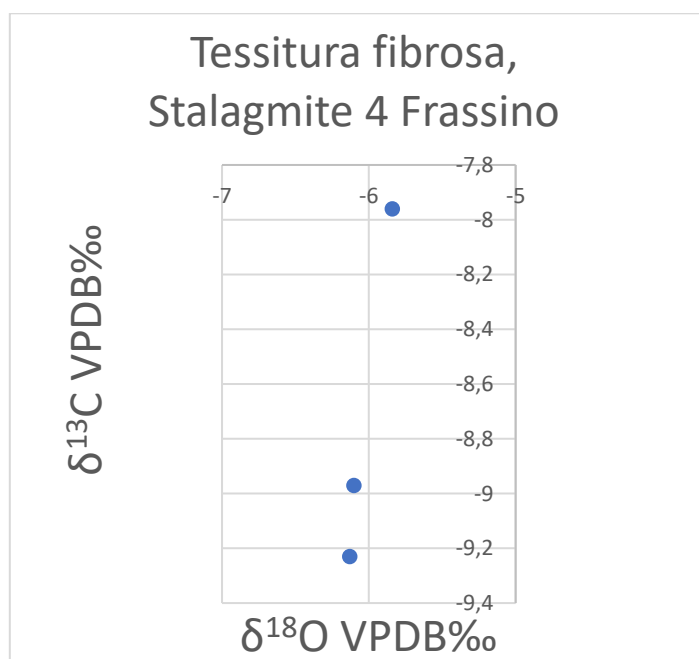


Figura 5.39 Diagramma dei valori del $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ di tutti gli speleotemi campionati appartenenti tessitura fibrosa.

5.5. Analisi delle acque riguardanti pH, conducibilità e temperatura

Di seguito (Tabelle 5.3 e 5.4) vengono riportati i risultati delle analisi riguardanti pH, conducibilità, temperatura appartenenti alla Grotta del Frassino. I dati della conducibilità e pH sono stati campionati sia in laboratorio che in grotta.

Nome	pH	Conducibilità ($\mu\text{s/cm}$)
Af1	7.87	312
Af2	7.86	254
Af3	8.11	247

Tabella 5.3 Dati di pH e conducibilità misurati in laboratorio sui campioni prelevati nella Grotta del Frassino.

Nome	pH	Conducibilità ($\mu\text{s/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Af1	7.75	250	7.9
Af2	7.88	259	7.7
Af3	7.95	233	8.5

Tabella 5.4 Dati riguardanti pH, conducibilità e temperatura misurati in grotta. Questi derivano dalla Grotta del Frassino.

Di seguito (Tabelle 5.5 e 5.6) vengono riportati i risultati delle analisi riguardanti pH, conducibilità, temperatura appartenenti alla Grotta Via col Vento. I dati della conducibilità e pH sono stati campionati sia in laboratorio che in grotta.

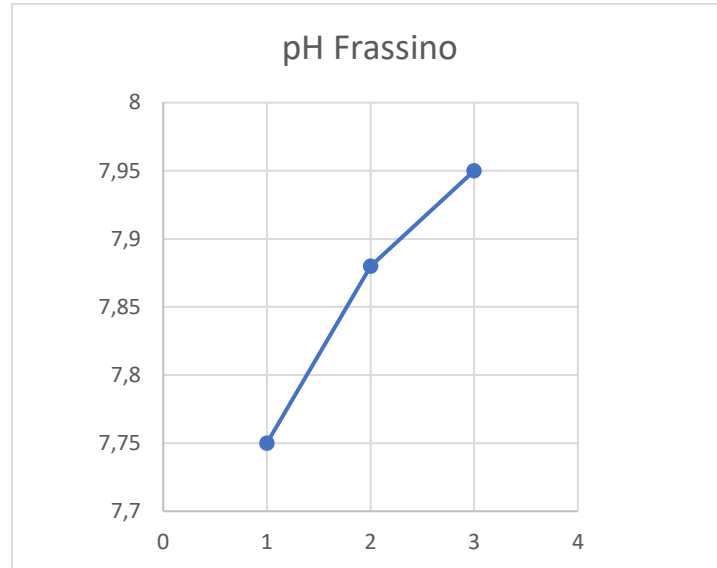
Nome	pH	Conducibilità ($\mu\text{s/cm}$)
Av1	7.96	201
Av2	8.13	209
Av3	7.58	255
Av4	8.12	368

Tabella 5.5 Dati di pH e conducibilità misurati in laboratorio, sui campioni prelevati nella Grotta Via col Vento.

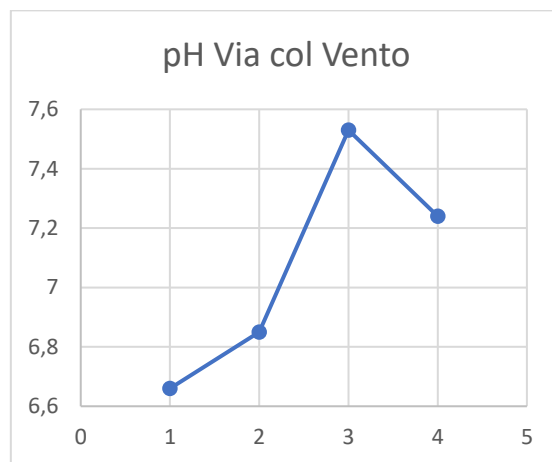
Nome	pH	Conducibilità ($\mu\text{s/cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Av1	6.66	191.8	9.4
Av2	6.85	201	9.2
Av3	7.53	255	8.6
Av4	7.24	280	8.6

Tabella 5.6 Dati di pH, conducibilità e temperatura misurati in grotta e dopo eventi piovosi nella Grotta Via col Vento.

Le misurazione di pH delle acque vengono riportati nei diagrammi sottostanti (Fig. 5.40 e 5.41).

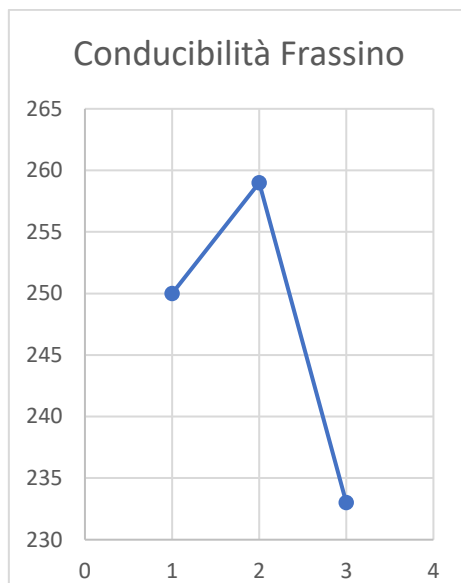


5.40 Valori di pH delle acque nella Grotta del Frassino.

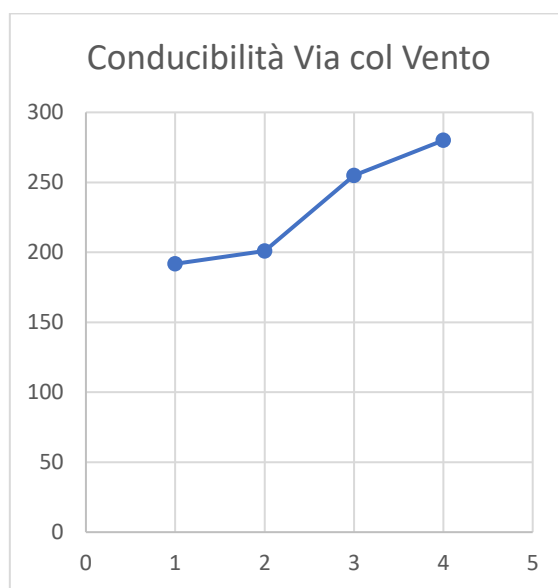


5.41 Valori di pH delle acque della Grotta Via col Vento.

I risultati riguardanti la conducibilità delle acque vengono riportati nei diagrammi sottostanti (Fig. 5.42 e 5.43).

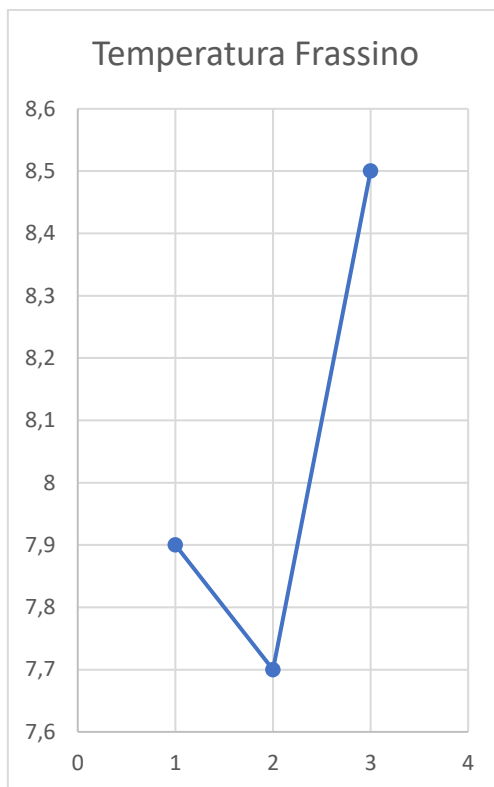


5.42 Valori di conducibilità delle acque misurate nella Grotta del Frassino.

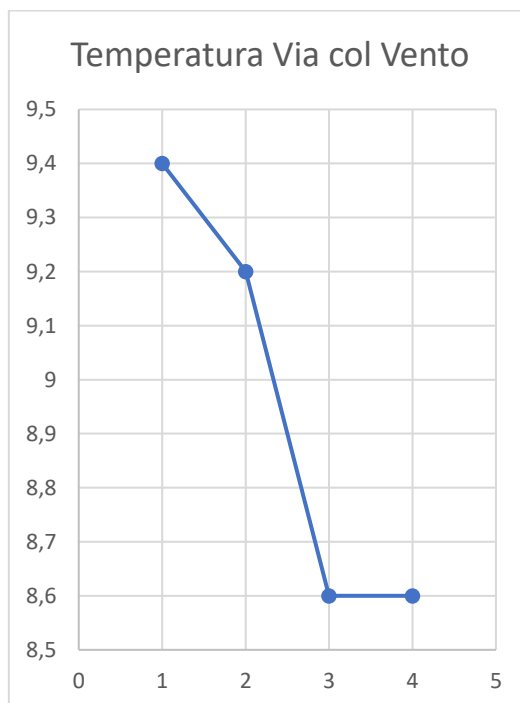


5.43 Valori di conducibilità delle acque misurati nella Grotta Via col Vento.

I risultati riguardanti la temperatura delle acque vengono riportati nei diagrammi sottostanti (Fig. 5.44 e 5.45).



5.44 Valori della temperatura delle acque della Grotta del Frassino.



5.45 Valori della temperatura delle acque della Grotta Via col Vento.

5.6. Alcalinità

Per i parametri di alcalinità sono stati presi in considerazione le campionature prelevate nei punti più profondi dei siti considerati:

Campione **Af3** della Grotta del Frassino 121 mg/l di CaCO₃

Campione **Av4** della Grotta Via col Vento 165 mg/l di CaCO₃

5.7. Concentrazione degli elementi presenti nelle acque

Sono stati analizzati gli elementi in traccia e gli elementi presenti maggiormente all'interno dei campioni. Il campione Av4 è stato analizzato tal quale (senza diluirlo) e diluito in acqua bidistillata.

Etichetta della soluzione	Si mg/L	Fe mg/L	Al mg/L
Av4 tal quale	1.62 Over-range	<LOD	<LOD
Av4 dil 10	1,91	<LOD	<LOD
Af3	1,8	<LOD	<LOD
Af3	2,69	<LOD	<LOD
Af2	2,26	<LOD	<LOD
Av4	2,11	<LOD	<LOD
Af1	2,23	<LOD	<LOD
Av1	2,76	<LOD	<LOD
Av2	2,8	<LOD	<LOD

Tabella 5.7 Tabella degli elementi in traccia nelle acque di entrambe le grotte. LOD= limit of detection (al di sotto della solubilità dello strumento).

Etichetta della soluzione	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L
Af1	35,64	1,8	0,87
Af2	27,62	0,95	0,81
Af3	27,49	0,64	0,85
Av1	19,08	0,99	1,03
Av2	22,23	0,92	0,7

Av3	25,6	1,4	6,35
Av4	33,12		
Av4 tal quale	SATURATO IL DETECTOR	9,7	7,05

Tabella 5.8 Tabella degli elementi maggiori presenti nelle acque di entrambe le grotte.

5.8. Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno delle acque

Di seguito (Tabella 5.9 e 5.10) vengono riportati i risultati delle analisi del $\delta^{18}\text{O}$ e al DIC delle acque appartenenti alla Grotta del Frassino e Via col Vento.

Nome campione	Dev st $\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$
Af1	0,05	-9,88
Af2	0,05	-9,14
Af3	0,05	-9,14
Af3	0,03	-9,12
Av1	0,05	-8,42
Av2	0,04	-8,52
Av3	0,03	-8,46
Av4	0,04	-8,58
Av4	0,05	-8,60

Tabella 5.9 Valori del $\delta^{18}\text{O}$ delle acque di entrambe le grotte.

Nome campione	DIC	deviazione standard
A1F	-13,67	0,03
A2F	-6,95	0,02
A3F	-7,31	0,01
A3F	-7,20	0,06
A1V	-8,76	0,03
A2V	-8,02	0,03
A3V	-9,59	0,04
A4V	-11,42	0,02
A4V	-11,43	0,02

Tabella 5.10 Valori misurati del DIC delle acque di entrambe le grotte.

Vengono messi a confronto i valori del $\delta^{18}O_w$ (VSMOW) riguardanti le acque delle grotte e del $\delta^{18}O_c$ (VPDB) riguardanti gli speleotemi (Fig. 5.46-5.49).

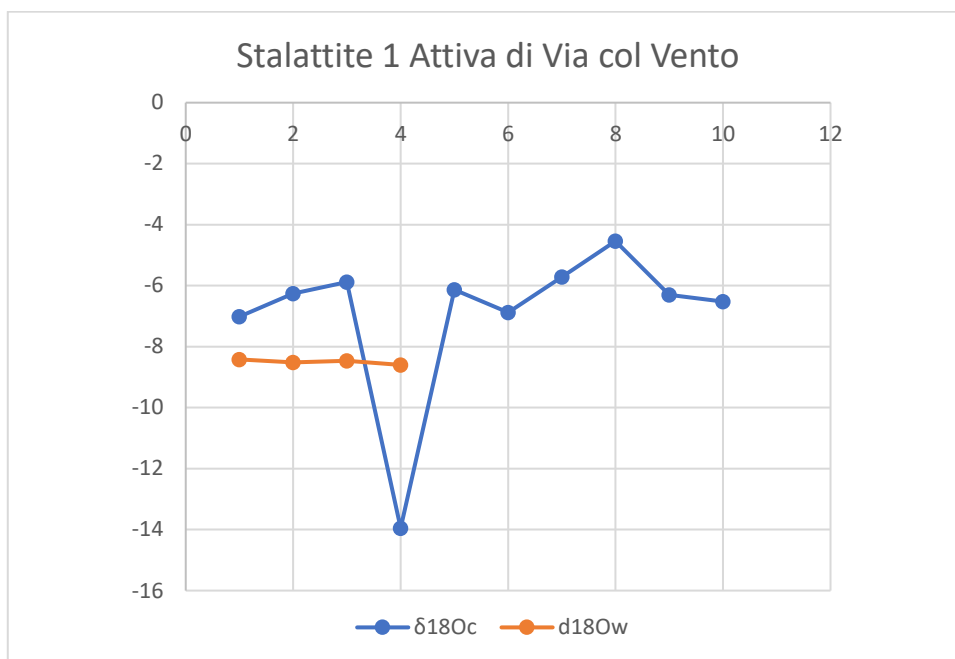


Figura 5.46 Valori del $\delta^{18}O_w$ (VSMOW) e del $\delta^{18}O_c$ (VPDB) riguardanti gli speleotemi della stalattite 1 della Grotta Via col Vento.

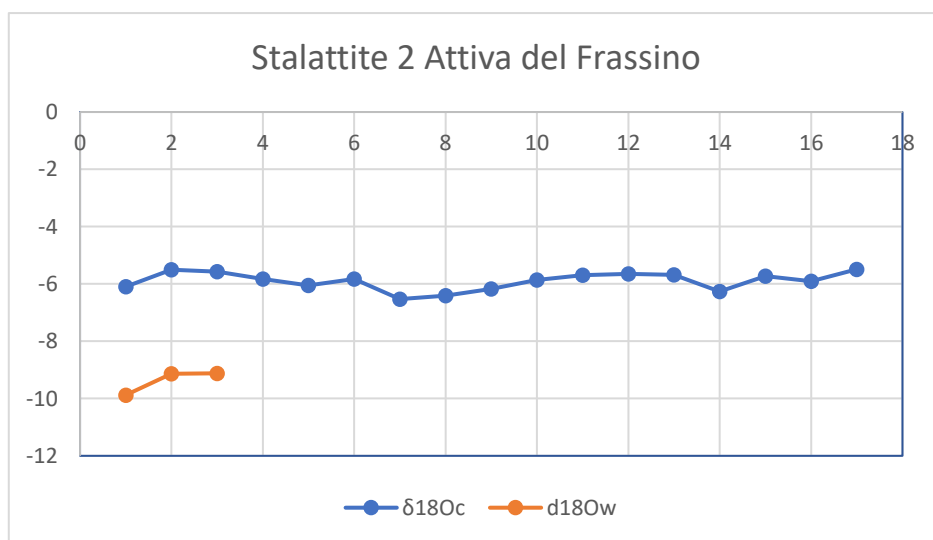


Figura 5.47 Valori del $\delta^{18}O_w$ (VSMOW) e del $\delta^{18}O_c$ (VPDB) riguardanti gli speleotemi della stalattite 2 della Grotta del Frassino.

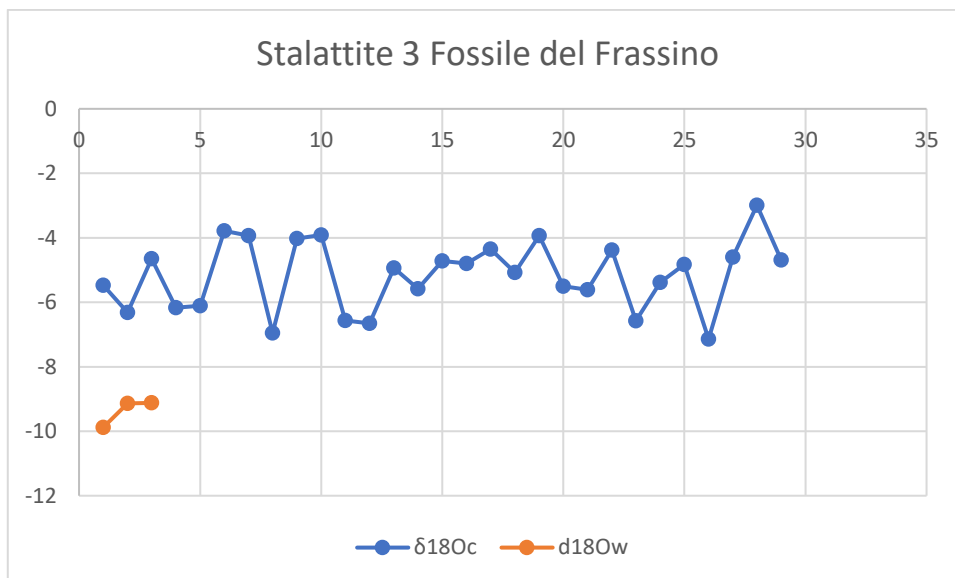


Figura 5.48 Valori del $\delta^{18}O_w$ (VSMOW) e del $\delta^{18}O_c$ (VPDB) riguardanti gli speleotemi della stalattite 3 della Grotta del Frassino.

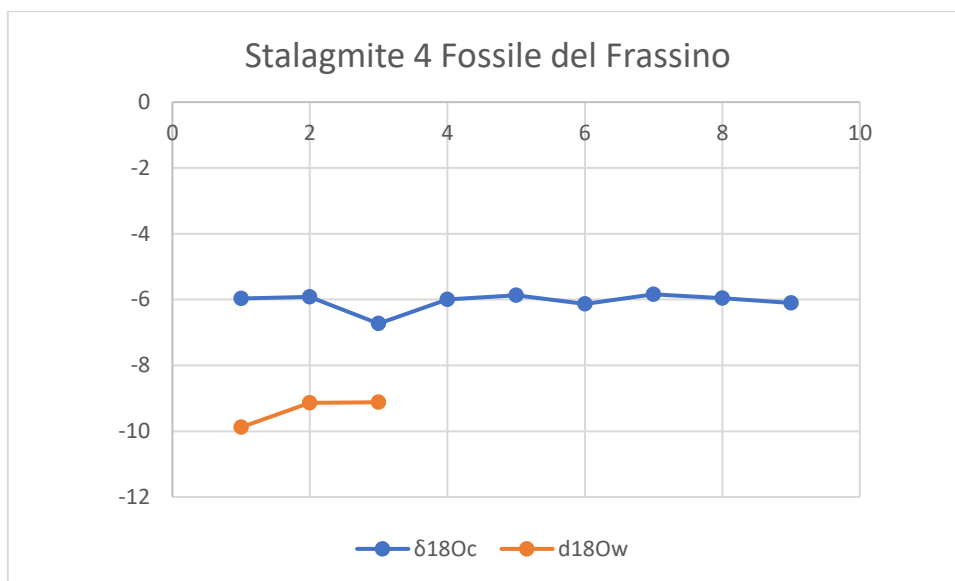


Figura 5.49 Valori del $\delta^{18}O_w$ (VSMOW) e del $\delta^{18}O_c$ (VPDB) riguardanti gli speleotemi della stalagmite 4 della Grotta del Frassino.

5.9. Calcolo delle paleotemperature

Vengono esposti di seguito i risultati riguardanti le paleotemperature suddivisi per speleotemi campionati. Nella Tabella 5.11 sono esposte le paleotemperature della stalattite 1 di Via col Vento. La Tabella 5.12 riporta i valori riguardanti la stalattite 2 della Grotta del Frassino. Nella Tabella 5.13 sono riportati i valori riguardanti le

paleotemperature della stalattite 3 appartenente alla Grotta del Frassino. Infine, la Tabella 5.14 riporta i valori appartenenti alle paleotemperature della stalagmite 4 della Grotta del Frassino.

d18O VPDB carbonato	d18O acqua VSMOW	Temperatura
-7,02	-8,5	9,6
-6,26		6,6
-5,88		5,2
-13,95		43,1
-6,13		6,1
-6,88		9,0
-5,71		4,5
-4,54		0,4
-6,3		6,7
-6,52		7,6

Tabella 5.11 Paleotemperature calcolate utilizzando i dati isotopici della stalattite 1 di Via col Vento.

d18O VPDB carbonato	d18O acqua VSMOW	Temperatura
-6,1	-9,4	2,7
-5,51		0,6
-5,57		0,8
-5,83		1,7
-6,05		2,5
-5,83		1,7
-6,53		4,2
-6,41		3,8
-6,17		2,9
-5,86		1,8
-5,7		1,3
-5,65		1,1
-5,68		1,2
-6,26		3,2
-5,73		1,4
-5,91		2,0
-5,49		0,5

Tabella 5.12 Paleotemperature calcolate utilizzando i dati isotopici della stalattite 2 della Grotta del Frassino.

d18O VPDB carbonato	d18O acqua VSMOW	Temperatura
-5,47	-9,4	0,5
-6,32		3,5
-4,65		-2,3
-6,17		2,9
-6,11		2,7
-3,78		-5,0
-3,93		-4,5
-6,95		5,8
-4,02		-4,2
-3,91		-4,6
-6,56		4,3
-6,65		4,7
-4,94		-1,3
-5,58		0,8
-4,72		-2,0
-4,8		-1,8
-4,35		-3,2
-5,08		-0,8
-3,93		-4,5
-5,5		0,6
-5,61		0,9
-4,38		-3,1
-6,57		4,4
-5,38		0,2
-4,83		-1,7
-7,14		6,5
-4,6		-2,4
-2,99		-7,3
-4,69		-2,1

Tabella 5.13 Paleotemperature calcolate utilizzando i dati isotopici misurati nella stalattite 3 della Grotta del Frassino.

d18O VPDB carbonato	d18O acqua VSMOW	Temperatura
-5,97	-9,4	2,2
-5,92		2,0
-6,73		5,0
-6		2,3
-5,87		1,9
-6,13		2,8
-5,84		1,7
-5,96		2,2
-6,1		2,7

Tabella 5.14 Paleotemperature appartenenti alla Stalagmite 4 della Grotta del Frassino.

CAPITOLO VI

INTERPRETAZIONE E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno interpretati i dati ottenuti dalle analisi sugli speleotemi e sulle acque presenti all'interno delle grotte studiate.

6.1. Analisi petrografica delle sezioni sottili

I tipi di fabric riconosciuti all'interno degli speleotemi e riportati nel paragrafo 5.2 sono: cristalli calcitici prismatici; tessitura colonnare; tessitura fibrosa e croste micritiche.

- Cristalli calcitici prismatici: Gli speleotemi con questi tipi di cristalli di calcite sono stati descritti da (Hill & Forti, 1997) come tipici di ambienti freatici. Secondo Dickinson et al. (2002), questa cristallizzazione della calcite avviene quando essa è controllata solo dalla concentrazione di Ca^{2+} in soluzione. Questo tipo di tessitura può quindi indicare che il degassamento non svolge un ruolo importante nella deposizione del carbonato di calcio. Inoltre, dallo studio delle sezioni sottili, è stato osservato che questo tipo di cristallizzazione della calcite avviene nelle parti più giovani dello speleotema. Il fabric a mosaico non è osservabile all'interno della Stalagmite 4.
- Tessitura colonnare: Questo tipo di tessitura è stato suddiviso da Frisia & Borsato (2010) in cinque sottotipi sulla base del rapporto lunghezza/larghezza (L/W) e delle caratteristiche microstrutturali dei cristalli. Gli speleotemi studiati sono costituiti da due sottotipi della tessitura colonnare. Il sottotipo di *tessitura colonnare allungato* e il *sottotipo colonnare corto*. Questo tipo di fabric può mostrare lamine annuali (Frisia, 2000). La formazione della tessitura colonnare avviene attraverso acque piovane con una saturazione relativamente bassa e una concentrazione di flusso relativamente costante (Genty & Quinif, 1996). Nei campioni, viene osservato questo tipo di fabric nelle parti più esterne, in prossimità delle croste. La tessitura colonnare si forma in condizioni di gocciolamento costante, in climi che non hanno un

forte contrasto stagionale rispetto alla piovosità media annua, in grotte prive di correnti d'aria o acqua che possano innescare fenomeni cinetici (Frisia, 2000).

- Tessitura fibrosa: Si tratta di una tessitura porosa, tipica della formazione delle stalagmiti avvenute all'interno di grotte la cui roccia madre è composta solo da calcare, con un grado di saturazione delle acque molto basso, ma localmente elevato nei siti di maggior crescita in cui si ha maggior degassamento (Frisia & Borsato, 2010).
- Croste micritiche: Forma strati opachi e compatti, ed è stata osservata in porzioni di speleotemi caratterizzati da fenomeni di non-deposizione (Frisia & Borsato, 2010). Dalle successive analisi al SEM, le croste micritiche sono interpretabili come moonmilk come supportato dalla presenza di needle fiber calcite come osservato al SEM. le lamine micritiche mostrano evidenze di sostanza organica interpretabile come resti di biofilm microbiali e batteri.

6.2. Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Le tessiture descritte nel paragrafo 5.2 sono visibili anche attraverso immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM).

L'immagine al SEM appartenente alla Grotta Via col Vento mostra una stalattite con una tessitura colonnare (Fig. 5.22-5.24). La formazione di cristalli di calcite appuntiti è stata associata all'influenza di attività microbica (Folk et al., 1985).

Le Figure 5.29 e 5.30 mostrano invece il needle fiber calcite presente nella Stalattite 3 della Grotta del Frassino, questo è caratterizzato da un mix di cristalli con tessiture colonnari stratificati ampiamente distribuiti (Dhami et al., 2018). Viene interpretato come moonmilk ed è presente all'interno della Grotta del Frassino come precipitato fossile che ricopre pareti e speleotemi. Nella Figura 6.1 è mostrato il moonmilk che ricopre pareti e speleotemi.



Figura 6.1 Moonmilk Fossile presente nella Grotta del Frassino. Questa foto è stata scattata in prossimità del punto di prelievo della Stalattite 3 (Foto di Marco Venegoni. Grotta Frassino).

6.3. Analisi delle acque presenti in grotta

I dati raccolti riguardanti le acque hanno riportato per entrambe le grotte l' influenza di eventi meteorici, in quanto il pH misurato nella Grotta Via col Vento passa da valori di circa 8 a valori di 6.60-7 durante eventi piovosi. La Grotta del Frassino, pur non avendo riportato una grande variazione del pH durante periodi con abbondanti piogge, presenta allagamenti che impediscono la progressione all'interno della stessa. Le due foto (Fig. 6.2) mostrano la differenza che si osserva prima e dopo eventi piovosi all'interno della Grotta del Frassino. Le immagini sottolineano che la formazione della grotta è influenzata dal flusso delle acque meteoriche. Mediante le analisi di pH e flusso delle acque, presente nelle cavità carsiche, è stato possibile apprendere la tipologia di formazione. La formazione di entrambe le grotte è dovuta a fluidi di origine superficiale e meteorica e sono quindi classificabili come grotte epigenetiche.

L'ipotesi iniziale prevedeva che le parti più profonde della Grotta Via col Vento fossero di origine ipogenetica, in quanto è presente ingressione di acqua proveniente

dalla Grotta Schiaparelli, grotta più profonda di Via col Vento, il cui sviluppo arriva ad una profondità di -640 m dall'ingresso. A seguito delle analisi isotopiche delle acque e date le variazioni del pH preso prima e dopo eventi piovosi, ed il cambiamento del flusso d'acqua, si è potuto constatare che anche la Grotta di Via col Vento è di origine epigenetica.



Figura 6.2 A sinistra si ha la situazione prima di eventi piovosi. A destra è raffigurata la stessa zona durante eventi piovosi. La linea rossa indica il medesimo punto.

Le analisi per le concentrazioni di elementi presenti nelle acque, quali, Silicio, Ferro, Alluminio, Calcio, Magnesio e Sodio, hanno riscontrato la presenza per entrambe le grotte di Calcio in concentrazioni di 20-30 mg/L. Entrambe le cavità si sviluppano entrambe all'interno del Calcare di Moltrasio e della Formazione dell'Albenza. Magnesio, Sodio e Silicio sono presenti in piccole quantità (0,1-2 mg/L). Non si ha presenza all'interno delle acque delle grotte di Ferro ed Alluminio.

6.4. Analisi degli isotopi del Carbonio e dell'Ossigeno delle acque

Le analisi riguardanti il DIC di entrambe le grotte presentano valori diversi fra loro. Nella Grotta del Frassino, il valore Af1 (preso in prossimità dell'ingresso della grotta) ha un valore concordante a quello delle acque meteoriche (-13‰); mentre le altre misure (Af2 e Af3) prese più in profondità all'interno della cavità carsica, hanno un valore di -7‰.

Nella Grotta Via col Vento, i valori del DIC variano in base alla profondità di campionamento. Le misure riguardanti Av1, Av2 e Av3 (più superficiale) hanno valori simili di circa -8‰ e -9‰. La misura più profonda riporta un valore di -11‰. Questa differenza di composizione isotopica potrebbe essere legata al diverso percorso seguito dalle acque. Le prime misure, con valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ più elevati, riguardano probabilmente acque che hanno interagito poco con il suolo ricco in materia organica arricchita in ^{12}C e che hanno quindi valori di $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ più elevati.

Invece, i valori del $\delta^{18}\text{O}$ delle acque presenti in grotta mostrano valori indicativi di acque meteoriche. I valori riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ delle acque presenti nell'Italia settentrionale (Fig. 6.3), il riquadro rosso indica la zona oggetto di studio), presenta un valore che varia da -7‰ a -8‰. Nella Figura 6.4 è mostrata la Meteoric water line appartenente all'Italia e al Mediterraneo, i valori considerati sono quelli appartenenti alla parte Nord dell'Italia (1 in blu). L'intervallo di valori per entrambe le grotte è di -7‰ e -8‰ VSMOW e corrisponde ai valori medi delle acque meteoriche in Lombardia.

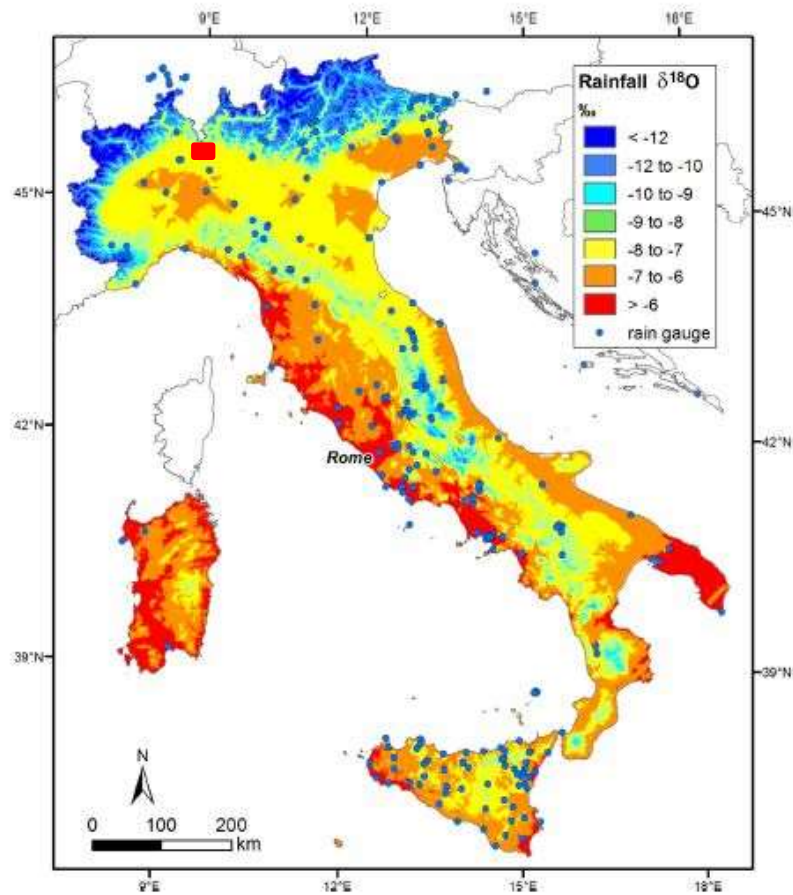


Figura 6.3 Carta della distribuzione spaziale del $\delta^{18}\text{O}$ (‰) di precipitazione in Italia. L'area rossa indica la zona di studio (Varese) (Giustini et al., 2016).

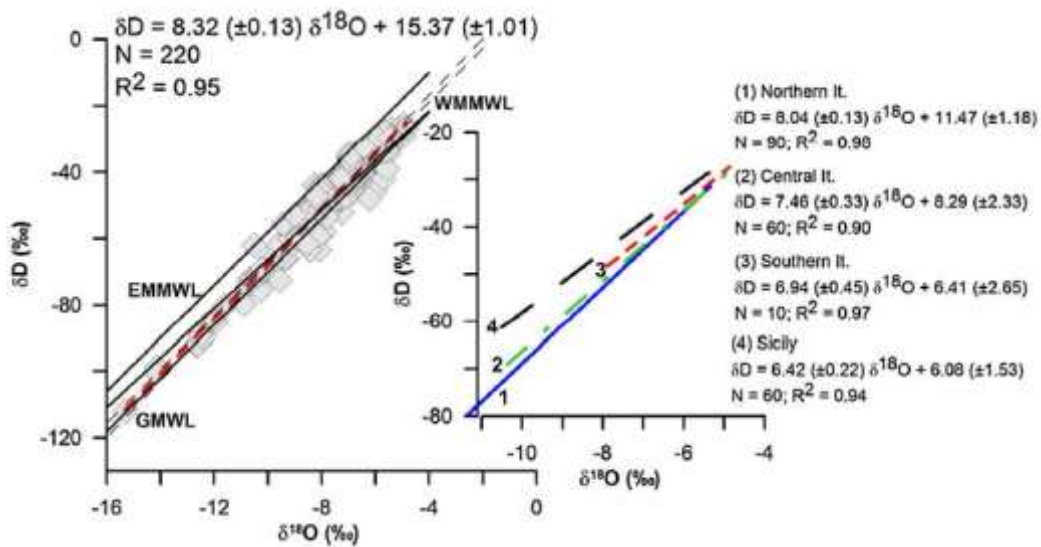


Figura 6.4 δD e $\delta^{18}\text{O}$ diagramma delle precipitazioni in Italia. Eastern Mediterranean meteoric water line (EMMWL)(Gat & Carmi, 1970), Western Mediterranean meteoric water line (WMMWL)(Celle, 2000) e Global meteoric line (GMWL)(Craig, 1961). A destra viene indicata la meteoric water line per l'Italia settentrionale, centrale, meridionale e la Sicilia.

6.5. Analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno degli speleotemi

L'analisi degli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno sugli speleotemi è stata eseguita con lo scopo di fare una ricostruzione paleoclimatica. Gli speleotemi raccolti per questo studio sono risultati non idonei alla datazione per i seguenti motivi:

- Stalattite 1 (Via col Vento): nonostante si riesca a seguire l'asse maggiore di crescita, essa presenta il top della stalattite poroso;
- Stalattite 2 (Frassino): questa stalattite non presenta una tessitura omogenea in cui potere seguire l'asse e le lamine di crescita, ma presenta una componente laminare e una componente in cui si ha una tessitura caotica a causa della presenza di impurità;
- Stalattite 3 (Frassino): questo tipo di stalattite non presenta un asse facilmente individuabile. Lo speleotema inoltre è caratterizzato da vari episodi di dissoluzione ed intensi fenomeni di evaporazione che alterano la parte isotopica;
- Stalagmite 4 (Frassino): questo speleotema presenta la parte centrale molto porosa, inoltre non si riesce a seguire perfettamente l'asse maggiore di crescita in quanto sembra deviare all'interno dello speleotema stesso.

Pertanto, l'interpretazione delle analisi sugli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno degli speleotemi non è stata eseguita in rapporto all'età dello speleotema ma è stata eseguita in correlazione al punto di prelievo della suddetta analisi.

Grotta Via col Vento

I dati riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ della stalattite di Via col Vento mostrano fluttuazioni importanti. I valori variano in un range di valori intorno al -4‰ e -7‰, ad eccezione di un valore riguardante la campionatura 1Bd che presenta un valore di -13,95‰. La campionatura è stata eseguita in prossimità di cristalli calcitici prismatici. Questa fluttuazione del $\delta^{18}\text{O}$ (in accordo con la tessitura) può essere determinata da un

aumento del flusso di gocciolamento causato da una piccola oscillazione della temperatura verso climi più caldi.

Sono state calcolate le paleotemperature appartenenti alla Grotta di Via col Vento. I dati ottenuti mostrano fluttuazioni nelle temperature, esse infatti variano da 1 °C a 10 °C, ad eccezione del valore riguardante la campionatura 1Bd, che presenta un valore di 43 °C.

Grotta del Frassino

Nella Grotta del Frassino sono stati presi due campioni di stalattite (uno fossile e uno attivo) e uno di stalagmite.

- Stalattite 2 (Attiva)

I dati riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ della Stalattite 2 della Grotta del Frassino non presentano oscillazioni importanti. Questi valori rimangono in un range tra -5‰ e -6‰.

Sono state calcolate le paleotemperature appartenente alla stalattite 2 della Grotta del Frassino. I dati ottenuti non mostrano fluttuazioni importanti nelle temperature, esse infatti variano da 0 °C a 4 °C.

Anche i valori riguardanti il $\delta^{13}\text{C}$ della stalattite, non presentano oscillazioni importanti, rimanendo in un range di valori tra -5‰ e -6‰.

- Stalattite 3 (Fossile)

I dati riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ della Stalattite 3 della Grotta del Frassino presentano oscillazioni importanti. Questi valori rimangono in un range tra -3‰ e -6‰.

Sono state calcolate le paleotemperature appartenente alla stalattite 3 della Grotta del Frassino. I dati ottenuti mostrano fluttuazioni nelle temperature, esse infatti mostrano valori tra -7 °C e 6 °C.

I valori del $\delta^{13}\text{C}$ della stalattite presentano diverse fluttuazioni. I campionamenti operati nei punti 3Ib, 3Cc e 3Lc hanno dato valori elevati, rispettivamente: 3Ib:

5,05‰; 3Cc: 5,07‰ e 3Lc: 1,13‰. Queste misure sono state eseguite su tessiture colonnari, lo sviluppo di questa tessitura è correlato ad una combinazione di tasso di gocciolamento, natura e concentrazione delle impurità nell'acqua, ed indica generalmente una crescita molto lenta. Valori elevati del $\delta^{13}\text{C}$ indicano condizioni in superficie sempre più fredde che creano una diminuzione del flusso di acqua che entra nel sottosuolo.

Ad eccezione delle campionature eseguite sul needle fiber calcite, gli altri dati non presentano ampie oscillazioni, rimanendo in un range di valori tra -4‰ e -7‰. Le misure eseguite sulle tessiture micritiche, rimangono in un intervallo di valori tra -1‰ e -2‰.

- Stalagmite 4 (Fossile)

I dati riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ della Stalagmite 4 della Grotta del Frassino non presentano oscillazioni importanti. Questi valori rimangono in un intervallo tra -5‰ e -6‰.

Sono state calcolate le paleotemperature appartenente alla stalagmite 4 della Grotta del Frassino. I dati ottenuti non mostrano fluttuazioni importanti nelle temperature, esse infatti mostrano valori tra 2°C e 4 °C.

Anche i valori riguardanti il $\delta^{13}\text{C}$ della stalattite, non presentano oscillazioni importanti, rimanendo in un range di valori tra -7‰ e -9‰.

CAPITOLO VII

CONCLUSIONI

Per lo studio di questa tesi magistrale sono state quindi eseguite analisi geochimiche su speleotemi e acque meteoriche provenienti dalle Grotte del Frassino e Via col Vento situate all'interno del massiccio carbonatico del Monte Campo dei Fiori (Varese). Sono state inoltre calcolate le possibili paleotemperature relative alla precipitazione della calcite degli speleotemi utilizzando i valori isotopici dell'Ossigeno misurati su calcite e acque.

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. Le analisi isotopiche effettuate sulle acque campionate in grotta sono state confrontate con i valori isotopici degli speleotemi.

Dalle analisi riguardante il pH, la composizione isotopica delle e il flusso di acqua meteorica presente all'interno delle cavità carsiche, è possibile confermare che entrambe le grotte sono di origine epigenetica. 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 pubblicato in letteratura.

Dai valori riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ e il $\delta^{13}\text{C}$ degli speleotemi, sono state calcolate le paleotemperature utilizzando le relazioni pubblicate. Se la precipitazione della calcite è avvenuta all'equilibrio, i risultati mostrano importanti fluttuazioni in entrambe le grotte. 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 $-13,95\text{‰}$ (VPDB). I valori ottenuti per le paleotemperature di precipitazione degli speleotemi mostrano fluttuazioni significative; infatti, esse 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 $-13,95\text{‰}$ 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 valori riguardanti le paleotemperature calcolate non mostrano fluttuazioni importanti, esse infatti variano da 0 °C a 4 °C. I valori riguardanti il $\delta^{18}\text{O}$ della Stalattite 3 della Grotta del Frassino presentano invece oscillazioni significative tra -7 °C e 6 °C. 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 viene interpretata come influenzata da attività microbiale. L'influenza microbiale nella precipitazione potrebbe spiegare l'effetto vitale nel frazionamento isotopico degli isotopi del carbonio. 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. Questi dati sono legati ad oscillazioni paleoclimatiche del Pleistocene, ma non avendo una datazione degli speleotemi, non possono essere attribuiti a fasi glaciali e interglaciali specifiche.

Nessun campione raccolto all'interno delle due grotte è risultato idoneo alla datazione per via dell'elevata porosità o della non omogenea struttura dello speleotema stesso. L'elevata porosità, che spesso è indice di dissoluzione e riprecipitazione, porta ad avere all'interno degli speleotemi poco uranio e molto torio detritico. Pertanto, l'interpretazione delle analisi sugli isotopi stabili del Carbonio e dell'Ossigeno degli speleotemi non è stata eseguita in rapporto all'età dello speleotema ma è stata eseguita in correlazione al punto di prelievo della suddetta analisi.

L'integrazione dei risultati ottenuti dagli speleotemi e dalle acque della grotta con datazioni eseguite sugli speleotemi stessi avrebbe permesso una ricostruzione paleoclimatica dettagliata dell'area in analisi. Inoltre, studi futuri eseguibili nell'area di studio potrebbero riguardare l'origine delle acque presenti in una grotta sottostante la Grotta Via col Vento, grotta più profonda, il cui sviluppo arriva ad una profondità di -640 m dall'ingresso e i processi di formazione della moonmilk nella Grotta del Frassino.

RINGRAZIAMENTI

Per questa tesi ringrazio la relatrice Giovanna Della Porta per il supporto datomi durante la fase di rielaborazione dati e stesura della tesi.

Ringrazio il Parco Regionale del Campo dei Fiori per avermi concesso il permesso di campionatura all'interno delle grotte.

Ringrazio tutto il Gruppo Grotte CAI di Gallarate, per essere stato al mio fianco con entusiasmo, per avermi aiutata e supportata durante tutto il periodo di rilevamento dati.

Ringrazio la mia famiglia che in questi anni mi hanno dato un modello da seguire, supportandomi in ogni mia scelta.

BIBLIOGRAFIA

- ASSERTO P. & CASATI P., 1965. *Revisione della stratigrafia permo-triassica della V. Canonica meridionale (Lombardia)*. Riv. It. Paleont. Strat., Milano, 83 p. 999-1097;
- BAKER R. G., GONZALEZ L. A., RAYMO M., BETTIS E. A., REAGAN M. K. & DORALE J. A., 1998. *Comparison of multiple proxy records of Holocene environments on Midwestern U.S.A.* Geology, 26. p. 1131-1134;
- BAR-MATTHEWS M., AYALON A. & KAUFMAN A. 1997. *Late Quaternary paleoclimate in the Eastern Mediterranean region from stable isotope analysis of speleothems at Soreq Cave, Israel*. Quaternary Research, 47. p. 155-168;
- BÖGLI A., 1980, *Karst Hydrology and Physical Speleology*. Geographisches Institut der Universität, CH-8033 Zürich. p. 1 – 17 / 77 – 111 / 165 – 197;
- BORSATO A., FRISIA S., JONES B AND VAN DER BORG K., 2000. *Calcite moonmilk: Crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps*. Journal of Sedimentary Research. p. 1174-1179;
- BORSATO A., QUINIF Y., BINI A. & DUBLYANSKY Y., 2004. *Open-system alpine speleothems: implications for U-series dating and paleoclimate reconstructions* p. 66-69;
- CASATI P., 1979. *Tettonismo e sedimentazione nel settore occidentale delle Alpi Meridionali durante il terdo Paleozoico, il Triassico e il Giurassico*. Riv. It. Paleont. Strat., 84 p. 313-326, Milano;
- COLUMBU ANDREA, SAURO FRANCESCO, LUNDBERG JOYCE, DRYSDALE RUSSELL, DE WAELE JO, 2020. *Variazioni paleoambientali registrate da speleotemi delle alpi meridionali (Piani Eterni, Belluno) durante quattro transizioni climatiche interglaciale-glaciale*. Frammenti conoscere e tutelare la natura bellunese n.9. p. 29-44;

- DE WAELE J., PICCINI L., 2008, *Speleogenesi e morfologia dei sistemi carsici in rocce carbonatiche*. Istituto Italiano di Speleologia, Bologna. Dipartimento di Scienze della Terra, Firenze. p. 24 – 71;
- DEBAJYOTI P., GRZEGORZ S. AND ISTVÁN F., 2007. *Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales – a review*. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com) DOI: 10.1002/rcm3185. p. 3009-3011;
- DENTON G. H., ALLEY R. B., COMER G. C., BROECKER W. S., 2005, *The role of seasonality in abrupt climate change*. Quaternary Science Reviews. 24 p. 1159-1182;
- DHAMI N. K., MUKHERJEE A AND WATKIN E., 2018. *Microbial Diversity and Mineralogical-Mechanical Properties of Calcitic Cave Speleothems in Natural and in Vitro Biomineralization Conditions*. Frontiers in Microbiology. Doug LaRowe, University of Southern California, United States. p. 5-14;
- EDWARDS R. L., CHEN J. H. & WASSERBURG G. J., 1987. $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{232}\text{Th}$ systematics and the precise measurements of time over the past 500,000 years. Earth and Planetary Science Letters, p. 81 / 175-192;
- FAIRCHILD IAN J., SMITH , ANDY BAKER, LISA FULLER, CHRISTOPH SPÖTL, DAVE MATTEY, FRANK McDERMOTT, E.I.M.F., 2006. *Modification and preservation of environmental signals in speleothems*. Earth-Science Reviews 75 (2006). p. 105-109 / 112-126 / 134 - 144;
- FILIPPONI M. & JEANNIN P. Y., 2006. *Is it possible to predict karstified horizons in tunneling?* Austrian Journal of Earth Sciences. p. 99 / 24–30;
- FORD D. C. & WILLIAMS P. W., 1989. *Karst geomorphology and hydrology*. Unwin Hyman;
- FORD T. D. & CULLINGFORD C. H. D., 1976. *The science of speleothems*. Academic Press, London. p. 175 - 192;

- FRICKE H. C. & O'NEIL J. R., 1999. *The correlation between $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature: its use in investigating terrestrial climate change over geologic time.* Earth and Planetary Science Letters, 170, p. 181-196;
- FRISIA S., 2005. *Gli isotopi stabili negli speleotemi.* Museo Tridentino di Scienze Naturali, via Calepina 14, I-38100 Trento. p. 29-35;
- FRISIA S., BORSATO A., PRETO N. & MCDERMOTT F., 2003, *Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate.* Earth and Planetary Science Letters. p. 216: 411-424;
- FRSIA S. & BORSATO A., 2010 – Karst. In: ALONSO-ZARZA A. M. & TANNER L. H. (Eds), *Carbonates in continental settings: Geochemistry, Diagenesis and Applications.* Developments in Sedimentology, vol. 61. Elsevier, Amsterdam. p. 269-318;
- GENTY D., BLAMART D., OUAHDI R., GILMOUR M., JOUZEL J. & VAN-EXTER S. 2003 *Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data.* Nature, 241. p. 833-837;
- GIUSTINI F., BRILLI M., PATERA A., 2016. *Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy.* Journal of Hydrology: Regional Studies. p. 166-171;
- GONZÁLEZ L. A. & LOHMANN K. C., 1988. *Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates: Carlsbad Caverns, New Mexico.* In: James, N. P. and Choquette, P. W. (eds). *Paleokarst*, Springer-Verlag, New-York, p. 81-101;
- HAHNE C., KIRCHMAYER M., ET AL, 1968: *Höhlenperlen (Cave pearls).* Neues Jahrb. Geol. Paläontol. Abh. p. 130-146;
- HAYS P. D. & GROSSMAN E. L., 1991. *Oxygen and carbon isotope fraction in biogenic aragonite: temperature effects.* Chemical Geology, 59, p. 59-74;
- HOLZKÄMPER S., SPÖTL C. & MANGINI A., 2005, *High-precision constrains in timing of Alpine warm periods during the middle to late Pleistocene using*

- speleothem growth periods*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 236. p. 751-764;
- HURREL J. W., 1995, *Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: regional temperatures and precipitation*. Science. p. 269, 676-679;
- IVANOVICH M. & HARMON R. S., 1992. *Uranium series disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Science*. Oxford Science Publications, New York, p. 910;
- JADOUL F., GALLI M. T., CALABRESE L., & GNACCOLINI M. 2005. *Stratigraphy of Rhaetian to Lower Sinemurian carbonate platform in western Lombardy (Southern Alps, Italy): paleogeographic implications*. Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia, vol. 111 p. 286-297;
- JASELLI L. 2015. The Lower Jurassic (Early Sinemurian) ophiuroid *Palaeomilleri* in the palaeontological collection of the Museo di Storia Naturale “Antonio Stoppai” (Italy). Bollettino della Società Oaleontologica italiana, 54 (3). Modena. p. 188-191;
- KIM S. T. & O’NEIL J. R., 1997. *Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates*. Geochimica et Cosmochimica Acta. p. 61 / 3461-3475;
- LAURITZEN S. E. & LUNDBERG J., 2000. *Solutional and erosional morphology*. In: KLIMCHOUK A. B., FORD D. C., PALMER A. N. & DREYBRODT W. (a cura di) *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*. National Speleological Society;
- LONG A. J., PUTNAM L. D., 2004. *Linear model describing three components of flow in karst aquifers using ¹⁸O data*. Journal of Hydrology 296, p. 254-270;
- LONGINELLI A. & NUTI S., 1973. *Revised phosphate-water isotopic temperature scale*. Earth and Planetary Science Letters, 9 p. 373-376;
- LUDWIG K. R., 2003. *Mathematical-statistical treatment of data and errors for ²³⁰Th/U geochronology*. In: Bourdon B., Henderson G. M., Lundstrom C. C.

- & Turner S. P. (eds), *Uranium-series geochemistry*. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 52 p. 631-656;
- MEYER M. C., SPÖTL C. & MANGIMI A., 2008. *The demise of the Last Interglacial recorder in isotopically dated speleothems from the Alps*. Quaternary Science Reviews, vol. 27, p. 476-496;
- MICKLER P. J., BANNER J. L., STERN L., ASMEROM Y., EDWARDS R. L. & ITO E., 2004. *Stable isotope variations in modern tropical speleothems: evaluating equilibrium vs. kinetic effects*. *Geochemica et Cosmochemica Acta*. p. 68 / 4381-4393;
- McDERMOTT F., SCHWARCZ H. P., ROWE P. J., 2006. *Isotope in speleothems*. In: Leng M. J. (Ed), *Isotopes in Paleoenvironmental Research*. Springer, Dordrecht, The Netherlands. p. 185-226;
- MÜLLER W., FRICKE H., HALLIDAY A. N., McCULLOCH M. T. & WARTHON J.-A., 2003. *Origin and migration of the Alpine Ice Man*. *Science*, 294 p. 1328-1331;
- NEFF U., BURNS S. J., MANGINI A., MUDELSEE M., FLEITMANN D. & MATTER A., 2001. *Strong coherence between solar variability and the monsoon in Oman between 9 and 6 kyr ago*. *Nature*, 411 p. 290-293;
- PAULSEN D. E., LI H. C. & KU T. L., 2003. *Climate variability in central China over the last 1270 years revealed by high resolution stalagmite records*. *Quaternary Science Review*, 22 p. 691-701;
- PERRIN J., JEANNIN P. V., ZWAHLEN F., 2003. *Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland*. *Journal of Hydrology* 279, p. 106-124;
- RICCI MARIANNA, 2010. *I depositi carbonatici terrestri come archivio climatico-ambientale per il tardo Quaternario: palinologia e geochimica isotopica*. *Dottorato di ricerca in Scienze della Terra*. Università degli Studi di Firenze. Settore scientifico disciplinare: GEO-01. p. 22-27;

- ROZANSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS L. & GONFIANTINI R., 1993. *Isotope patterns in modern global precipitation*. In: Swart P. K. et al. (eds). *Climate change in the Continental Isotopic Records*. American Geophysical Union Monograph, Washington, 78 p. 1-36;
- RUBINSON M. & CLAYTON R. N., 1969. *Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33. p. 997-1002;
- SANTANGELO N., SANTO A., 2005, *Il carsismo e la formazione delle grotte. Grotte e speleologia della Campania. Atlante delle cavità naturali*. Federazione Speleologica Campania. p. 39 – 48;
- SCHILMAN B., AYALON A., BAR-MATTHEWS M., KAGAN E. J. & ALMOGILABIN A., 2002. *Sea-land paleoclimate correlation in the Eastern Mediterranean region during the late Holocene*. *Israel Journal of Earth Sciences*. p. 181-190;
- SCHWARCZ H. P., 1986. *Geochronology and isotopic geochemistry of carbonates in the weathering zone*. In: Fritz P., Fontes J. Ch. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. p. 271-300;
- SPÖTL C., FAIRCHILD I. J., TOOTH A. F., 2005. *Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caver (Austria): implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69. p. 2451-2468;
- TUCCUMEI PAOLA & BORSATO ANDREA, 2005. *Il metodo $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ applicato alla datazione di speleotemi. Evoluzione delle tecniche analitiche*. Dipartimento di Scienze Geologiche, Università “Roma Tre”, L.go S.L. Murialdo 1, I-00146 Roma. p. 65-96;
- TURNER J. V., 1982. *Kinetic fraction of carbon-13 during calcium carbonate precipitation*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 p. 1183-1191;