



Università degli Studi di Cagliari  
SCUOLA DI DOTTORATO IN  
**INGEGNERIA E SCIENZE PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**  
**DOTTORATO IN SCIENZE DELLA TERRA**

XXIII ciclo

**STUDIO MORFOLOGICO E MINERALOGICO-GEOCHIMICO DI  
SPELEOTEMI IN CAVITÀ CARSICHE DELLA SARDEGNA SUD  
OCCIDENTALE, ITALIA**

Settori scientifico-disciplinari di afferenza: GEO/06 GEO/08 GEO/09

**Guglielmo Angelo Caddeo**

Coordinatore del Dottorato:  
**Prof.ssa Rosa Cidu**

Relatore:  
**Prof. Franco Frau**

Correlatori:  
**Prof. L. Bruce Railsback**  
**Prof. Jo De Waele**

ESAME FINALE ANNO ACCADEMICO 2009 - 2010



<b>Indice</b>	pag. 3
Introduzione	pag. 7
Capitolo 1 – Argomenti ed obiettivi	pag. 11
1.1 Composizione degli speleotemi	pag. 11
1.2 Il problema calcite-aragonite	pag. 16
1.2.1 Introduzione	pag. 16
1.2.2 Ioni in soluzione	pag. 16
1.2.3 Sovrasaturazione	pag. 18
1.3 Elementi minori o in tracce	pag. 20
1.4 Obiettivi circa la composizione mineralogico-geochimica	pag. 23
1.5 Morfologia degli speleotemi	pag. 24
1.6 Individui cristallini	pag. 26
1.7 Aggregati	pag. 30
1.7.1 Meccanismi selettivi	pag. 30
1.7.2 Cristalli a crescita isotropa	pag. 33
1.7.3 Competizione diretta ed indiretta	pag. 35
1.7.4 Possibile funzionamento della competizione indiretta	pag. 36
1.7.5 Diverse tipologie di aggregati	pag. 40
1.7.6 Sequenze	pag. 43
1.8 Obiettivi circa la morfologia	pag. 46
Capitolo 2 – Studio delle acque	pag. 47
2.1 Campionamento e metodi di indagine	pag. 47
2.2 Risultati	pag. 51
2.3 Discussione	pag. 58
2.3.1 La “ <i>prior precipitation</i> ”	pag. 58
2.3.2 Degassamento ed evaporazione	pag. 61
Capitolo 3 – Descrizione mineralogico-petrografica delle fasi solide	pag. 65
3.1 Campionamento e metodi di indagine	pag. 65
3.2 Risultati e discussione	pag. 68
3.2.1 Analisi XRD	pag. 68
3.2.2 Analisi SEM/EDX	pag. 75
3.2.3 Osservazioni al microscopio ottico	pag. 83

Capitolo 4 – Elementi minori e in tracce	pag. 107
4.1 Procedure analitiche	pag. 107
4.2 Risultati	pag. 108
4.2.1 Huntite e hydromagnesite	pag. 108
4.2.2 Calcite	pag. 110
4.2.3 Aragonite	pag. 115
4.2.4 Hemimorphite	pag. 118
4.3 Analisi di dettaglio delle variazioni degli elementi	pag. 124
4.3.1 Introduzione	pag. 124
4.3.2 Campione IZ16	pag. 126
4.3.3 Campione IZ52	pag. 131
4.3.4 Campione SP9	pag. 135
4.3.5 Campione SGV9	pag. 143
4.3.6 Campione SOR6	pag. 150
4.3.7 Campione SD6	pag. 152
4.3.8 Campione BAR1	pag. 158
4.3.9 Discussione dei risultati	pag. 162
Capitolo 5 – Studio degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno	pag. 171
5.1 Introduzione	pag. 171
5.2 Richiami sui processi di frazionamento isotopico del carbonio e dell'ossigeno	pag. 172
5.3 Applicazione delle analisi isotopiche allo studio morfologico degli speleotemi	pag. 177
5.4 Applicazioni climatico-ambientali	pag. 181
5.5 Procedura analitica	pag. 182
5.6 Risultati e discussione	pag. 184
5.6.1 Campione IZ16	pag. 184
5.6.2 Campione SGV9	pag. 187
5.6.3 Campione SOR6	pag. 189
5.6.4 Campione IZ70	pag. 191
5.6.5 Campione IZ40	pag. 194
5.6.6 Differenze tra coralloidi subaerei e frostworks	pag. 205
5.6.7 Campione IZ52	pag. 206
5.6.8 Campione IZ46	pag. 208
5.6.9 Campione BTW1	pag. 209
5.6.10 Considerazioni sugli aggregati massivi	pag. 212
5.6.11 Campione COR1	pag. 214
5.6.12 Campione SB12	pag. 224
5.6.13 Campione SP3	pag. 225
5.6.14 Speleotemi subacquei	pag. 228
5.6.15 Tendenze generali	pag. 238

CONCLUSIONI

pag. 242

BIBLIOGRAFIA

pag. 249



## INTRODUZIONE

Il termine “speleotema” deriva dal greco *spelaiion* e *thema*, che sta a significare “deposito di grotta”. Venne introdotto da Moore (1952) per identificare un deposito costituito da minerali secondari formatisi in una cavità sotterranea. Con minerale secondario, in questo senso, viene inteso un minerale autigeno, ovvero una fase originatasi all’interno della cavità in seguito ad una qualche reazione chimico-fisica. Con minerale primario viene invece intesa una fase che ha avuto origine in un ambiente differente da quello della cavità, dove si presenta come minerale detritico giuntovi per trasporto (ad esempio, un granulo di quarzo nella sabbia di grotta).

Tuttavia, con minerale “secondario” spesso viene anche inteso un minerale derivante dalla ricristallizzazione di un altro minerale preesistente, detto “primario” ma che a sua volta è autigeno. Nel seguito, utilizzeremo i termini “primario” e “secondario” in questa seconda accezione, definendo detritici i minerali non autigeni presenti negli speleotemi.

Possiamo definire uno “speleotema” come: **un deposito individuale avente una certa forma, generatosi all’interno di una cavità sotterranea e costituito da fasi autigene ed eventualmente da una componente detritica.**

Esistono diverse tipologie di speleotemi, ben descritte in *Cave Minerals of the World* (Hill & Forti, 1997), e le differenze fra una tipologia e l’altra si basano su caratteristiche morfologiche, più che sulla composizione. Il termine speleotema fa quindi riferimento ad una particolare forma del deposito, indipendentemente dalla fase mineralogica che lo costituisce. Così una stalattite di calcite ed una stalattite di aragonite appartengono allo stesso tipo, mentre una stalattite di calcite ed una stalagmite dello stesso minerale appartengono ad una diversa tipologia.

Generalmente gli speleotemi vengono studiati per acquisire informazioni di carattere paleoclimatico e a tale scopo vengono utilizzate pressoché esclusivamente delle stalagmiti oppure delle colate, che costituiscono le tipologie più idonee a perseguire tali finalità.

Scopo di questo studio è quello di utilizzare i *record* degli speleotemi per ricavare informazioni principalmente sugli speleotemi stessi (genesi, morfologia, micro-ambiente, accrescimento, composizione) e indirettamente sul paleoclima. Per tali motivi lo studio non riguarderà solo stalagmiti o colate ma varie tipologie di speleotemi.

A tale scopo è utile acquisire il maggior numero di dati possibili, studiando gli speleotemi da un punto di vista mineralogico, petrografico e geochimico, mettendoli in relazione alle diverse

morfologie osservate. Oltre allo studio delle fasi solide può inoltre risultare molto utile l'analisi delle acque da cui questi hanno origine.

Dopo il Capitolo 1, che introduce nel dettaglio gli obiettivi del lavoro, nel Capitolo 2 è stato trattato lo studio delle acque di due cavità. La parte più rilevante del lavoro viene affrontata invece nei tre capitoli successivi, interamente dedicati alle fasi solide. Nel terzo capitolo, in particolare, i solidi sono stati studiati da un punto di vista mineralogico e petrografico; nel quarto, l'indagine si è concentrata sulla distribuzione e variazione degli elementi minori o in tracce; mentre il quinto capitolo è stato dedicato allo studio della composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio

I campioni investigati in questo studio provengono da alcune cavità carsiche della Sardegna sud-occidentale, ubicate nelle rocce carbonatiche cambriche del Gruppo di Gonnese (Pillola, 1991; Pillola et al., 1995). Tali cavità sono caratterizzate da una notevole varietà composizionale e morfologica degli speleotemi. La sequenza deposizionale è costituita da metadolomie e metacalcari del Cambiano Inferiore e Medio (Carmignani et al, 1998) ed è nota anche come "Metallifero" in quanto sede dei principali giacimenti minerari della Sardegna, principalmente costituiti da solfuri di Pb e Zn (Bechstadt & Boni, 1996).

Le cavità studiate nello studio possono essere suddivise in due categorie. La prima include grotte ubicate in rocce dolomitiche che non presentano mineralizzazioni a solfuri. La seconda include cavità ubicate in rocce prevalentemente calcaree o calcareo-dolomitiche con giacimenti a solfuri. Queste cavità, che sono state intercettate dalle gallerie minerarie vengono nel seguito definite "Grotte di Miniera" o Crovasse. Fra le cavità del primo gruppo ricordiamo la Grotta di Is Zuddas, la Grotta dello Spaghetto, la Grotta di Su Benatzu e la Grotta del Corallo. Queste 4 cavità ricadono tutte nel comune di Santadi (Sulcis). Fra le grotte di miniera i campionamenti sono stati compiuti nelle seguenti cavità dell'Iglesiente: la Crovassa di Barega (Iglesias), la Crovassa Azzurra e la Crovassa delle Quarziti nel complesso sistema carsico di S. Giovanni Miniera (Iglesias), la Crovassa "Sesta Sorella" nella Miniera di Sa Duchessa (Domusnovas), una Crovassa nella miniera di S'Oleri (Fluminimaggiore). La localizzazione delle cavità è riportata nella carta di fig. 0-1.

Nello studio infine è stata inclusa anche una stalagmite della collezione del Dott. G. Brook, della University of Georgia (USA). Quest'ultima proviene dalla Drotsky's Cave, situata nel distretto nord-occidentale del Botswana (Ngamiland). Le caratteristiche mineralogico-geochemiche di questa stalagmite vengono descritte nel dettaglio da Railsback et al. (1994). Essa è stata inclusa nel presente studio per la trattazione di alcune sue caratteristiche morfologiche. In fig. 0-2 è riportata l'area di provenienza.



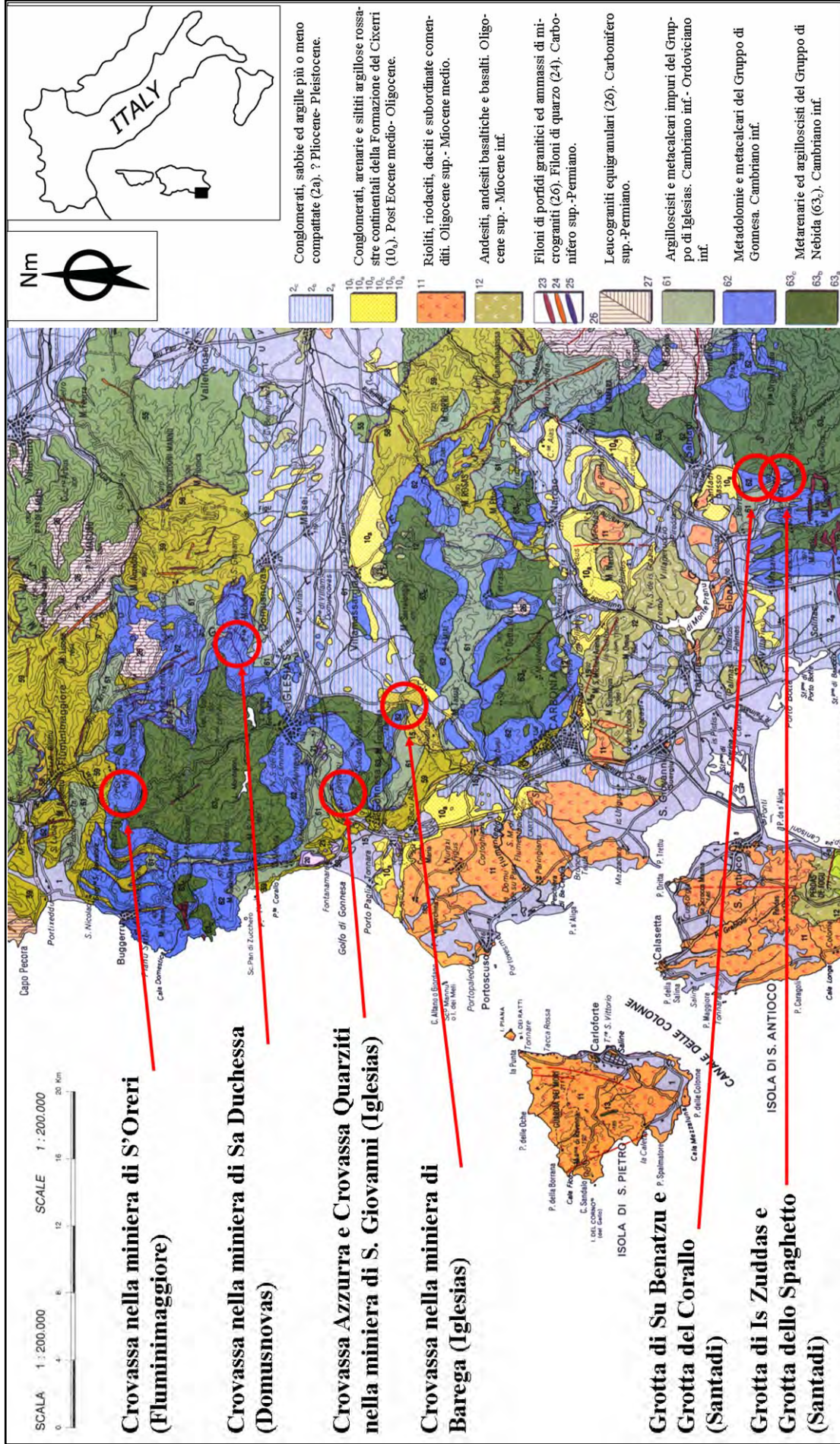


Fig. 0-1. Area di studio della Sardegna sud occidentale.

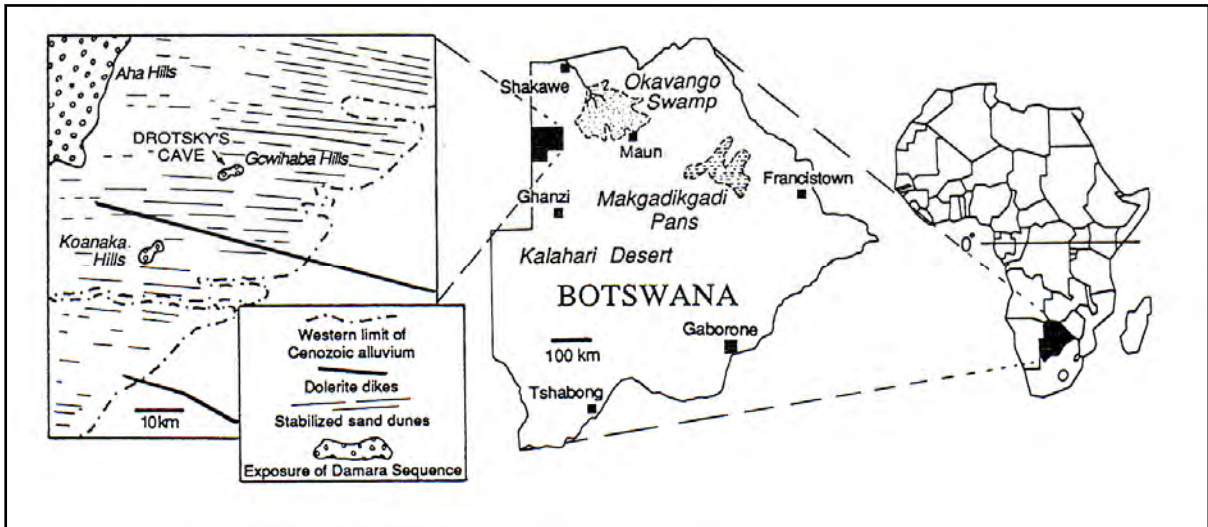


Fig. 0-2. Localizzazione della Drotsky's Cave in Botswana.

# CAPITOLO 1 - ARGOMENTI ED OBIETTIVI

## 1.1 COMPOSIZIONE DEGLI SPELEOTEMI

Allo stato attuale si conoscono circa 350 differenti minerali quali possibili costituenti degli speleotemi (Forti, 2010). Ogni anno vengono scoperte nuove fasi e con l'incremento degli studi su questo argomento il numero è in continua crescita. Tuttavia si tratta di fasi che nella maggioranza dei casi possono essere definite rare. Il 99,5% di tutti gli speleotemi sono infatti costituiti da 3 soli minerali: calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) e gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). In particolare i primi due costituiscono il 98% del totale. Il carbonato di calcio è quindi il composto chimico di cui, salvo eccezioni, sono costituiti gli speleotemi. A questo contribuisce fortemente il fatto che la maggior parte delle cavità conosciute si aprono in rocce carbonatiche (calcari o dolomie).

Per stabilire se una soluzione acquosa si trova nello stato termodinamico favorevole alla precipitazione di carbonato di calcio, ad esempio di calcite, è necessario considerare il rapporto:

$$\Omega = \text{IAP}/K_s$$

dove con IAP (*Ionic Activity Product*) viene indicato il prodotto ionico delle attività delle specie ioniche di cui la calcite è costituita, vale a dire  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , e con  $K_s$  s'intende il prodotto delle attività di tali specie in soluzione all'equilibrio con la calcite, ovvero il prodotto di solubilità della calcite.

$\Omega$  esprime lo stato di saturazione della soluzione rispetto alla calcite, dal momento che: se  $\Omega < 1$ , la soluzione è sottosatura; se  $\Omega = 1$ , la soluzione è satura; se  $\Omega > 1$ , la soluzione risulta sovrasatura. Infatti se  $\text{IAP} > K_s$ , l'equilibrio viene ristabilito attraverso la diminuzione delle attività di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , ossia con una precipitazione di calcite; se invece  $\text{IAP} < K_s$ , l'equilibrio viene ristabilito con l'incremento in soluzione di tali specie ioniche, ossia con una dissoluzione di calcite. Nel caso  $\text{IAP} = K_s$  cioè  $\Omega = 1$ , la soluzione è satura e all'equilibrio. Lo stato di saturazione viene generalmente espresso anche con un'altra notazione, detta Indice di Saturazione (*Saturation Index*) o semplicemente SI. L'indice di saturazione è dato da

$$\text{SI} = \log \Omega$$

Se  $\Omega = 1$ , risulta  $SI = 0$ ; se  $\Omega > 1$ , risulta  $SI > 0$ ; se  $\Omega < 1$ , risulta  $SI < 0$ .

Un valore positivo di  $SI$  rispetto alla calcite può anche essere definito come grado di sovrasaturazione della soluzione rispetto alla calcite e quantifica quanto la soluzione è sovrasatura rispetto a quella fase. Se lo stato di saturazione viene espresso da  $\Omega$ , il grado di sovrasaturazione può essere quantificato anche dalla differenza  $\Omega - 1$ .

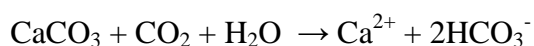
Le stesse definizioni date sopra in riferimento alla calcite valgono per l'aragonite e qualunque altra fase. La differenza tra calcite ed aragonite risiede solo nel fatto che quest'ultima è più solubile, cioè presenta un valore maggiore di  $K_s$ , essendo  $\log K_s$  pari a -8.48 nella calcite ed a -8.36 nell'aragonite. Ne consegue che, detto  $\Omega_a$  lo stato di saturazione rispetto all'aragonite e detto  $\Omega_c$  lo stato di saturazione rispetto alla calcite, risulta sempre  $\Omega_c > \Omega_a$ . Ciò significa quindi che qualora la concentrazione delle specie  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ , o di una delle due, dovesse aumentare in una soluzione inizialmente sottosatura rispetto ad entrambe le fasi, la soluzione diventerebbe sovrasatura prima rispetto alla calcite e successivamente rispetto all'aragonite.

Nelle condizioni di temperatura e pressione di un tipico ambiente di grotta l'aragonite ha una solubilità del 16% maggiore rispetto a quella della calcite (Rowling, 2002) ed è più instabile.

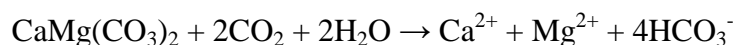
Il grafico di fig. 1-1 evidenzia il campo di stabilità delle due fasi e mette in risalto il fatto che entro gli intervalli di pressione e temperatura di un qualunque ambiente di grotta, l'aragonite è sempre la fase metastabile del carbonato di calcio, laddove la calcite è la fase stabile.

Nel caso della dolomite il prodotto di solubilità è minore sia rispetto all'aragonite, sia rispetto alla calcite. Inoltre in tal caso l'IAP da considerare è quello delle tre specie  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ . La minore solubilità della dolomite rispetto alla calcite spiega perché la dissoluzione delle dolomie e lo sviluppo di grotte in tali rocce risulta più lento rispetto ai calcari.

La reazione di dissoluzione della calcite è la seguente:



Nel caso della dissoluzione di dolomite invece la reazione da considerare è la seguente:



In entrambi i casi la reazione si deve alla presenza della  $CO_2$ , la quale provoca la diminuzione del pH nella soluzione e riduce l'attività degli ioni carbonato a vantaggio degli ioni bicarbonato (fig. 1-2). La diminuzione degli ioni carbonato fa diminuire l'IAP sia per la

calcite che per la dolomite, rendendo la soluzione sottosatura e corrosiva nei confronti di tali fasi.

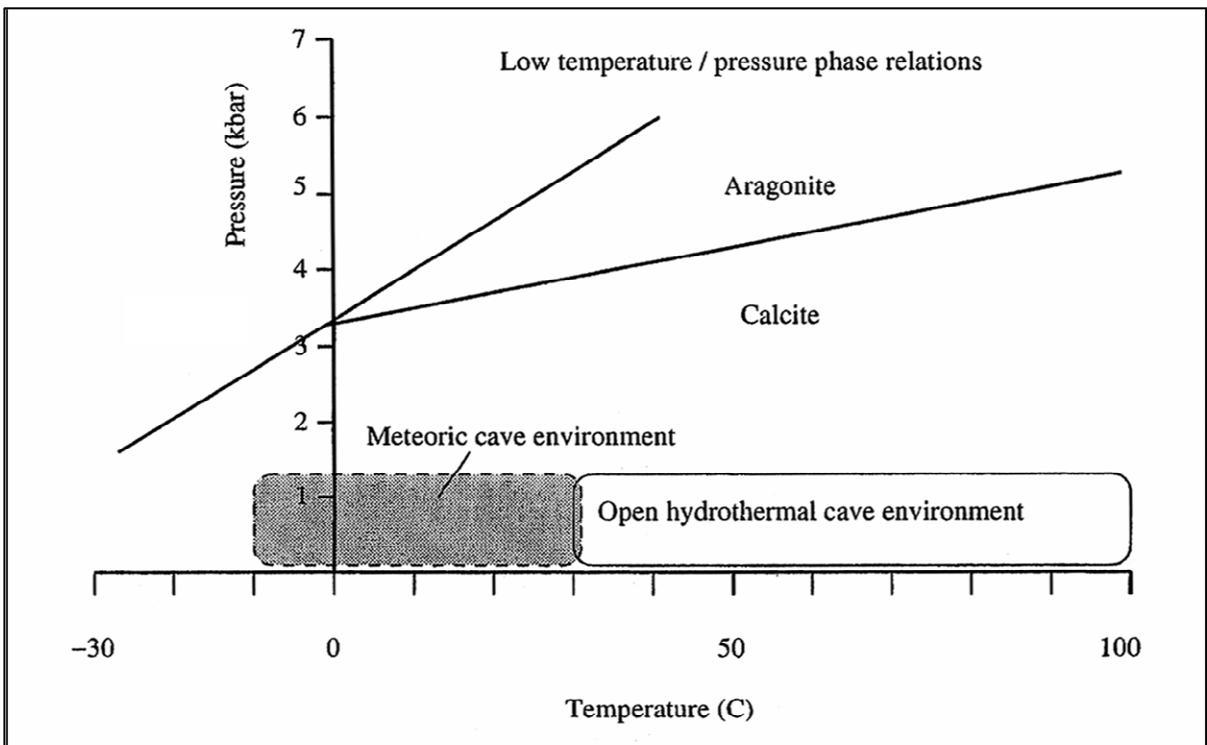


Fig. 1-1. Campi di stabilità di calcite ed aragonite. Da Rowling (2004), modificato da Carlson (1983).

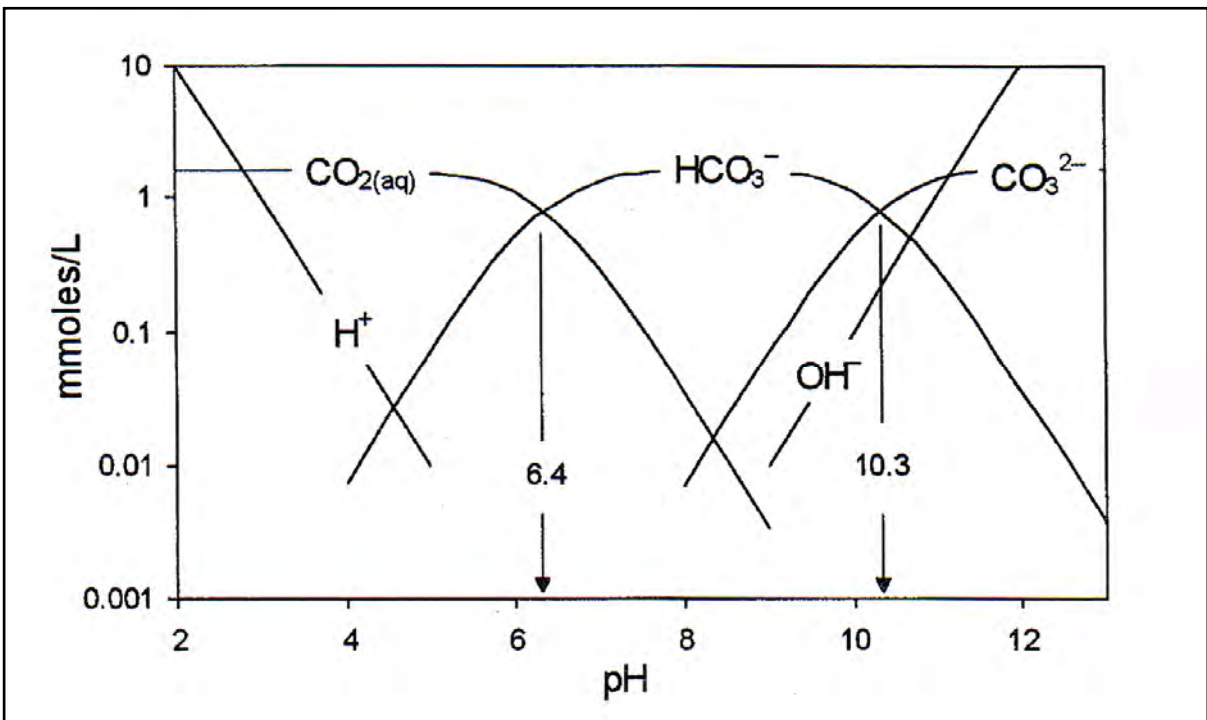
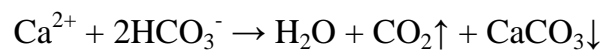


Fig. 1-2. Variazione molare delle specie  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  in acqua pura a 25° C in funzione del pH.

Maggiore è la concentrazione di CO<sub>2</sub> nella soluzione, maggiore è la solubilità della calcite e della dolomite, ovvero maggiore è la quantità di solido che può essere disciolto in soluzione sotto forma di bicarbonato di Ca o bicarbonato di Ca e Mg. Una perdita di CO<sub>2</sub> per degassamento invece rende la soluzione sovrassatura, favorendo la precipitazione. In tal caso infatti il pH aumenta e l'attività degli ioni bicarbonato diminuisce a favore degli ioni carbonato, con conseguente incremento dell'IAP.

Nel caso della calcite (o aragonite) la reazione di precipitazione indotta dal degassamento di CO<sub>2</sub> è la seguente:



Il degassamento può avere luogo quando l'acqua che viene a contatto con l'aria della cavità si trova improvvisamente in un ambiente la cui pCO<sub>2</sub> è inferiore rispetto alla pCO<sub>2</sub> del suolo con cui tale acqua si era precedentemente equilibrata. La soluzione quindi perderà l'eccesso di CO<sub>2</sub> riequilibrandosi con il nuovo ambiente. Nel suolo la CO<sub>2</sub> è prodotta in gran quantità a seguito di vari processi biologici che si svolgono in esso, soprattutto ad opera di microrganismi e piante, per effetto della decomposizione della materia organica (Ford & Williams, 1989). Nell'attraversamento del suolo l'acqua piovana accresce la propria concentrazione in CO<sub>2</sub> fino a raggiungere valori di due ordini di grandezza superiori. Questa è la ragione per la quale l'acqua arriva nella grotta con un eccesso di CO<sub>2</sub> rispetto alla quantità che può stare in soluzione in quelle condizioni ambientali. E' stato calcolato che nonostante l'atmosfera di grotta sia generalmente 10 volte più ricca in CO<sub>2</sub> rispetto all'atmosfera esterna, essa risulta da 25 a 250 volte più povera in CO<sub>2</sub> rispetto alla fase aeriforme del suolo (Hill & Forti, 1997). Se la soluzione non attraversasse il suolo, passando direttamente dall'atmosfera esterna all'ambiente sotterraneo, giungendo nella cavità si troverebbe in un ambiente più ricco in CO<sub>2</sub> e discioglierrebbe parte di questo gas, divenendo sottosatura e corrosiva rispetto alla calcite. La presenza del suolo e della vegetazione sono quindi fondamentali per favorire il concrezionamento attraverso il degassamento di CO<sub>2</sub>.

La precipitazione di carbonato di calcio nelle cavità carsiche è dovuta prevalentemente a questo processo ma altri fenomeni possono favorirla, come l'evaporazione. Anche una semplice evaporazione dell'acqua può indurre infatti un incremento delle attività delle specie ioniche Ca<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ovvero dell'IAP e di conseguenza anche dello stato di saturazione (Ω e SI) rispetto sia alla calcite che all'aragonite. Tuttavia l'evaporazione è in parte ostacolata dal fatto che l'umidità relativa nelle cavità, specie dei climi temperati, risulta estremamente

elevata (prossima al 100%), per cui è necessario distinguere di caso in caso per comprendere quanto essa influisca, relativamente al degassamento.

In teoria, nel caso in cui la soluzione acquosa derivi dalla dissoluzione di dolomite, a seguito della perdita di CO<sub>2</sub> o dell'evaporazione, dovrebbe precipitare dolomite, in considerazione del fatto che il prodotto di solubilità della dolomite è minore rispetto a quello della calcite e dell'aragonite.

Nonostante ciò, anche nelle cavità a rocce incassanti dolomitiche, gli speleotemi risultano costituiti prevalentemente da carbonato di calcio. La dolomite in effetti può essere presente in tali speleotemi ma è poco comune. Nonostante le soluzioni siano sovrasature rispetto alla dolomite questa fase ha quindi difficoltà a precipitare e lo stato di saturazione continua ad aumentare fino a che può cominciare a precipitare carbonato di calcio.

La dolomite precipita con estrema lentezza per ragioni cinetiche legate al suo particolare ordine strutturale. Tale ordine è dovuto al fatto che nella struttura della dolomite esistono due diversi siti ottaedrici, di cui uno è riservato al Ca<sup>2+</sup> e l'altro al Mg<sup>2+</sup>.

La calcite e l'aragonite sono due polimorfi del carbonato di calcio, avendo eguale composizione chimica ma diversa struttura cristallina. Ne esiste un terzo in natura, detto vaterite, il quale però è estremamente raro ed instabile in ambiente di grotta (Hill & Forti, 1997). La struttura della calcite risulta più aperta (meno densa) rispetto a quella dell'aragonite, anche se il sito reticolare del Ca nella calcite è meno spazioso. Nella calcite infatti il Ca è coordinato da 6 ossigeni, nell'aragonite da 9. Il che favorisce sostituzioni del Ca<sup>2+</sup> (0.99 Å di raggio) nella calcite per vicarianza con una serie di ioni isomorfogeni più piccoli quali Mg<sup>2+</sup> (0.66 Å), Co<sup>2+</sup> (0.72 Å), Fe<sup>2+</sup> (0.74 Å), Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å) o Mn<sup>2+</sup> (0.80 Å) e nell'aragonite con una serie di ioni più grandi come Sr<sup>2+</sup> (1.12 Å), Ba<sup>2+</sup> (1.34 Å) e Pb<sup>2+</sup> (1.20 Å). Esiste quindi una certa miscibilità allo stato solido sia di calcite che di aragonite con una serie di altri carbonati aventi medesima struttura (isomorfismo). Si parla infatti di serie della calcite che include fasi quali magnesite (MgCO<sub>3</sub>), sferocobaltite (CoCO<sub>3</sub>), siderite (FeCO<sub>3</sub>), smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>), rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) e otavite (CdCO<sub>3</sub>), e serie dell'aragonite che comprende fasi come cerussite (PbCO<sub>3</sub>), stronzianite (SrCO<sub>3</sub>) e witherite (BaCO<sub>3</sub>).

## **1.2 IL PROBLEMA CALCITE-ARAGONITE**

### **1.2.1 Introduzione**

Come mostra il grafico temperatura-pressione di fig 1-1, nelle condizioni di pressione e temperatura di un qualunque ambiente di grotta la fase stabile del carbonato di calcio è la calcite. L'aragonite, quando presente, compare quindi come fase metastabile. La domanda che ci si pone è: perché l'aragonite si forma nel campo di stabilità della calcite? Tale quesito introduce un problema, noto da tempo come problema calcite-aragonite (Curl, 1962; Fisher & White, 1962; Siegal & Reams, 1966; Morse, 1983). Si tratta di un argomento che non riguarda solamente la speleologia ma vari campi delle Scienze della Terra ed a proposito del quale esiste una voluminosa letteratura (Hill & Forti, 1997 e riferimenti inclusi). Varie ipotesi sono state avanzate per spiegare la genesi di aragonite in un ambiente di grotta. Alcune sono ormai riconosciute valide dalla maggior parte della comunità scientifica, altre rimangono incerte e controverse. Fra i principali fattori comunemente indicati nel controllare il fenomeno in ambiente ipogeo vengono riportati la presenza di specifici ioni nelle soluzioni acquose ed il grado di sovrasaturazione.

### **1.2.2 Ioni in soluzione**

Attualmente la maggior parte degli autori concordano nel sostenere che la principale causa della precipitazione di aragonite metastabile invece di calcite in ambiente di grotta è rappresentata dalla presenza dello ione  $Mg^{2+}$  nelle soluzioni acquose da cui l'aragonite precipita (Hill & Forti, 1997). Il Mg infatti ostacolerebbe la crescita della calcite senza però influenzare la crescita dell'aragonite, favorendo così indirettamente la fase metastabile. Secondo tale teoria la genesi dell'aragonite sarebbe quindi semplicemente una conseguenza della mancata formazione della calcite magnesifera, oltre una data concentrazione di Mg in soluzione. L'effetto di inibizione dovuto allo ione  $Mg^{2+}$  è stato ben documentato da svariati studi sperimentali (Murray, 1954; Curl, 1962; Roques, 1965; Bischoff, 1968; Berner, 1975; Morse, 1983; Mucci, 1986; Fernandez-Diaz et al., 1996; Davis et al., 2000; De Choudens-Sanchez & Gonzales, 2010). D'altro canto numerosi studi hanno dimostrato che la velocità di crescita dell'aragonite non è influenzata dalla presenza del Mg in soluzione dato che tale elemento non può essere incorporato nella struttura dell'aragonite (Berner, 1975; Mucci & Morse, 1983; Jimenez-Lopez et al., 2004). Il  $Mg^{2+}$  è un catione fra i più piccoli fra quelli abbondanti in natura ed ha un elevato potenziale ionico, ovvero un elevato rapporto carica/raggio. Ne consegue che il  $Mg^{2+}$  risulta maggiormente idratato rispetto a molti altri



cationi, come ad esempio il  $\text{Ca}^{2+}$ . Per cui esso richiede una maggiore energia per deidratarsi e per entrare a far parte della struttura di un minerale. Ciò potrebbe spiegare tra l'altro, oltre alla difficoltà di crescita della calcite magnesifera, anche: 1) il fatto che il Mg costituisce spesso fasi idrate; 2) il fatto che l'hydromagnesite si forma più facilmente della magnesite; 3) il fatto che in ambiente marino la magnesite non precipita nonostante la sovrasaturazione raggiunta; 4) il fatto che la dolomite si forma con estrema lentezza.

Filipov (1990) mostrò che il valore minimo richiesto del rapporto molare Mg/Ca in soluzione affinché cominci a precipitare aragonite è 0.4. Fischbeck & Muller (1971) mostrarono che quando il rapporto Mg/Ca è pari a 2.9 l'aragonite diventa la fase prevalente e diventa l'unica per valori di tale rapporto superiori a 4.4. Oltre che con esperimenti di laboratorio l'effetto inibitore del Mg è stato evidenziato anche attraverso innumerevoli studi effettuati direttamente sulle acque delle cavità e sugli speleotemi (Thraillkill, 1971; Gonzales & Lohmann, 1988; Bar-Matthews et al., 1991; Railsback et al., 1994; Frisia et al., 2002).

Più incerto e controverso risulta attualmente l'effetto inibitore sulla crescita della calcite esercitato da altri ioni. Alcuni autori nel secolo scorso hanno avanzato l'ipotesi di una possibile influenza degli ioni a raggio ionico maggiore, come  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e soprattutto  $\text{Sr}^{2+}$ , nel favorire la precipitazione dell'aragonite (Murray, 1954; Kitano & Kawasaki, 1958; Zeller & Wray, 1956). In tal caso si tratterebbe di un effetto stabilizzante a favore dell'aragonite dovuto all'isomorfismo con stronzianite, cerussite e witherite. Inoltre la nucleazione di aragonite sarebbe favorita dalla presenza di ioni a raggio ionico maggiore. Tuttavia l'effetto di questi ioni nel favorire la comparsa di aragonite è stato negato da altri autori (Terada, 1953; Goto, 1961; Roques, 1964) ed allo stato attuale delle conoscenze non è stato sufficientemente provato. Lippmann (1973) non esclude un optimum del rapporto Sr/Ca che possa favorire l'aragonite in certe condizioni, ma sostanzialmente ritiene insufficienti le prove portate dai lavori di Murray (1954) e Kitano & Kawasaki (1958). Hill & Forti (1997) fanno notare che il ruolo dello Sr, qualora presente, sembra in ogni caso subordinato a quello del Mg. Il Pb ed il Ba compaiono nella lista dei possibili inibitori della calcite stilata da Morse (1983). Fra questi, oltre al Mg, vengono inclusi anche Zn, Cu, Co, Mn e Ni. Anche Roques (1965) suggerisce un effetto di Cu e Zn. Cabrol (1978), in uno studio degli speleotemi di varie cavità del sud della Francia invece, attribuisce al Fe il ruolo più importante dopo il Mg. Tale effetto è in accordo inoltre con frequenti ritrovamenti all'interno delle miniere di ferro dei così detti *flos ferri*, che letteralmente significa "fiori di ferro" (Rowling, 2004) ma che in realtà sono delle eccentriche di aragonite. Mayer (1984) dimostra attraverso una serie di esperimenti che

svariati additivi possono inibire la crescita della calcite, fra cui fosfati e solfati. Secondo questo studio il Mg sarebbe addirittura meno influente di Fe, Zn, Pb, Co, Mn, Ni, Cd, Ba e Sr. Mayer mostra che per ridurre la crescita della calcite del 20% sono sufficienti concentrazioni di  $10^{-8}$  mol/L di  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $5 \cdot 10^{-8}$  mol/L di Zn,  $9 \cdot 10^{-8}$  mol/L di Pb,  $4 \cdot 10^{-7}$  mol/L di Ba e  $10^{-5}$  mol/L di Sr, laddove la concentrazione in Mg necessaria risulta invece molto maggiore di  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L. Egli notò anche che aumentando la concentrazione dell'additivo la riduzione della crescita risulta maggiore per ciascuno degli elementi. Tale tendenza si può spiegare col fatto che esiste una certa proporzionalità tra la concentrazione di un elemento nel solido e la sua concentrazione nel liquido. Per cui di conseguenza è logico attendersi anche un eventuale maggiore effetto inibitore in funzione della concentrazione nel liquido. Indubbiamente l'effetto inibitore del Mg nella crescita della calcite sembra proporzionale alla sua concentrazione in soluzione. Il che è stato ben documentato da vari studi (Kitano & Kanamori, 1966; Katz, 1973; Berner, 1975; Last, 1982; Mucci & Morse, 1983). Il fatto che il Mg venga solitamente considerato il principale inibitore della calcite a favore dell'aragonite è quindi in parte dovuto alla sua relativa abbondanza nelle soluzioni acquose in natura e nelle cavità in particolare. Questo non significa però che altri elementi, qualora presenti in concentrazioni notevoli, non possano svolgere un ruolo analogo in tal senso, se non addirittura più importante. In effetti, nelle soluzioni acquose circolanti all'interno delle cavità, possibili inibitori quali Cu, Pb o Zn sono generalmente assenti o presenti come elementi in tracce ma non in concentrazioni tali da giustificare un effetto di inibizione sulla crescita della calcite. Al momento, in ambiente di grotta non è mai stato provato che la comparsa di aragonite sia addebitabile alla presenza di Zn, Cu o Pb. Cabrol (1978) nel suo studio delle cavità francesi sostiene che lo Zn ed il Cu potrebbero favorire l'aragonite, senza però fornire alcuna prova che possa dimostrarlo. Hill & Forti (1997), in una breve descrizione dello stato dell'arte circa il problema calcite-aragonite in ambiente di grotta, non elencano tra le possibili cause un effetto di inibizione attribuibile a tali metalli.

### **1.2.3 Sovrasaturazione**

Un altro fattore di controllo spesso invocato per spiegare la comparsa di aragonite metastabile è il grado di sovrasaturazione della soluzione acquosa. Esiste tuttavia una certa confusione in letteratura e notevoli incertezze circa le modalità attraverso cui tale parametro favorisce la genesi di aragonite piuttosto che di calcite. L'aumento del grado di sovrasaturazione favorisce sicuramente un incremento della velocità di crescita di un cristallo e l'incremento del numero di nuclei cristallini in grado di formarsi, superando la barriera energetica della nucleazione

(Berner, 1975; Walter, 1986; Berner, 1980). Con il grado di sovrasaturazione infatti aumenta anche la probabilità che le collisioni tra le specie chimiche diano origine ad un nucleo abbastanza grande da non essere ridisciolti. Secondo Hill & Forti (1997) il grado di sovrasaturazione è, dopo la presenza del Mg, il fattore che influenza maggiormente la formazione dei polimorfi del  $\text{CaCO}_3$  in grotta. Sulla base delle loro osservazioni sostengono che l'aragonite si formerebbe a sovrasaturazioni molto basse mentre a sovrasaturazioni elevatissime prevarrebbe la vaterite, che però verrebbe rapidamente sostituita da aragonite. La calcite invece si formerebbe a sovrasaturazioni intermedie. Contrariamente a questa affermazione, tuttavia, innumerevoli autori hanno asserito che un'elevata velocità di crescita favorirebbe la formazione di aragonite (Holland et al., 1964; Siegel & Reams, 1966; Lippmann, 1973; Given & Wilkinson, 1985). Secondo Lippmann (1973) per soluzioni prive di ioni bivalenti oltre il  $\text{Ca}^{2+}$  la maggiore velocità di crescita dell'aragonite potrebbe essere dovuta al maggior numero di ossigeni che circondano il Ca in questa struttura (9 contro i 6 della calcite). Ciò potrebbe favorire una più efficiente cattura degli ioni Ca rispetto alla calcite lungo la superficie di un cristallo già formato. La nucleazione, al contrario, sarebbe più agevole nel caso della calcite (Goto, 1961). Avendo la calcite una struttura meno densa, è richiesta infatti una minore aggregazione di atomi per raggiungere uno stesso volume, ovvero le dimensioni critiche per la nucleazione. Walter (1986), tuttavia, dimostra che a  $25^\circ\text{C}$  di temperatura in soluzioni acquose con nuclei cristallini di aragonite e di calcite e a rapporto molare  $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$  la velocità di crescita è maggiore per i cristalli di calcite che per quelli di aragonite. Inoltre all'aumentare dell'IAP ( $a_{\text{Ca}^{2+}} * a_{\text{CO}_3^{2-}}$ ), ovvero del grado di sovrasaturazione, aumentano sia la velocità di crescita della calcite sia quella dell'aragonite, ma la prima aumenta più rapidamente. Anche Berner (1975) ha mostrato che in assenza di Mg la crescita della calcite è più rapida rispetto a quella di aragonite in un'acqua di mare artificiale e a qualunque sovrasaturazione. Da questi esperimenti quindi non sembra che il grado di sovrasaturazione influisca nell'avvantaggiare uno dei due polimorfi. Ciò che sembra influire, a parità di rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$ , è invece la temperatura (Burton & Walter, 1987; Morse et al., 1997), ma questo fatto non influisce particolarmente nelle grotte, dove la temperatura rimane pressoché costante. Gonzales & Lohmann (1988) attraverso uno studio delle acque e degli speleotemi della Carlsbad Cave (New Mexico, USA) suggeriscono invece che un incremento di sovrasaturazione favorirebbe addirittura la genesi di calcite in luogo di aragonite. Da più recenti e mirati studi sperimentali (De Choudens-Sanchez & Gonzales, 2003, 2010) è emerso che tale intuizione sembrerebbe fondata dal momento che a parità di rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  la precipitazione di calcite risulterebbe favorita da un incremento del grado di

sovrasaturazione. L'aragonite invece precipiterebbe a sovrasaturazioni minori. Questi studi contraddicono quindi le idee iniziali del secolo. Inoltre risultano in accordo con le osservazioni di Cabrol (1978), il quale fece notare che la genesi di aragonite sembrerebbe favorita in certi ambienti ipogei a maggiore  $p\text{CO}_2$  nell'aria. A più elevati valori della  $p\text{CO}_2$  sarebbero attribuibili in tal caso minori perdite di  $\text{CO}_2$  dalle soluzioni acquose e di conseguenza minori sovrasaturazioni, che favorirebbero la comparsa di aragonite.

### **1.3 ELEMENTI MINORI O IN TRACCE**

Lo studio degli elementi minori o in tracce riveste una notevole importanza per comprendere le condizioni ambientali che presiedono alla genesi degli speleotemi (Verheyden, 2004). Basti pensare ad esempio al ruolo svolto dagli ioni inibitori nella genesi dell'aragonite. Vari autori hanno interpretato le variazioni dei singoli elementi e dei loro rapporti lungo gli strati di crescita degli speleotemi come precise variazioni ambientali e climatiche (Fairchild et al., 1999, 2000; Bar-Matthews et al., 1999; Ayalon et al., 1999; Huang et al., 2002). La concentrazione degli elementi in uno speleotema risulta infatti legata a diversi fattori, quali il tempo di residenza delle acque a contatto con la roccia incassante, il carattere residuale dell'acqua, l'importanza relativa di evaporazione e degassamento (Hill & Forti, 1997).

In alcuni casi gli elementi in tracce possono anche avere una funzione diagnostica della fase alla quale appartengono. Le alternanze di fase negli speleotemi possono infatti risultare molto sottili e presentare una grana finissima (da microcristallina a criptocristallina). Ciò rende problematico sia il loro riconoscimento al microscopio ottico in sezione sottile, sia il loro campionamento per analisi XRD. In tal caso lo studio della variazione degli elementi in tracce può assumere una valenza notevole nel discernere le fasi presenti. Ciò sulla base del fatto che la loro concentrazione varia in funzione delle fasi costituenti ed il passaggio da una fase ad un'altra è marcato dalla brusca variazione della concentrazione di certi elementi. Nel caso di aragonite e calcite ad esempio, incrementi repentini della concentrazione in Sr accompagnati da altrettanto rapidi decrementi della concentrazione in Mg marcano sistematicamente la transizione da uno strato calcitico ad uno aragonitico. Analogamente, la presenza di elementi quali Si, Al e Fe, e la loro pressoché perfetta covarianza, fornisce informazioni circa la natura e la quantità della frazione detritica presente, di cui tali elementi sono generalmente i costituenti.

Gli elementi in tracce danno informazioni anche sul tipo di origine di una certa fase, consentendo di stabilire con maggiore certezza se una fase di sospetta origine secondaria lo

sia veramente. Attraverso analisi petrografiche la calcite (fase stabile) può presentare ad esempio caratteristiche che suggeriscono una sua origine per ricristallizzazione di aragonite (fase metastabile). Lo studio degli elementi in tracce risulta chiarificatore in questi casi in quanto una calcite secondaria spesso eredita caratteristiche geochimiche del precursore, che nel caso specifico potrebbero essere rappresentate ad esempio da un'anomala concentrazione in elementi quali Sr, Ba o Pb.

Per lo stesso motivo, tuttavia, le considerazioni ambientali legate a variazioni della concentrazione degli elementi in tracce non possono prescindere dal considerare la fase costituente ed il coefficiente di ripartizione dell'elemento considerato rispetto a quella fase.

Per coefficiente di ripartizione ( $D_i$ ) di un elemento in tracce rispetto ad un minerale s'intende il rapporto:

$$D_i = (C_i / C_j)_{\text{solido}} / (C_i / C_j)_{\text{soluzione}}$$

Dove con  $C_i$  è indicata la concentrazione dell'elemento in tracce  $i$  e con  $C_j$  la concentrazione dell'elemento maggiore  $j$  del minerale (ad esempio il Ca nel caso di calcite ed aragonite). Il numeratore fa riferimento al rapporto  $C_i / C_j$  nella fase solida, mentre il denominatore fa riferimento al rapporto  $C_i / C_j$  nella fase liquida. Ne consegue che se  $D_i > 1$ , l'elemento in tracce sarà preferenzialmente incluso nella fase solida, se invece  $D_i < 1$ , l'elemento in tracce verrà preferenzialmente escluso dalla stessa.

Nel caso della calcite il coefficiente di ripartizione è maggiore di 1 per elementi in tracce quali Cd, Mn, Fe, Zn, Cu e Co ma è inferiore ad 1 per elementi quali Sr, Ba, Pb e Na ma anche per Mg e Ni (Railsback, 1999; Baker et al., 1982; Bodine, 1965; Budd & Hiatt, 1993; Gafford, 1969; Holland et al., 1964; Howson et al., 1987; Kitano, 1971; Lorenz, 1981; Mucci, 1988; Pingitore & Eastman, 1985; Tesoriero & Pankov, 1996). Infatti nonostante esista nella calcite una vicarianza tra Mg e Ca, questa è alquanto limitata e l'incorporamento del Mg è reso difficile dalla notevole differenza di raggio tra i cationi  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ .

All'aumentare della velocità di crescita di un cristallo, così come all'aumentare della temperatura, il coefficiente di ripartizione di ciascun elemento tende ad uno. Ad esempio, si nota che all'aumentare della velocità di crescita della calcite, il coefficiente di ripartizione dello Sr, indicato  $D_{Sr}$  (il quale è minore di 1), aumenta. Al contrario il coefficiente di ripartizione del Mn, indicato  $D_{Mn}$  (il quale è maggiore di 1), diminuisce (Morse & Mackenzie, 1990).

Nel caso in cui precipiti calcite, l'incremento contemporaneo dei rapporti Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca e Na/Ca lungo l'asse di una stalagmite può indicare uno scarso ricambio della

soluzione acquosa. Infatti il coefficiente di ripartizione di Mg, Sr, Ba e Na è minore di 1, per cui la precipitazione di calcite fa aumentare i rapporti Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca e Na/Ca nella soluzione residua (Verheyden, 2004). Ne consegue che, se la soluzione risiede e deposita in una stalattite per un tempo sempre più lungo, ad esempio per riduzione della portata, il nuovo precipitato sull'apice della corrispondente stalagmite sarà arricchito in tali elementi rispetto al precedente. Questo è un effetto del loro arricchimento in una soluzione a carattere più residuale. Un problema può però essere rappresentato dalla variazione del coefficiente di ripartizione con la velocità di crescita. Secondo Huang et al. (2002) il coefficiente di ripartizione dello Sr sembra essere maggiormente influenzato, rispetto a quello del Mg, dalle variazioni della velocità di crescita. Tale fatto può determinare delle anticorrelazioni tra Mg e Sr. Se da un lato infatti il rapporto Sr/Ca tende ad aumentare in un'acqua residuale in seguito alla precipitazione di calcite, è anche vero che a seguito di una riduzione della velocità di crescita, lo Sr non verrà incorporato nel solido tanto facilmente come quando la crescita avviene più rapidamente. La concentrazione in Mg nel solido invece sarà fondamentale espressione delle variazioni di concentrazione in Mg nel liquido. Ne consegue che incrementi della concentrazione in Mg nel solido associati a decrementi nella concentrazione in Sr starebbero a significare una riduzione di portata accompagnata a decrementi notevoli della velocità di crescita e quindi della sovrasaturazione. Un'altra possibile spiegazione delle anticorrelazioni tra Mg da un lato e Sr e Ba dall'altro potrebbe essere data dal diverso tempo di residenza a contatto con le rocce incassanti, specie se queste contengono sia calcite che dolomite. Lo Sr ed il Ba infatti sono più abbondanti nella calcite rispetto alla dolomite. Al contrario il rapporto iniziale Mg/Ca è tanto maggiore quanto più dolomite è stata disciolta rispetto alla calcite. Se i tempi di stazionamento delle acque a contatto con la roccia incassante sono brevi, i rapporti Sr/Ca e Ba/Ca sono maggiori rispetto al caso di tempi di stazionamento più lunghi, considerando che la dolomite si discioglie più lentamente della calcite. Variazioni del tempo di residenza possono quindi anche determinare anticorrelazioni tra i rapporti Sr/Ca e Mg/Ca (Roberts et al., 1998).

Huang et al. (2001) hanno anche trovato delle precise correlazioni tra le variazioni della concentrazione in fosforo (P) negli speleotemi e la disponibilità d'acqua. La presenza del fosforo negli speleotemi è legata alla produttività e al decadimento della vegetazione nel suolo. La sua concentrazione secondo questi autori aumenterebbe in autunno, in corrispondenza di maggiori infiltrazioni di acqua piovana.

Se lo studio degli elementi in tracce è importante in qualunque sistema carsico, potrebbe diventarlo ancora di più nelle così dette "grotte di miniera", in cui informazioni ulteriori

vanno ad aggiungersi alle informazioni che comunemente gli elementi in tracce danno. Ciò semplicemente in considerazione del fatto che in tali contesti il numero di elementi minori o in tracce presenti è maggiore. Gli studi riguardanti elementi minori o in tracce di speleotemi ubicati in grotte di miniera sono alquanto rari e poco si conosce circa gli effetti che la presenza di metalli quali Zn, Pb e Cu possano avere sulle caratteristiche mineralogiche degli speleotemi (Boni et al., 2003). Analogamente non è chiaro quale significato ambientale debba essere attribuito alle variazioni dei metalli sopra riportati. Dal confronto dei *trend* di variazione di questi elementi e quelli più conosciuti dovrebbe però essere possibile ricavare informazioni utili al riguardo.

Un ulteriore aspetto che può essere preso in considerazione attraverso uno studio degli elementi minori o in tracce è la colorazione esibita dagli speleotemi. A tale proposito ancora una volta lo studio degli elementi in tracce acquista una particolare importanza negli speleotemi provenienti da grotte di miniera, onde è possibile indagare circa il ruolo di alcuni ioni cromofori nella comparsa di colorazioni insolite. Fatta eccezione per speleotemi costituiti da fasi esotiche, alla cui presenza vanno attribuiti eventuali colori poco comuni, come l'azzurro o il verde, anche calcite ed aragonite possono infatti esibire tali colorazioni (Cabrol, 1978; White, 1997). È interessante osservare quali siano le reali cause di tali colorazioni. Anche su questo argomento gli studi sono scarsi (Cabrol, 1978; 1997; Cervellati et al., 1971; Osborne, 1978; Turner, 2002). Per quanto riguarda invece le variazioni in colore più comunemente esibite dagli speleotemi, esse venivano generalmente attribuite alla presenza di ossidi o idrossidi di ferro o manganese. Tuttavia l'idea più accreditata negli ultimi anni è quella che il ruolo più importante sia svolto in tal senso dalla materia organica, sotto forma di acidi umici e fulvici (Gascoyne, 1977; White, 1981; Lauritzen et al., 1986).

#### **1.4 OBIETTIVI CIRCA LA COMPOSIZIONE MINERALOGICO-GEOCHIMICA**

Gli obiettivi di questo studio per quanto riguarda l'analisi della composizione mineralogico-geochimica degli speleotemi sono i seguenti:

- 1) Determinare le fasi mineralogiche presenti distinguendo quelle primarie, le secondarie e le detritiche.
- 2) Verificare possibili cause per la comparsa di aragonite metastabile, in particolare indagando:

- a) il ruolo svolto da possibili ioni inibitori della calcite
- b) il ruolo svolto dal grado di sovrasaturazione

3) Evidenziare il significato ambientale delle variazioni mineralogico-geochimiche negli speleotemi, con particolare attenzione alle grotte di miniera.

### **1.5 MORFOLOGIA DEGLI SPELEOTEMI**

Lo studio della genesi e dell'evoluzione dei corpi minerali è denominato "mineralogia genetica" e venne formulata in Russia nel 1920 (Fersman, 1935) come campo separato della mineralogia. Successivamente, sempre in Russia, Grigor'ev (1950) suddivise la mineralogia genetica in due branche distinte: *la filogenesi e l'ontogenesi*. La filogenesi è lo studio della genesi di specie minerali e delle loro paragenesi, vale a dire delle loro associazioni con altre specie minerali, mentre l'ontogenesi è lo studio delle modalità attraverso cui gli individui cristallini si combinano in aggregati formando dei corpi fisici ben definiti e con determinate morfologie. In occidente argomenti riguardanti l'ontogenesi sono stati affrontati da vari autori (Folk, 1965; Folk & Assereto, 1976; Kendall, 1977, 1985, 1993; Kendall & Broughton, 1977, 1978; Broughton, 1983; Jones & Kahle, 1993). Tuttavia il termine ontogenesi è stato a lungo ignoto o ignorato da ricercatori occidentali. In Russia, le prime pubblicazioni dedicate all'ontogenesi (Grigor'ev, 1961; Grigor'ev & Zhabin, 1975; Zhabin, 1979) dimostrano che questo filone di studi ebbe origine per esigenze legate all'industria mineraria. Ben presto però vari autori russi applicarono l'ontogenesi alla descrizione degli speleotemi rendendosi conto di come l'ambiente delle cavità naturali fosse idoneo, ancor più delle miniere, all'ulteriore sviluppo degli originari studi ontogenetici. Nelle grotte è stato infatti possibile studiare aggregati minerali di gran lunga più complessi di quelli rinvenuti in miniera. I principali contributi allo studio degli speleotemi tramite l'ontogenesi sono stati dati da Stepanov (1965, 1970, 1971, 1973, 1997), Maleev (1971, 1972), Moroskhin (1976, 1986), Slyotov (1985), Korshunov & Shavrina (1998) e Maltsev (1989, 1993, 1996, 1997, 1998).

L'importanza dell'ontogenesi nello studio morfologico degli speleotemi sembra notevole in quanto le specie mineralogiche di cui gli speleotemi sono costituiti possono assumere forme fisiche differenti che dipendono dalle particolari condizioni ambientali in cui la loro crescita avviene. La stessa cosa vale per i corpi fisici derivanti dall'aggregazione degli individui cristallini.



In occidente la classificazione delle varie tipologie di speleotemi avviene soprattutto attraverso un criterio basato sulla morfologia esteriore dello speleotema e lo stesso termine speleotema è un concetto essenzialmente morfologico (Hill & Forti, 1997). I ricercatori russi invece classificano i depositi chimici di grotta in riferimento alle loro caratteristiche strutturali e tessiturali. Il vantaggio derivante da questa impostazione consiste nel fatto che, basandosi sugli aspetti che fanno da tramite tra i meccanismi genetici di uno speleotema e la sua definitiva morfologia e non solamente su quest'ultima, si comprende meglio la genesi della stessa morfologia.

Gli speleotemi a volte possono essere costituiti da un individuo cristallino, ma più spesso sono costituiti da aggregati di cristalli. In tali aggregati è possibile riconoscere sia delle strutture sia delle tessiture. I concetti di struttura e tessitura nell'ontogenesi russa hanno un significato più definito che in occidente e non possono essere utilizzati in maniera ambigua o intercambiabile fra loro. Ad esempio, se si considera un individuo cristallino, per struttura dell'individuo cristallino s'intende l'organizzazione geometrica delle unità costituenti tale individuo, ovvero gli atomi. Se si considera un aggregato di individui cristallini, si definisce struttura dell'aggregato l'organizzazione geometrica degli individui cristallini all'interno dell'aggregato (Stepanov, 1997). Si potrà quindi capire la struttura dell'aggregato osservando la disposizione reciproca degli individui nell'aggregato, come la struttura dell'individuo dall'osservazione della disposizione degli atomi nell'individuo. Il termine struttura, quindi, ad ogni livello, rappresenta l'organizzazione geometrica dell'unità fondamentale della composizione a quel livello. In occidente la parola struttura al livello dell'aggregato viene di frequente sostituita dal termine "tessitura" o *fabric*, il che genera un po' di confusione. In ontogenesi il termine "tessitura" ha un significato ben diverso che viene definito da Stepanov (1997) nella maniera seguente: *"la tessitura riflette le caratteristiche geometriche delle variazioni strutturali (o l'assenza di esse) nell'aggregato, lungo l'intero spazio di cristallizzazione sincrona"*. Struttura e tessitura possono così essere osservate a vari livelli gerarchici. Ad esempio riferendoci ad un individuo cristallino, la struttura sarà data dalla disposizione atomica che lo caratterizza. Tuttavia, il diverso sviluppo spaziale della struttura renderà possibile di volta in volta il riconoscimento di diverse tessiture quali per esempio un abito prismatico piuttosto che aciculare, un maggiore sviluppo in spigoli o angoli rispetto alle facce (scheletrizzazione), presenza di geminati, di cristalli più o meno spaccati e divergenti a ventaglio, e così via. Lo stesso discorso può essere possibile ad un livello superiore, ad esempio se consideriamo come unità di osservazione un aggregato di cristalli e come unità fondamentale costituente non più l'atomo ma l'individuo cristallino. In tal caso la struttura

corrisponde al concetto occidentale di tessitura, o *fabric*, mentre per tessitura s'intende la variazione spaziale della struttura nello spazio di cristallizzazione sincrona.

In ontogenesi per individuo cristallino viene inteso un cristallo originatosi per accrescimento di un nucleo cristallino iniziale, denominato **cristallite**. L'individuo costituisce il corpo fisico fondamentale di una scala gerarchica di corpi fisici minerali suddivisa in più livelli e ordini (Maltsev, 1997). Il primo livello è quello comprendente gli individui cristallini, mentre il secondo è quello che comprende gli aggregati di individui. Si definisce corpo minerale del primo livello un individuo cristallino che cresce liberamente senza che il suo sviluppo venga influenzato da altri cristalli. Un corpo minerale del secondo livello è invece un aggregato di individui (corpi di primo livello) cresciuti simultaneamente in un certo spazio di cristallizzazione e la cui organizzazione all'interno di tale spazio è il risultato di una interazione fra i cristalli.

## **1.6 INDIVIDUI CRISTALLINI**

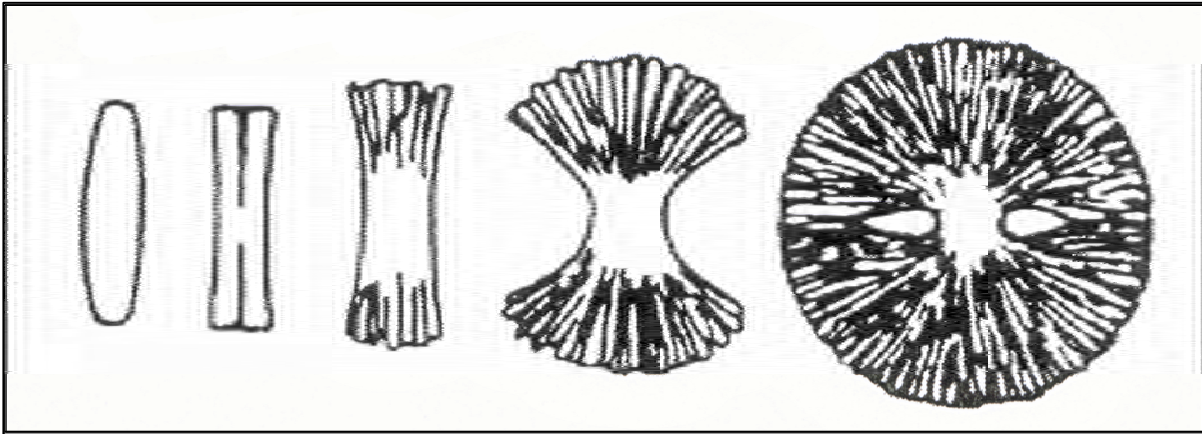
Per quanto riguarda il primo livello gerarchico, viene effettuata un'ulteriore suddivisione in due differenti ordini (Maltsev, 1997).

Al primo ordine appartengono i semplici individui cristallini, nei quali è presente come unico carattere tessiturale un abito semplice. Tali individui possono essere distinti e descritti sulla base del loro abito (tabulare, aciculare, colonnare, ecc..) o della loro forma (euedrale, subedrale, anedrale).

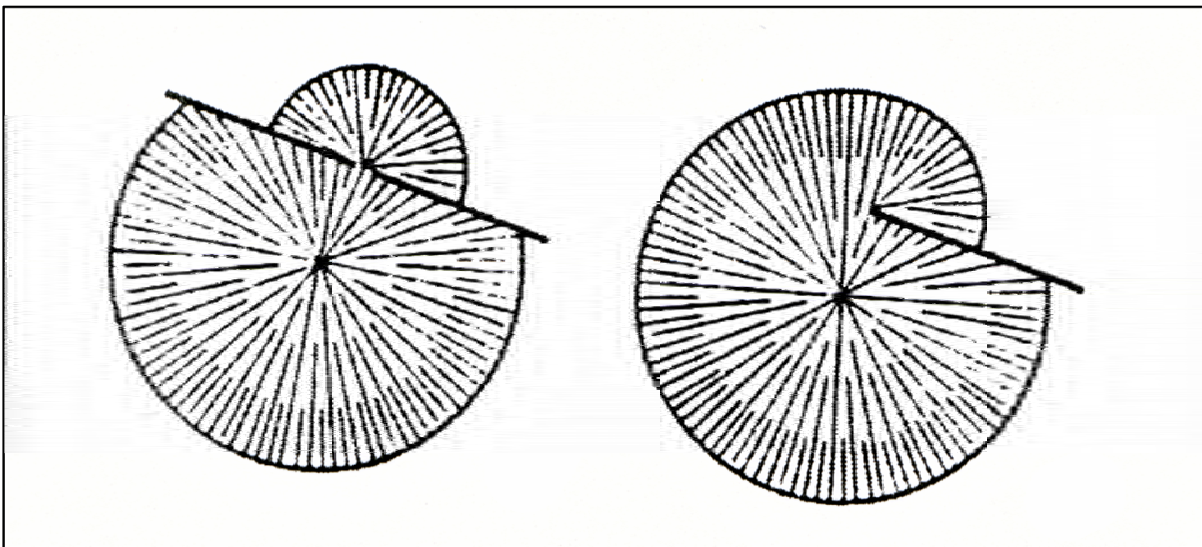
Per individui di secondo ordine vengono invece intesi individui cristallini a tessitura più complessa che simulano la presenza di diverse unità cristalline come ad esempio i geminati, i cristalli scissi, i cristalli a blocchi, ritorti, a spirale, etc. Alcuni di questi cristalli complessi possono dare l'impressione di essere degli aggregati perché, osservandoli con attenzione, essi risultano costituiti da diverse unità cristalline, definite **subindividui**. Tali unità cristalline fanno parte di uno stesso individuo, generatosi a partire da un singolo cristallite.

Fra tutti i tipi di individui cristallini a tessitura complessa quelli che sembrano essere i più interessanti per le finalità di questo studio sono i cristalli scissi. Con cristalli scissi s'intendono degli individui che durante la loro crescita si suddividono in una serie di subindividui. Questo fenomeno viene indicato **splitting** ed è frequente in minerali ad aspetto fibroso (Grigor'ev, 1961) (fig. 1-3). Lo *splitting* cristallino, legato a sistemi di dislocazione nel cristallo, dipende sia dal tipo di struttura che dal grado di sovrasaturazione della soluzione da cui il cristallo ha avuto origine. Alcuni minerali, come l'aragonite, sono particolarmente

inclinati allo *splitting*, altri, come il gesso, si “splittano” solo per sovrasaturazioni molto elevate. Anche nella calcite la tendenza allo *splitting* è comune, ma non è facilmente osservabile ad occhio nudo come nell’aragonite. Il fatto che la tendenza di un cristallo a spaccarsi aumenti col grado di sovrasaturazione, suggerisce quali possano essere le cause dello *splitting*, sebbene queste non siano ancora state spiegate con certezza. Con la velocità di crescita, infatti, aumenta la probabilità che nella struttura vadano accumulandosi dei difetti reticolari capaci di produrre delle tensioni abbastanza forti da provocarne la suddivisione in più parti. In particolare, l’assorbimento non uniforme di impurità durante la crescita del cristallo può provocare contrazioni o espansioni di un piano cristallografico (Grigor’ev, 1961). Anche la presenza di ioni isomorfeni nella struttura del minerale potrebbe però giocare un ruolo importante. Petrun, come riportato da Grigor’ev (1961), studiando cristalli “splittati” di calcite, mise in relazione un incremento dello *splitting* con un incremento della concentrazione in Mn. La concentrazione di tale ione aumentava dalla zona non interessata dal fenomeno verso la zona del cristallo maggiormente suddivisa in subindividui. In funzione di vari parametri, strutturali ed ambientali, il fenomeno dello *splitting* cristallino può risultare più o meno spinto ed originare differenti strutture. Si passa quindi da morfologie appena spaccate a morfologie costituenti semplici fasci di subindividui, leggermente divergenti fra loro (tipo covoni), fino a morfologie simulanti aggregati fibroraggiati (fig. 1-3). Queste ultime morfologie, approssimativamente sferiche, simulano aggregati ma in realtà costituiscono un individuo cristallino a se stante, denominato **sferulite**. Le sferulite non sono necessariamente di morfologia sferica ed anzi, visto che in genere il germe cristallino da cui traggono origine non è circondato da uno spazio libero ma risulta appoggiato su un substrato, è più facile che si formino delle emisfere. In alcuni casi la crescita di una sferulite viene meccanicamente interrotta dalla presenza di un ostacolo, perché i subindividui a ridosso dell’ostacolo non possono più crescere. Tuttavia, a seguito della presenza di numerosi subindividui, diversamente orientati, è probabile che alcuni di questi possano invece proseguire la crescita, lungo la loro direzione di orientazione. Ciò consente alla sferulite di continuare a svilupparsi in più direzioni, aggirando l’ostacolo. L’aggiramento dell’ostacolo si verifica se il subindividuo che può proseguire la crescita, spaccandosi a sua volta in ulteriori subindividui, crea altri raggi di crescita in ogni direzione, cioè in pratica crea un’altra sferulite capace di invadere lo spazio al di là dell’ostacolo (fig. 1-4).



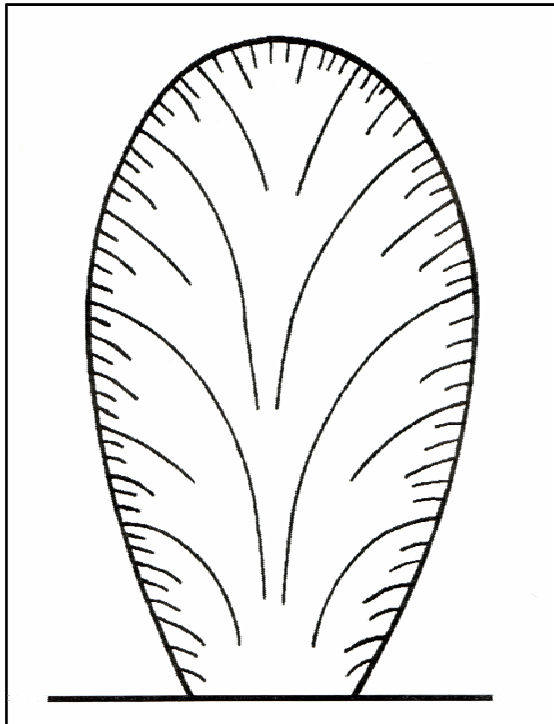
**Fig. 1-3.** Diversi gradi di *splitting* con suddivisione di un singolo individuo fino a formazione di una sferulite.



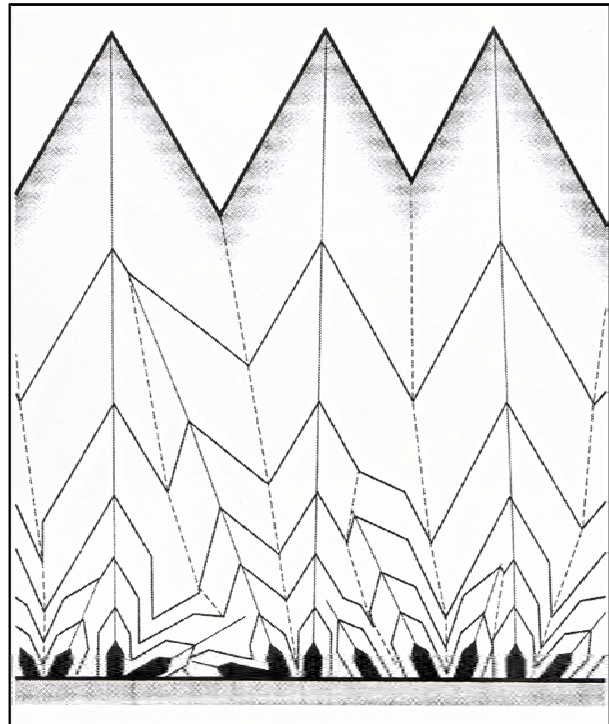
**Fig. 1-4.** Comportamento delle sferuliti che incontrano ostacoli. Quando un subindividuo passa attraverso un foro esso può generare una nuova sferulite. Quando l'ostacolo ostruisce parzialmente la sferulite, questa lo aggira. Da Maleev (1972).

In una sferulite, eventuali bande di crescita concentriche si presentano a spessore costante, indice del fatto che tutti i subindividui si allungano alla stessa velocità. Di frequente però, si osservano delle sferuliti particolari, non aventi una struttura simmetrica. Tali sferuliti sono dette più precisamente *sferoidaliti*. I subindividui in questo caso non crescono tutti alla stessa velocità e ciò comporta che eventuali strati di crescita abbiano spessore variabile. Tipico è il caso di sferoidaliti i cui subindividui hanno velocità di crescita man mano decrescente quanto più differiscono dalla perpendicolarità rispetto al substrato (fig. 1-5). In tal caso la crescita più rapida dei subindividui centrali rispetto a quelli esterni genera una struttura in cui i contatti tra i subindividui risultano curvanti verso l'esterno. Infatti, presi due cristalli affiancati, quello

più interno cresce più velocemente e potrà indirizzare il suo *splitting* verso l'esterno, dove non è limitato. Esso non potrà spaccarsi invece verso l'interno dove lo spazio gli viene sottratto da un altro subindividuo che cresce più velocemente. Il risultato è una tessitura del cristallo come quella di fig 1-5 (Self & Hill, 2003). Nel caso delle sferoidaliti la tessitura differente che si viene a creare rispetto alle sferuliti dipende quindi da differenti condizioni ambientali di crescita, cioè in pratica da una diversa alimentazione nelle varie parti del cristallo. Nel caso in cui l'alimentazione dovesse rifornire solo una zona del fronte della sferulite, si formerebbe, più che una sferoidalite, una sferulite incompleta che potremmo anche definire spicchio di sferulite. Le sferuliti incomplete possono essere immaginate come delle frazioni tridimensionale di sferuliti che vengono identificate proprio come **settori di sferuliti**. Queste tessiture assomigliano a fasci o mazzi di subindividui.



**Fig. 1-5.** Sferoidalite.



**Fig. 1-6.** Aggregato parallelo-colonnare generato per selezione geometrica di individui intatti su substrato piano (Kantor, 1997).

Allo *splitting* cristallino sono anche riconducibili i così detti **sferocristalli** nei quali le morfologie sferiche assunte sono una conseguenza di uno *splitting* talmente fitto da non essere individuato né ad occhio nudo né al microscopio. Se quindi in una sferulite normale possiamo ancora distinguere oltre alla morfologia sferica anche i subindividui che la compongono e che

quando visibili ne increspano la superficie, nei sferocristalli riusciamo a cogliere solamente una superficie sferica liscia perché i subindividui sono troppo piccoli.

In alcuni casi gli individui di secondo ordine del primo livello gerarchico evidenziano due o più aspetti tessiturali alquanto complessi nello stesso tempo e per questo vengono identificati come **individui complessi**. Un tipico esempio di individui complessi è rappresentato dai così detti cristalli dendritici o semplicemente **dendriti**. I dendriti sono dei cristalli arborescenti derivanti da una combinazione fra *splitting* e scheletrizzazione, quindi si tratta di cristalli contemporaneamente spaccati e scheletrici. La morfologia arborescente dei cristalli dendritici deriva dal fatto che da un lato l'effetto della scheletrizzazione favorisce l'allungamento preferenziale lungo alcune direzioni strutturali piuttosto che altre, mentre l'effetto dello *splitting* provoca continue variazioni di tali direzioni strutturali nello spazio e favorisce inoltre la biforcazione continua del cristallo.

## **1.7 AGGREGATI**

### **1.7.1 Meccanismi selettivi**

Abbiamo detto che in ontogenesi un deposito cristallino del secondo livello è un aggregato di individui nel quale la crescita di ciascun individuo è influenzata dalla presenza degli altri individui. Depositi cristallini come questi vengono appunto definiti **aggregati**. Gli individui di un aggregato in crescita competono per lo spazio di crescita. Tale competizione condurrà alla selezione di certi individui a vantaggio di altri, che sono originariamente favoriti sulla base di alcune regole selettive. La selezione può realizzarsi tramite vari meccanismi. Un cristallo potrebbe sopravvivere ad alcuni di questi meccanismi ma non agli altri. I cristalli superstiti saranno quindi la conseguenza della somma fra i diversi tipi di selezione.

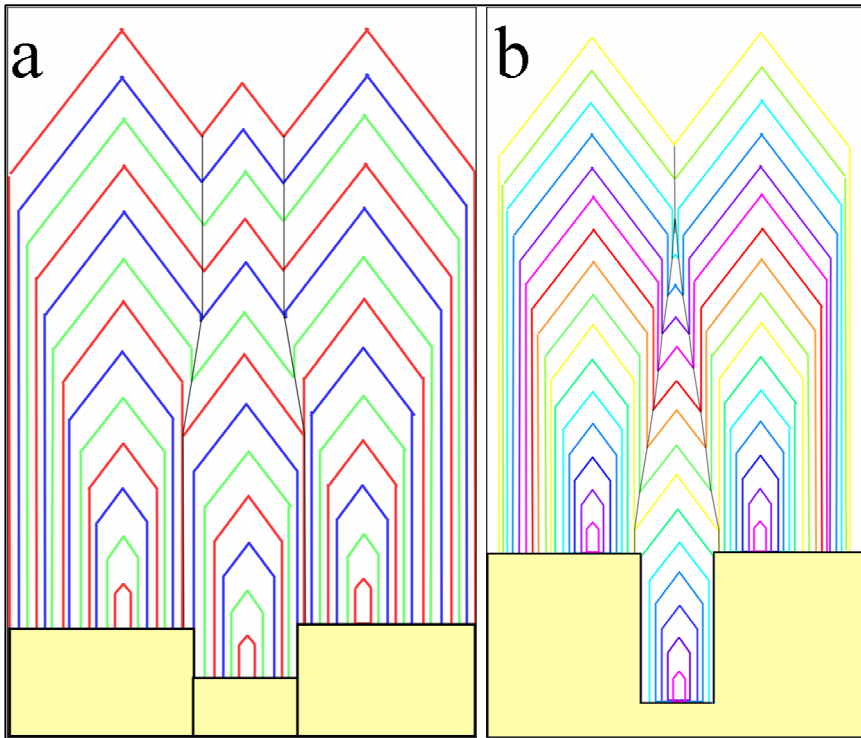
Consideriamo una serie di nuclei cristallini che abbiano avuto origine contemporaneamente su un substrato piano e che presentino orientazioni cristallografiche diverse e casuali nello spazio (fig. 1-6). Ovviamente la presenza degli altri cristalli fa sì che qualunque cristallo possa continuare a crescere senza incontrare ostacoli solo lungo la direzione perpendicolare al substrato, ossia verso lo spazio libero. I cristalli il cui vettore di più rapida crescita non è perpendicolare al substrato, possono continuare a crescere verso lo spazio libero solo attraverso un vettore di crescita più corto. Lungo la direzione di massimo sviluppo essi entreranno rapidamente in contatto con cristalli vicini e non potranno più avanzare. Al contrario, i cristalli aventi il vettore di crescita più lungo originariamente perpendicolare al substrato, avanzano verso lo spazio libero con la massima velocità. Per tale motivo essi si

stagliano più rapidamente dal fronte di crescita e attraverso la loro componente di crescita laterale invadono gradualmente lo spazio di crescita dei cristalli non perpendicolari. Questi ultimi, di conseguenza, ad un certo punto non potranno più crescere e vengono definitivamente “selezionati”. Un tale meccanismo selettivo è detto “selezione geometrica” perché alla base della selezione vi è la diversa orientazione geometrica dei nuclei originari.

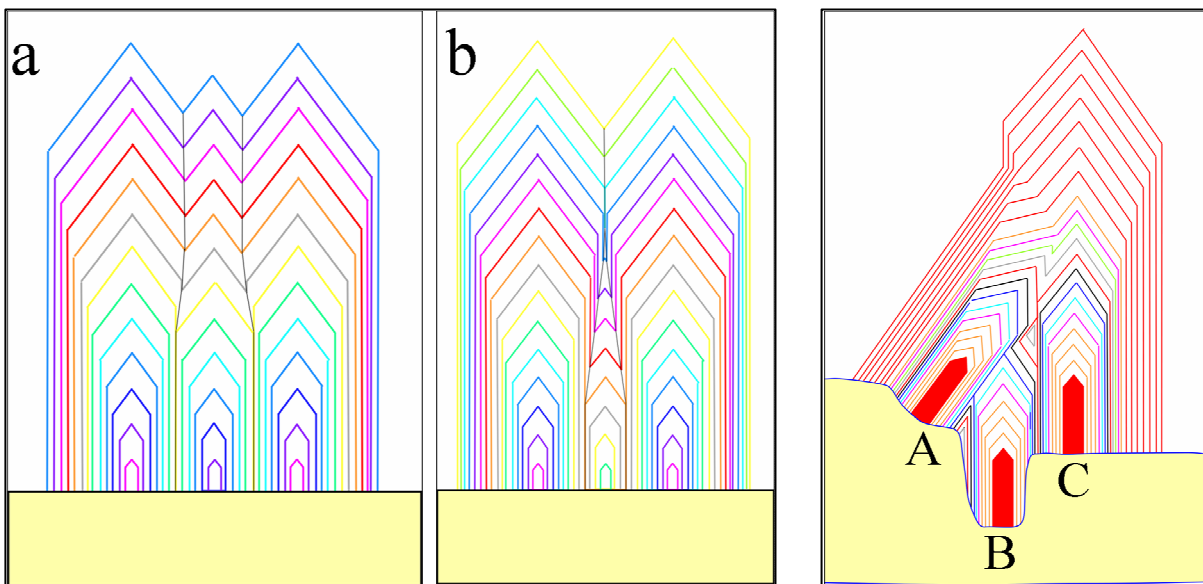
La selezione determina una graduale diminuzione del numero di individui cristallini in crescita nell’aggregato. Tale numero è alto nel primo stadio di crescita, quando l’aggregato è costituito ancora da individui cristallini variamente inclinati. Durante l’accrescimento però il numero di individui superstiti diminuisce rapidamente e tende ad un valore costante. Quando il numero di cristalli rimane costante, l’aggregato è ormai diventato parallelo-colonnare, perché costituito dai soli individui originariamente perpendicolari al substrato, i quali non possono essere selezionati.

La regola della selezione geometrica (regola geometrica) può essere generalizzata come segue: “I cristalli originariamente orientati con l’asse di massimo sviluppo verso lo spazio libero, risultano avvantaggiati rispetto a quelli aventi altre orientazioni.”

Consideriamo adesso il caso teorico in cui la selezione geometrica non possa avere luogo, vale a dire il caso in cui tutti i cristalli risultano perpendicolari al substrato. Inoltre, ammettiamo ancora una volta che i cristalli nucleino contemporaneamente. Diversamente dal caso precedente supponiamo però questa volta che il substrato non sia piano ma presenti una depressione. Se un cristallo ha avuto origine in questa zona depressa esso sarà svantaggiato. Infatti in ogni momento del suo sviluppo esso risulterà meno sporgente di quelli limitrofi. Ne consegue che questi ultimi invadono gradualmente lo spazio di crescita del cristallo meno sporgente e ne inducono un progressivo assottigliamento, come mostra la fig. 1-8a. In tale figura ad ogni profilo di diverso colore corrisponde un diverso tempo. Si nota che l’assottigliamento prosegue fin tanto che i cristalli più lunghi possono crescere parallelamente alle loro facce laterali, dopodiché si interrompe. L’entità dell’assottigliamento del cristallo più giovane è proporzionale alla profondità dell’irregolarità del substrato rapportata alla distanza fra i cristalli in competizione. In alcuni casi l’assottigliamento può perdurare abbastanza a lungo da portare alla definitiva selezione del cristallo svantaggiato (fig. 1-8b). In tal caso si parla di “selezione del substrato”, in quanto il meccanismo che ha indotto la cernita è dovuto all’originaria morfologia del substrato. La regola di tale meccanismo selettivo (regola del substrato) è la seguente: “A parità di altre condizioni un cristallo originariamente posizionato su un punto più depresso sarà svantaggiato rispetto ad un cristallo situato in un punto più prominente.”



**Fig. 1-8.** Assottigliamento dovuto alla diversa posizione nel substrato (a). Selezione del substrato subito da un cristallo in assenza di selezione geometrica (b).



**Fig. 1-9.** Assottigliamento dovuto al ritardo di nucleazione (a). Selezione primigenita in assenza di selezione geometrica e di selezione del substrato (b).

**Fig. 1-10.** Competizione fra la selezione geometrica e la selezione del substrato.

In modo del tutto analogo un cristallo che, a parità di altre condizioni, comincia a crescere con ritardo si trova nelle stesse condizioni di svantaggio gravanti su un cristallo che comincia a crescere da una depressione. Quando il cristallo ritardatario comincia a crescere, quelli limitrofi hanno già acquisito un vantaggio in termini di lunghezza e lo mantengono durante la crescita. Questo comporta un assottigliamento (fig. 1-9a) del cristallo penalizzato ed



eventualmente una sua definitiva selezione (fig. 1-9b). In tal caso, il meccanismo che induce la cernita è dovuto al tempo di nucleazione, per cui la selezione viene detta “selezione primogenita” (Self & Hill, 2003). La regola di tale meccanismo selettivo (regola primogenita) è la seguente: “A parità di altre condizioni i cristalli risultano tanto più svantaggiati quanto più tardi fanno la loro comparsa.”

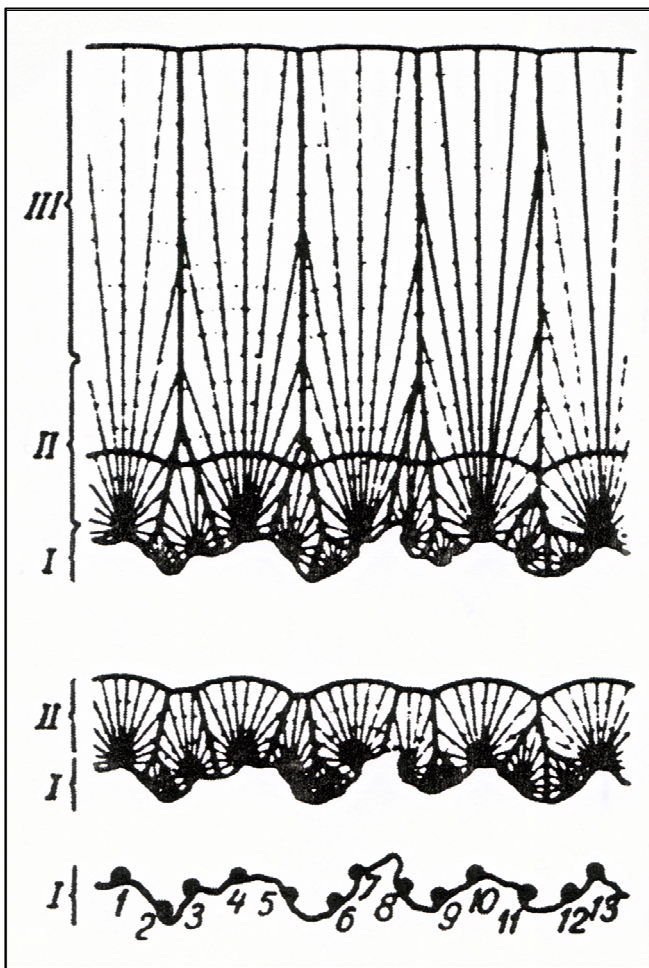
In alcuni casi un cristallo può essere favorito sulla base di una regola selettiva e sfavorito sulla base di un'altra. Ad esempio, un cristallo orientato verso lo spazio libero, ma adagiato su una depressione, è svantaggiato dalla regola del substrato benché avvantaggiato da quella geometrica. Viceversa per un cristallo inclinato ma posto su un rilievo. Se questi due cristalli dovessero arrivare a competere, potrebbe essere selezionato il primo oppure il secondo, a seconda di quale fra i due arriva per primo all'intersezione. A volte, quindi, si osserva una competizione fra gli stessi meccanismi selettivi per favorire o sfavorire i cristalli in competizione. Sarà la combinazione dei due meccanismi a stabilire se un cristallo verrà selezionato o meno. In fig 1-10 i cristalli B e C sono favoriti dalla regola geometrica rispetto al cristallo A che però è favorito dalla regola del substrato. La combinazione delle due regole ha fatto prevalere la selezione del substrato nella competizione tra A e B ma ha fatto prevalere la selezione geometrica nella competizione fra A e C.

### **1.7.2 Cristalli a crescita isotropa**

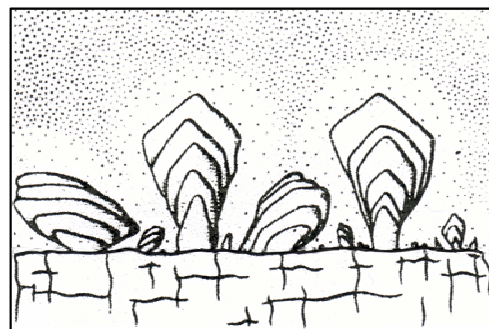
Esiste un caso, non raro in natura, in cui la selezione geometrica tra gli individui cristallini non si verifica. Ciò avviene quando la velocità di crescita di un cristallo è una proprietà isotropa.

Si consideri ad esempio il caso in cui i cristalli siano delle sferuliti. Le sferuliti sono degli individui cristallini che possono crescere con la stessa velocità in ogni direzione dello spazio, essendo scomposte in una miriade di subindividui attraverso il fenomeno dello *splitting*. Nel caso delle sferuliti quindi, esiste approssimativamente un subindividuo per ogni direzione di crescita il quale può continuare ad allungarsi in quella direzione secondo il vettore maggiore. In questo caso viene a mancare l'anisotropia delle velocità di crescita del cristallo nelle diverse direzioni, la quale è una condizione necessaria affinché la selezione geometrica possa avere luogo. Osservando la fig.1-11, (Grigor'ev, 1961), dove si suppone una contemporanea nucleazione dei cristalli sul substrato (inesistenza della selezione primogenita), si nota che effettivamente, la selezione definitiva degli individui cristallini corrisponde alla sola selezione del substrato. I cristalli che risultano sopravvissuti sono infatti tutti quelli che originariamente erano posizionati nelle protrusioni, data l'assenza della selezione geometrica. Da rimarcare

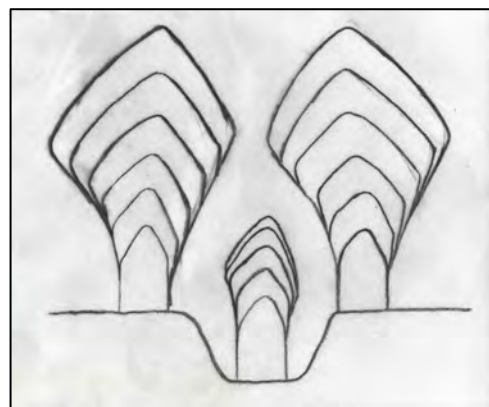
inoltre il fatto che nessuno degli individui posizionati nelle depressioni subisce questa volta un semplice assottigliamento ma sempre e solo selezione. Questo è dovuto alla specificità degli individui sferulitici, i quali crescono lateralmente con la stessa velocità con cui crescono verso lo spazio libero. Non c'è quindi nessuna possibilità per gli individui sferulitici originariamente svantaggiati dal substrato di recuperare lo svantaggio iniziale e bloccare l'assottigliamento indotto dalla presenza delle sferuliti meglio posizionate. Condizione necessaria e non sufficiente affinché l'assottigliamento venga bloccato è che il cristallo in ritardo cresca verso lo spazio libero più velocemente di quanto l'individuo limitrofo cresce verso di esso. Cosa non possibile nel caso di individui sferulitici. Possiamo quindi dire che nel caso di sferuliti, o più in generale di cristalli a crescita isotropa, non solo la selezione geometrica non è presente ma la selezione del substrato e quella primogenita hanno un peso molto maggiore rispetto al caso di cristalli a crescita anisotropa.



**Fig. 1-11.** Tre stadi di sviluppo di un aggregato di individui sferulitici in competizione (Da Grigor'ev, 1961)



**Fig. 1-12.** Selezione geometrica per competizione indiretta (Da Slyotov, 1985).



**Fig. 1-13.** Selezione del substrato per competizione indiretta.

Se in tale rappresentazione consideriamo quali unità cristalline in competizione non gli individui ma i subindividui, la selezione geometrica riappare, perché i subindividui che non subiscono più *splitting* sono delle unità cristalline anisotrope. Si osserva allora che fra i subindividui avvantaggiati dalla selezione del substrato, solamente quelli avvantaggiati anche dalla selezione geometrica continueranno a crescere, mentre verranno selezionati quelli che, pur partendo da una protrusione, risultano originariamente non allineati verso lo spazio libero. D'altro canto, tutti i subindividui svantaggiati dalla selezione del substrato, inclusi quelli avvantaggiati dalla selezione geometrica, non supereranno la selezione definitiva, quella complessiva. Questo esempio evidenzia bene il fatto che un'unità cristallina per poter superare la selezione definitiva deve superare tutti i meccanismi selettivi.

### **1.7.3 Competizione diretta e competizione indiretta**

Come abbiamo visto, fattori quali l'orientazione dei cristalli, la posizione di questi nel substrato ed il loro tempo di nucleazione stabiliscono a monte quali cristalli saranno selezionati. Tuttavia la cernita vera e propria si verifica di fatto attraverso una mutua interazione fra cristalli, nel senso che fino a quando i cristalli non interagiscono vicendevolmente, non c'è selezione.

Si definisce competizione "diretta" la competizione che consiste esclusivamente in un'interazione per contatto fra i cristalli.

Per il momento abbiamo considerato solo esempi di selezione a competizione diretta. Nella fig. 1-6, ad esempio, è mostrato un tipico caso di selezione geometrica a competizione diretta; si nota che i cristalli destinati ad essere selezionati si arrestano solo quando ne toccano altri, trovando solo in questo modo un impedimento all'ulteriore sviluppo. Inoltre, fino a quel momento essi possono crescere alla stessa velocità lungo il vettore di più rapida crescita.

Slyotov (1985) ha evidenziato che non sempre l'interazione tra cristalli avviene necessariamente per contatto. La competizione può infatti aver luogo tramite il mezzo e può cominciare prima che i cristalli si tocchino. La competizione in tal caso si definisce "indiretta".

Si osservi a tale proposito la fig. 1-12 che illustra degli esempi di selezione geometrica per competizione indiretta. Si parla di selezione geometrica perché i cristalli presentano originariamente diverse orientazioni su un substrato piano e, come nel caso della fig 1-6, è la regola geometrica a stabilire quali cristalli saranno selezionati. I cristalli selezionati sono pertanto gli stessi che verrebbero selezionati se la competizione fosse diretta. La differenza sta nel fatto che i cristalli originariamente mal orientati rallentano progressivamente la loro

crescita mentre si avvicinano ai fianchi di quelli meglio orientati e ad un certo punto si bloccano senza necessariamente venire a contatto con questi. La competizione indiretta risulta quindi mediata dal mezzo tra i due individui.

In maniera del tutto analoga si potrebbe definire la selezione del substrato per competizione indiretta come una seconda variante della selezione del substrato (fig. 1-13).

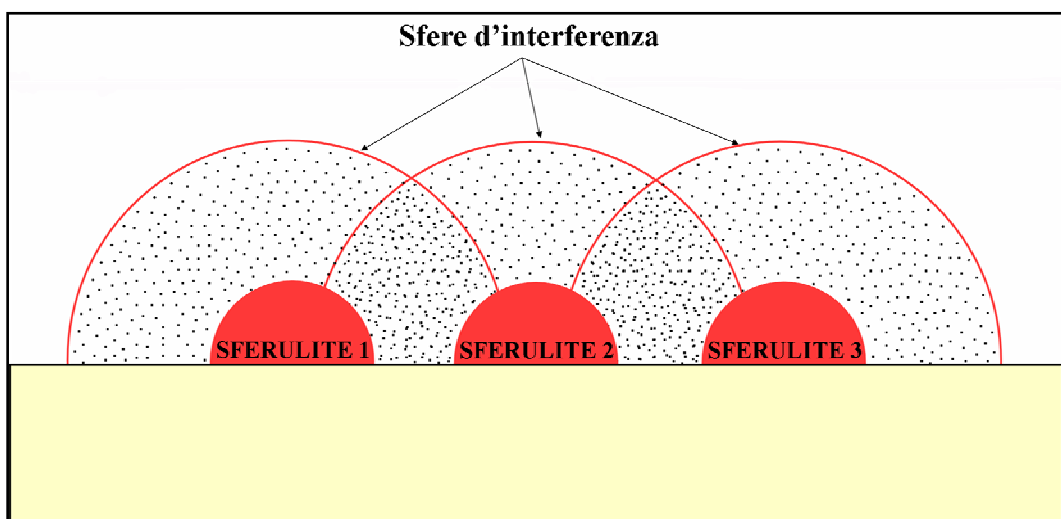
Nella maggior parte dei casi reali, dove la selezione è una somma della selezione geometrica, primogenita e del substrato, si parlerà semplicemente di selezione (intesa come complessiva), distinguendo fra competizione diretta o indiretta. Facciamo notare che il fatto che la competizione tra cristalli possa o meno avere luogo in modo indiretto, dipende solo dall'ambiente. Per cui, in un certo ambiente, tre diversi tipi di selezione avvengono o tutti per competizione diretta oppure tutti per competizione indiretta. Non è ammesso, ad esempio, il caso in cui la selezione geometrica sia ottenuta per competizione diretta mentre la selezione del substrato per competizione indiretta, o viceversa. Si può allora sempre parlare inequivocabilmente di selezione (complessiva) avvenuta o per competizione diretta o per competizione indiretta.

#### **1.7.4 Possibile funzionamento della competizione indiretta**

Per comprendere come possa manifestarsi una competizione indiretta fra gli individui cristallini, consideriamo innanzitutto le cause più comuni della crescita di un cristallo in ambiente di grotta.

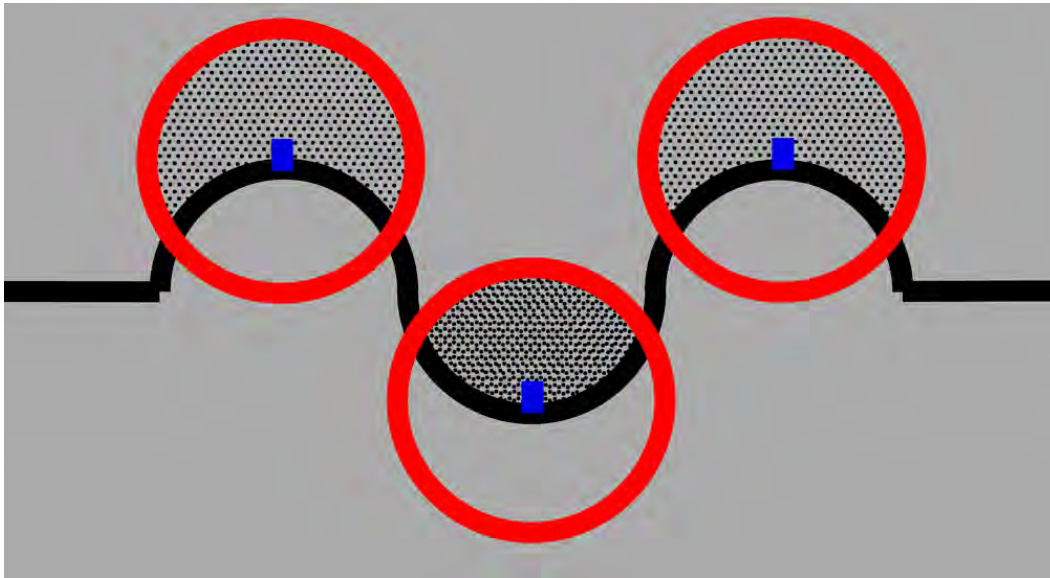
Il carbonato di calcio, principale costituente degli speleotemi, precipita da soluzioni acquose a contatto con un substrato o comunque con la superficie di un aggregato cristallino. I meccanismi che generalmente innescano la precipitazione di carbonato di calcio sono la diffusione di  $\text{CO}_2$  dall'acqua all'aria, oppure la perdita di solvente (sotto forma di vapore acqueo) per evaporazione. Alcuni autori (Shcherban et al., 1961; Stepanov, 1971) associano la selezione indiretta alla presenza di un film d'acqua capillare che copre la superficie dei cristalli in crescita. Slyotov (1985) fa notare che quando due cristalli si avvicinano, le molecole di  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$  perse dal film capillare di uno dei due cristalli vanno a finire sul film capillare dell'altro cristallo. Ne consegue una reciproca inibizione della crescita fra i due cristalli, dovuta ad una diminuzione delle perdite effettive di  $\text{CO}_2$  e/o  $\text{H}_2\text{O}$  dalla superficie delle loro soluzioni acquose. Tale inibizione si verifica quindi attraverso l'aria e risulta tanto maggiore quanto più i cristalli si avvicinano. Potremmo riformulare questa ipotesi di Slyotov in un modo alternativo. Man mano che due individui si avvicinano e lo spazio tra di loro si riduce si produce un locale incremento della pressione parziale di  $\text{CO}_2$  e/o  $\text{H}_2\text{O}$  nell'aria

occupante questo spazio, il che ostacola ulteriori perdite di  $\text{CO}_2$  e/o  $\text{H}_2\text{O}$  e quindi l'ulteriore sviluppo delle due parti dei cristalli fronteggianti. Ad esempio, consideriamo la fig 1-14 dove sono rappresentati 3 cristalli sferulitici affiancati. Dalla superficie di ciascuno, che immaginiamo costituita da un sottile film di soluzione, ammettiamo ci siano delle perdite di  $\text{CO}_2$ , la quale diffonde nell'aria. Supponiamo che la  $\text{CO}_2$  persa in un dato tempo sia contenuta all'interno delle sfere rappresentate in sezione. Si osserva come in alcune zone le sfere si sovrappongono determinando un incremento della pressione parziale di  $\text{CO}_2$ . Ciò schematizza il fatto che gli ambienti più avversi all'ulteriore perdita di  $\text{CO}_2$  sono localizzati nelle zone in cui i cristalli si fronteggiano. Al contrario, secondo questa schematizzazione, la parte di ogni cristallo rivolta verso lo spazio libero dovrebbe essere caratterizzata da subambienti più favorevoli alla crescita dello stesso. Questo può spiegare la selezione geometrica per competizione indiretta della fig. 1-12. Tuttavia la presenza di cristalli limitrofi non è l'unico fattore capace di rallentare la crescita di un cristallo rispetto ad un altro. In fig. 1-15 si suppone che uno stesso numero di molecole di  $\text{CO}_2$  vengano perse dal film del cristallo in uno stesso intervallo di tempo. Si presume inoltre che in quel intervallo di tempo nessuna molecola possa percorrere per diffusione una distanza maggiore al raggio della circonferenza rappresentata. Si noti che a seguito della morfologia del substrato lo spazio a disposizione delle molecole è maggiore sulla sporgenza che sulla concavità. Quindi la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  e/o  $\text{H}_2\text{O}$  sarà più elevata presso la concavità che presso la convessità.



**Fig. 1-14.** Subambienti a diversa  $p\text{CO}_2$  in funzione della morfologia del fronte di crescita.

A parità di altre condizioni quindi, un cristallo dovrebbe crescere più velocemente sopra una sporgenza del substrato che sopra un avvallamento. L'effetto di fig. 1-15 non dipende dalla presenza o vicinanza di altri cristalli ma solo dalla forma del substrato. Quanto sopra detto può spiegare la selezione indiretta del substrato di fig. 1-13.

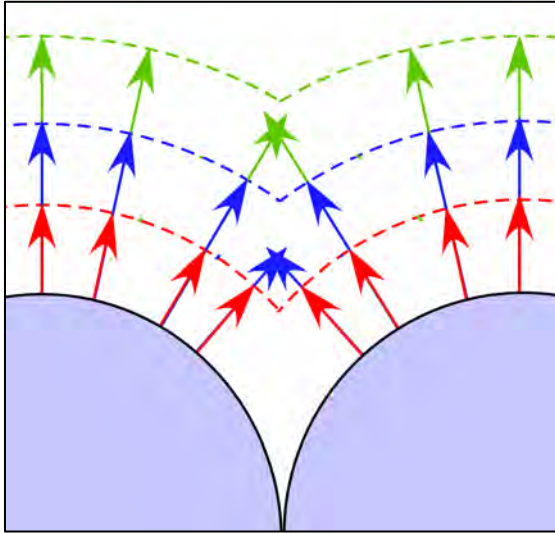


**Fig. 1-15.** Subambienti a diversa  $p\text{CO}_2$  in funzione della morfologia del substrato.

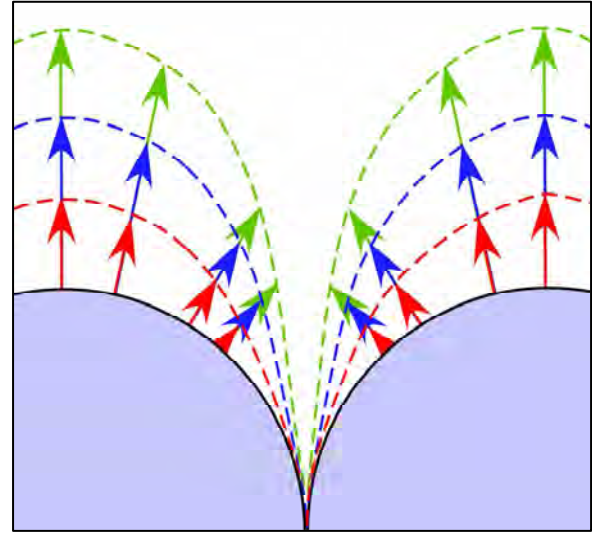
Le sfere d'interferenza rappresentate nelle figure precedenti vengono interpretate come sfere d'interferenza per la rimozione di massa (ad esempio il solvente), tuttavia esse possono essere intese anche in modo inverso, vale a dire come sfere d'interferenza per l'alimentazione del substrato dal mezzo. Slyotov (1985) parlando di sfere d'interferenza lascia intendere che esse possono essere intese in entrambi i modi. Questo significa che la morfologia di aggregati di questo tipo non è in contrasto con la possibilità che essi possano svilupparsi per alimentazione direttamente dal mezzo. In effetti, aggregati simili sono presenti in ambiente subacqueo, dove la loro genesi può essere spiegata solo per diffusione del nutriente dal mezzo. La genesi in ambiente subaereo d'altro canto può essere compatibile con alimentazione dall'aria, ad esempio tramite condensazione o deposito di aerosol.

Nella selezione per competizione indiretta lo strumento che rispetto alla competizione diretta si sostituisce al contatto per realizzare la selezione è la minore velocità di crescita dei cristalli peggio posizionati. Tale selezione avverrà comunque sempre secondo le solite regole valide anche per la competizione diretta (regola geometrica, primogenita e del substrato).

Un altro aspetto da sottolineare è che quando la competizione si verifica per contatto, essa sopraggiunge per ciascun cristallo il più tardi possibile, giustappunto quando avviene il contatto. Se invece la competizione è indiretta, comincia da subito e procede gradualmente attraverso un progressivo diminuire della velocità di crescita dei cristalli sfavoriti.



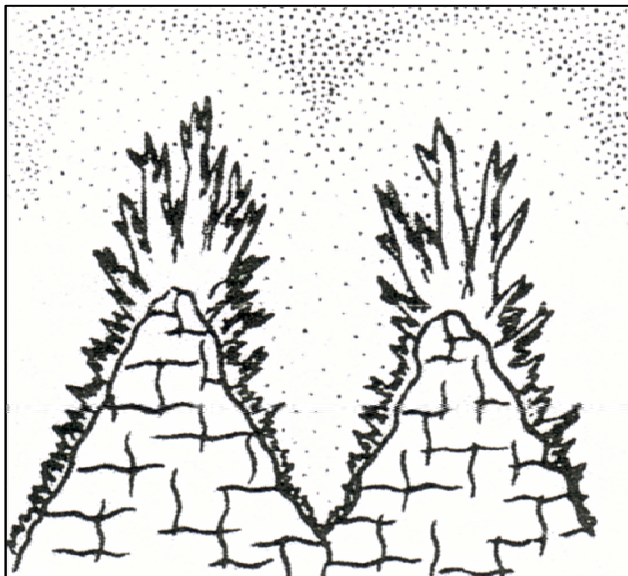
**Fig. 1-16.** Competizione diretta.



**Fig. 1-17.** Competizione indiretta.

Tale differenza è importante perché significa che i cristalli superstiti in un aggregato avranno lunghezza costante in caso di competizione diretta e lunghezza variabile in caso contrario. Nella fig. 1-16 le frecce indicano vettori di altrettanti cristalli crescenti sopra un substrato ondulato (non piano) in un ambiente favorevole alla competizione diretta. Le linee tratteggiate rappresentano invece il profilo del fronte di crescita dell'aggregato in tempi diversi dello sviluppo di questo. Si osserva come i cristalli aventi una posizione di svantaggio vengano selezionati per primi ma fino a quando tali cristalli non vengono selezionati mantengono la stessa lunghezza degli altri. In fig. 1-17 è considerato un caso analogo con l'unica differenza che l'ambiente è favorevole ad una competizione indiretta. In tal caso in un qualunque stadio di crescita dell'aggregato, i cristalli che presentano posizioni di crescente svantaggio hanno lunghezze man mano decrescenti. Segue la seguente regola: "In un aggregato a competizione diretta i cristalli superstiti hanno lunghezza costante indipendentemente dalla morfologia del substrato; in un aggregato a competizione indiretta invece, i cristalli superstiti hanno lunghezze diverse in funzione della morfologia del substrato." Ne consegue un'ulteriore regola: "In caso di selezione indiretta lo spessore dell'aggregato è maggiore nelle convessità del substrato; in caso di competizione diretta lo spessore è maggiore nelle concavità. Caso

tipico di selezione a competizione indiretta su un substrato irregolare è infatti quello della fig. 1-18 di Slyotov (1985). Si nota inoltre che nel caso di competizione diretta, a seguito di quanto detto, le originarie irregolarità del substrato vengono attenuate dal fronte di crescita dell'aggregato. Nel caso di competizione indiretta, al contrario, eventuali irregolarità del substrato vengono accentuate sempre più dal fronte di crescita, determinando la comparsa di depositi a morfologia molto diversa.



**Fig. 1-18.** Esempio di aggregato ramificato (cristallite) derivante da selezione geometrica per competizione indiretta (da Slyotov, 1985).

### 1.7.5 Diverse tipologie di aggregati

Un aggregato che si forma in seguito alla competizione diretta fra gli individui cristallini, risulterà privo di vuoti interni e crescerà con spessore approssimativamente costante lungo il substrato. Un tale aggregato, che presenta aspetto massivo ed una superficie del fronte di crescita a morfologia abbastanza regolare, viene definito *aggregato massivo*.

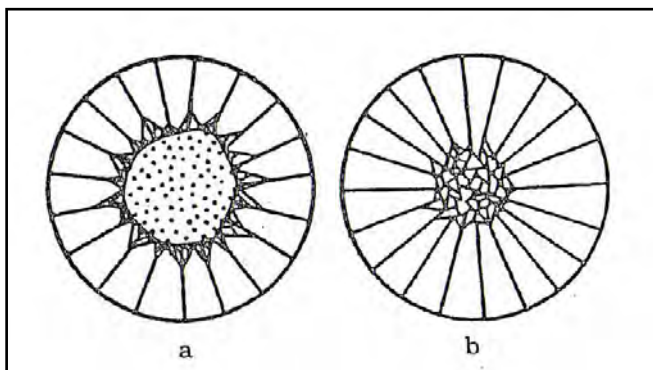
Al contrario, un aggregato che ha origine per competizione indiretta degli individui, presenta spazi vuoti tra cristalli in competizione o fra gruppi di cristalli e tende a crescere con spessori maggiori nelle sporgenze del substrato. L'accentuazione delle originarie irregolarità del substrato comporta in questo caso la comparsa di una morfologia ramificata. Un tale aggregato viene pertanto definito *aggregato ramificato*.

Tipici aggregati massivi sono ad esempio gli aggregati parallelo colonnari (fig. 1-6) (Grigor'ev, 1961; Kantor, 1997), noti in occidente anche come aggregati con *fabric* parallelo-colonnare o "a palizzata" (Folk, 1965; Kendall & Broughton, 1978). Gli aggregati *parallelo-*

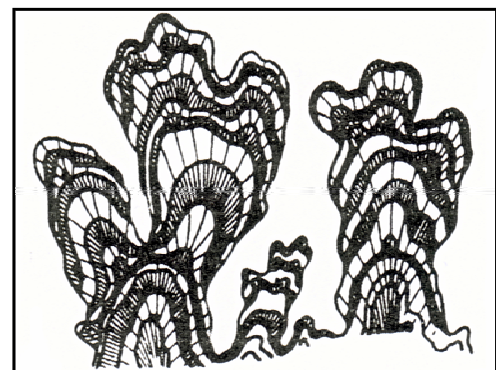


*colonnari* sono costituiti da individui del primo ordine (senza *splitting*), allungati secondo il loro asse di maggiore sviluppo, parallelamente gli uni rispetto agli altri e perpendicolarmente ad un substrato abbastanza regolare. Essi, come abbiamo visto, sono fondamentalmente il risultato di una selezione geometrica. Particolari varietà di aggregati parallelo-colonnari sono gli aggregati *fibrosi*, in cui la lunghezza di ciascun individuo risulta più di 6 volte maggiore rispetto alla larghezza (Onac in Hill & Forti, 1997). Altra tipologia di aggregato massivo è l'aggregato *sferulitico* (fig. 1-19; Grigor'ev, 1961) derivante sempre da selezione geometrica ma nel quale il substrato presenta un andamento di insieme curvo, fino a sferico. Ragion per cui in tal caso, i confini tra gli individui non presentano più una disposizione circa parallela, ma divergono l'un l'altro lungo la direzione di crescita, proprio come i subindividui di una sferulite. Come aggregati sferulitici vengono identificati ad esempio quelli di un deposito pisolitico, il quale cresce a partire da un granello mobile, oppure i rivestimenti esterni delle stalattiti. Un altro aggregato massivo particolarmente frequente derivante da competizione diretta è quello che è stato rappresentato in fig. 1-11, nel quale però gli individui sono sferulitici. Un tale aggregato, come abbiamo visto, è la conseguenza della sola selezione del substrato e/o primogenita, venendo a mancare l'anisotropia di crescita dei cristalli in competizione. Esso viene anche identificato come aggregato *fibroso-radiale* (Self & Hill, 2003).

Tipici aggregati ramificati sono invece le coralliti e le cristallittiti. Per **coralliti** (Shcherban et al., 1961; Stepanov, 1971) s'intendono degli aggregati i cui individui competono indirettamente e allo stesso tempo sono "splittati" al punto tale da conferire al cristallo un fronte di crescita circolare. Gli individui "splittati" in tal caso sono delle sferoidaliti, come conseguenza di una minore velocità di crescita dei subindividui esterni rispetto a quelli interni. Ciò è in accordo con quanto detto a proposito della diversa velocità di crescita delle varie parti di un individuo in competizione indiretta.



**Fig. 1- 19.** Esempi di aggregati sferulitici (da Grigor'ev, 1961).



**Fig. 1-20.** Coralliti massivi (da Slyotov, 1985).

Per **cristallittiti** (Shcherban et al., 1961; Stepanov, 1971) s'intendono invece aggregati i cui individui derivano da una competizione indiretta ma che non presentano un fronte di crescita circolare. Nelle cristallittiti infatti lo *splitting* può anche essere presente ma non al punto da conferire una morfologia circolare al fronte di crescita. Spesso nelle cristallittiti lo *splitting* dei cristalli si limita a favorire la genesi di dendriti.

Dall'osservazione di alcuni speleotemi risulta che gli individui di alcuni aggregati da un certo punto di vista competono in maniera diretta ma da un altro punto di vista competono in maniera indiretta (fig. 1-20). Si nota che fra cristalli molto vicini la competizione è avvenuta per contatto, mentre i cristalli più distanziati sembrano competere indirettamente. Un aggregato come questo, quindi, appare come un aggregato massivo se osservato a piccola scala e come aggregato ramificato se osservato a scala maggiore. Tuttavia, essendo la morfologia risultante ancora una volta ramificata, includeremo tali aggregati fra gli aggregati ramificati e per l'analogia morfologica con le coralliti propriamente dette, li definiremo **coralliti massive**. La rappresentazione di coralliti massive è data in fig. 1-20. Una possibile spiegazione del fatto che nelle coralliti massive si osserva competizione diretta tra cristalli vicini e simultaneamente competizione indiretta tra cristalli più distanziati può essere la seguente. Gli individui vicini potrebbero competere in un subambiente abbastanza omogeneo di un'area relativamente piccola della superficie del substrato. Le caratteristiche della soluzione però possono cambiare gradualmente nel passare da un subambiente all'altro lungo la superficie dell'aggregato, facendo sì che due individui più distanti competano in un ambiente eterogeneo a scala maggiore. Nel caso di competizione indiretta tra due singoli cristalli invece (come nelle cristallittiti), l'eterogeneità tra i diversi subambienti sarebbe presente addirittura lungo la superficie del medesimo cristallo.

Un altro genere di aggregati, particolarmente interessanti ma atipici, sono i così detti **aggregati interattivi** (Maltsev, 1996). Tali aggregati hanno una particolare caratteristica: concorrono in maniera determinante alla costruzione di se stessi. Se immaginassimo di poter riprodurre due ambienti assolutamente identici per generare due aggregati identici, l'operazione potrebbe riuscire abbastanza bene per qualunque tipo di aggregato tranne che per un aggregato interattivo. Gli aggregati interattivi sono infatti influenzati dalle condizioni ambientali in cui si formano ma non subiscono passivamente tali condizioni ambientali, essi presentano un'individualità morfologica (Stepanov, 1997). Prova ne sia il fatto che in spazi molto limitati, cioè sotto condizioni ambientali pressoché identiche, si possono trovare numerosi aggregati interattivi, aventi ciascuno forme ed andamenti completamente diversi. Tipico esempio di aggregati interattivi sono concrezioni eccentriche (*helictites*) (Hill & Forti,

1997). Con eccentriche s'intendono speleotemi a forma di ramoscello, con sezione trasversale pressappoco circolare, raramente più spesse di 1 cm e generalmente con spessori inferiori a quelli di una stalattite tubolare, fino a spessori minimi paragonabili a fili o addirittura a capelli. Salvo casi eccezionali raggiungono al massimo lunghezze di alcune decine di cm. Possono formarsi su soffitti, su pareti e più raramente su pavimenti, ma sono anche comuni sulla superficie di altri speleotemi, in particolar modo di stalattiti tubolari e croste. Si sviluppano a partire dal substrato a cui sono radicate orientandosi rispetto a questo in maniera variabile attorno alla perpendicolare. Tuttavia molto raramente mantengono direzione di crescita costante ed in genere cambiano orientazione nello spazio in maniera ora brusca ora graduale, descrivendo curve più o meno accentuate e spesso dei giri completi, circonferenze, spirali e così via. Inoltre, spesso le eccentriche si biforcano in più rami ed i nuovi rami possono a loro volta ramificarsi in altri, ma anche riconfluire in un unico ramo a seconda della loro direzione di sviluppo. Ogni eccentrica presenta un canalicolo di alimentazione interno lungo il quale la soluzione acquosa può raggiungere ed alimentare l'apice. Una volta che la soluzione raggiunge l'apice, viene smaltita per evaporazione, non prima di aver depositato carbonato di calcio e favorito l'allungamento dell'eccentrica. Le variazioni in direzione, a parità di condizioni ambientali, non possono quindi che essere attribuite alle specifiche modifiche che vengono indotte dalla crescita stessa dell'eccentrica presso l'orifizio da cui fuoriesce la soluzione alimentante.

.

### **1.7.6 Sequenze**

Prendendo spunto dal concetto di insieme paragenetico introdotto da Stepanov (1997), definiamo *sequenza* una successione di uno o più aggregati generatisi in tempi diversi e dalla cui sovrapposizione deriva una determinata morfologia del deposito finale. Il concetto di sequenza corrisponde in molti casi al concetto stesso di speleotema nel senso proprio del termine, ovvero inteso come entità morfologica.

Da una sequenza di uno o più aggregati massivi per esempio, hanno spesso origine speleotemi molto comuni, quali stalattiti, stalagmiti, colate etc. Identificheremo nel seguito come *speleotema massivo* uno speleotema costituito da una sequenza di aggregati massivi. Non è raro il caso in cui uno speleotema massivo sia costituito da un solo aggregato massivo ma nella maggior parte dei casi ciò non avviene. Tant'è che lungo sezioni di speleotemi, si osservano interruzioni della crescita dei cristalli di un aggregato, seguite da nuova nucleazione e crescita di altri cristalli. In tal caso quindi si deve parlare di una successione di

diversi aggregati. A volte si osserva una sequenza di aggregati costituiti dalla stessa fase mineralogica, in altri casi le sequenze risultano invece polifasiche.

Definiamo *speleotema ramificato* uno speleotema costituito da una sequenza di aggregati ramificati, ma potremmo includere fra gli speleotemi ramificati anche gli aggregati interattivi. A volte le sequenze evidenziano alternanze più complesse perché sono costituite sia da aggregati massivi che da aggregati ramificati. Naturalmente una sequenza a prevalenza di aggregati massivi potrà avere una maggiore o minore componente ramificata, e una sequenza a prevalente componente ramificata potrà avere una maggiore o minore componente massiva. Si potrebbero definire una serie di termini di passaggio per queste sequenze miste tra una sequenza massiva pura ed una sequenza ramificata pura, in funzione dello spessore complessivo degli aggregati massivi e ramificati che ne fanno parte. Naturalmente però, l'aspetto superficiale di questi speleotemi sarà maggiormente influenzato dal tipo di aggregato superficiale e sarebbe quindi più corretto parlare di una sovrapposizione di differenti speleotemi, ovvero di sequenze omogenee. Il tutto è ulteriormente complicato dal fatto che in alcuni casi un aggregato non può essere definito né massivo né ramificato ma viene definito aggregato ibrido (Maltsev, 1997). In questo caso l'aggregato sarebbe stato generato in condizioni ambientali intermedie tra quelle che presiedono alla genesi di un aggregato massivo e di un aggregato ramificato. Maltsev (1997) identifica una serie di aggregati ibridi attribuendo loro nomi suggeriti da Stepanov, quali corlattiti, corlagmiti, etc.. Questi vanno pertanto distinti dalle sequenze, che rappresentano semplicemente delle sovrapposizioni di aggregati non ibridi.

Fra gli speleotemi massivi possono essere annoverate un gran numero di tipologie di speleotemi, note anche come concrezioni (Forti & Perna, 1983), le quali hanno solitamente origine per precipitazione da acque mobili per gravità. Speleotemi come colate, stalagmiti o stalattiti (Hill & Forti, 1997) costituiscono ad esempio dei tipici aggregati massivi o delle sequenze di aggregati massivi. Tali depositi infatti non crescono nelle sporgenze del substrato con maggiore velocità rispetto a quanto facciano nelle depressioni, che anzi spesso tendono a colmare rapidamente.

Fra gli speleotemi ramificati una tipologia fra le più comuni che possono essere rinvenute in grotta sono le così dette concrezioni coralloidi. Con questo termine vengono normalmente intese una serie di forme estremamente variegata che possono essere subsferiche, nodulari, a pop corn, fino ad arborescenti. I coralloidi insomma hanno una superficie di insieme ad aspetto ramificato. Nella maggior parte delle concrezioni coralloidi, la forma ramificata sembra essere dovuta proprio al fatto che essi costituiscono delle sequenze di aggregati

ramificati (come si evince dall'osservazione di sezioni). Non a caso i coralloidi crescono molto più rapidamente a partire da alcuni punti appena più sporgenti del substrato, accentuando sempre più le originarie irregolarità lungo il fronte di crescita e dando così origine alle note forme ramificate (Dawkins, 1874). Esistono sia coralloidi subacquei che coralloidi subaerei. I coralloidi subacquei risultano generalmente associati ad altri speleotemi tipicamente subacquei, il che li rende generalmente abbastanza riconoscibili. Svariate ipotesi sono state avanzate per spiegare la genesi dei coralloidi ed è possibile che tutte possano essere valide, data la varietà di forme. Tuttavia, permangono ancora dei forti dubbi anche circa le forme più comuni. In particolare la controversia maggiore riguarda la possibilità o meno che i coralloidi subaerei possano formarsi attraverso il deposito di aerosol o *hydroaerosol* oppure per precipitazione da acque di condensazione. Alcuni autori (Dublyansky & Pachenko, 1997) danno quasi per certa la genesi tramite il coinvolgimento di aerosol o *hydroaerosol*. Altri (Maltsev, 1996) la negano, sostenendo un'idea più consolidata secondo cui la genesi dei coralloidi è da attribuire all'evaporazione di un sottile film capillare di soluzione acquosa (Shcherban et al., 1961; Stepanov, 1971). Tale film potrebbe comunque avere una diversa origine a seconda dei casi: per trasudamento lento attraverso un substrato poroso, per effetto splash dovuto a stillicidio, per movimento lento dell'acqua, sia per gravità che per capillarità, o anche per sola condensazione (Hill & Forti, 1997).

Lo stesso Slyotov (1985) lascia chiaramente intendere che le cristallinità crescerebbero in maniera analoga sia ammettendo il caso di una perdita differenziale di solvente o di CO<sub>2</sub> da un film capillare, sia nell'eventualità di un'alimentazione per diffusione o per deposito di aerosol. Slyotov, inoltre, aveva già messo in evidenza l'esistenza di una tessitura gravitazionale dei coralloidi, la quale emerge solo osservando tali depositi a grande scala. È ormai alquanto evidente in molte cavità il fatto che i coralloidi tendono a formarsi nelle zone più depresse di un certo ambiente in cui sono presenti ed il loro spessore aumenta chiaramente dall'alto verso il basso. Recentemente Dublyansky (1997) ha usato la stessa osservazione come uno degli argomenti maggiormente a favore di un'alimentazione aerea (aerosol) per descrivere la genesi dei coralloidi.

La maggior parte dei coralloidi possono essere definiti sequenze di coralliti massive (fig. 1-20) Raramente infatti i coralloidi sono delle vere e proprie coralliti cristalline.

Oltre alle concrezioni coralloidi, possono essere annoverate tra gli speleotemi ramificati anche le così dette "cristallizzazioni" (Forti & Perna, 1983), ovvero essenzialmente *pool spar* e *frostworks*. In questo caso si tratta di speleotemi costituiti da aggregati singoli (precisamente cristallinità) più che di sequenze di diversi aggregati. Il *pool spar* è infatti costituito

prevalentemente da grossi cristalli di calcite ed i *frostworks* da evidenti aghi di aragonite. il *pool spar* precipita in ambiente subacqueo come i coralloidi subacquei, i *frostworks* invece sembrano formarsi, similmente ai coralloidi subaerei, in ambiente subaereo di film capillare. Anche per *frostworks* e *pool spar* tuttavia, la genesi non è data per certa. In particolare, non è chiara la differenza ambientale che controlla la comparsa di coralloidi subacquei e *pool spar* in ambiente subacqueo, né la differenza ambientale che presiede alla genesi di *frostworks* e coralloidi subaerei in ambiente di film capillare.

## **1.8 OBIETTIVI CIRCA LA MORFOLOGIA**

Per quanto attiene la parte relativa alla morfologia, lo scopo di questo studio è principalmente quello di mettere in evidenza le differenze ambientali che presiedono alla genesi di diverse tipologie morfologiche di speleotemi. Si intende perseguire questo scopo seguendo l'impostazione dell'ontogenesi, ovvero ragionando in termini di aggregati.

Sulla base di quanto sopra detto gli obiettivi che questo studio si propone di raggiungere per quanto riguarda la morfologia degli speleotemi sono i seguenti:

- 1) Contribuire ad evidenziare la discriminante genetica tra aggregati massivi ed aggregati ramificati e tra varie tipologie di aggregati ramificati, sia in ambiente subaereo (coralloidi subaerei e *frostworks*) che in ambiente subacqueo (coralloidi subacquei e *pool spar*).
- 2) Verificare l'applicabilità, a tale scopo, di un metodo di studio dell'ontogenesi degli speleotemi, basato sull'analisi delle relazioni tra la morfologia della loro superficie e la composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno lungo il fronte di crescita. Tale metodo verrà descritto nel Cap. 5.

## CAPITOLO 2 – STUDIO DELLE ACQUE

### *2.1 CAMPIONAMENTO E METODI DI INDAGINE*

Lo studio delle acque ha interessato due cavità carsiche nel comune di Santadi: la Grotta Is Zuddas e la Grotta Su Benatzu. Si tratta di due cavità limitrofe i cui accessi principali distano 600 m l'uno dall'altro. Entrambe le grotte si sviluppano nelle dolomie grigie del Gruppo di Gonnosa (Cambriano inf.) e risultano sovrastate dallo stesso tipo di vegetazione (macchia mediterranea).

Le acque sono state prelevate da pozze stagnanti di varie dimensioni e da diverse tipologie di punti di stillicidio. Per i dettagli sulla tipologia delle stalattiti e delle pozze o sui tempi di campionamento si vedano le tabelle 1-1a e 1-1b. I tratti gialli indicano per ciascun campione il periodo di campionamento in cui un contenitore è stato lasciato sotto il punto di gocciolamento prima della sua rimozione. In tab. 2-2 è possibile prendere visione delle portate per ciascun campione.

I campioni identificati dalla sigla SB provengono dalla grotta di Su Benatzu, mentre quelli identificati dalla sigla IZ provengono dalla grotta di Is Zuddas. A Su Benatzu il campionamento è stato effettuato nei mesi di marzo ed aprile del 2009, mentre a Is Zuddas è stato effettuato prevalentemente a maggio e a giugno dello stesso anno. Tuttavia per alcune acque di Is Zuddas, data la particolare lentezza del gocciolamento, è stato necessario attendere più di un anno per ottenere una quantità d'acqua sufficiente alle analisi. Questo è il caso dei 4 campioni IZA, IZ6, IZ7 ed IZ8. Fra le acque di stillicidio, quelle a maggiore portata sono state invece campionate entro una giornata; si tratta dei campioni: SB1(A), SB1(B), SB2, SB3A, SB3B, SB3C, SB10, IZ9 ed IZ11. La stessa cosa vale naturalmente per le acque delle pozze.

Fatta eccezione per i campioni IZ13 ed IZ14, che rappresentano acqua proveniente da spuntoni di roccia incassante nuda, tutti i restanti punti di stillicidio sono rappresentati da stalattiti. Alcune acque, sia di pozza che di stillicidio, provengono inoltre dallo stesso punto di campionamento; in tal caso vengono differenziate aggiungendo al nome del punto di campionamento (stalattite o pozza) una lettera tra parentesi (A, B o C) che ne indica l'ordine cronologico di prelievo. Le acque SB1(A) ed SB1(B), ad esempio, sono state campionate a 8 giorni di distanza l'una dall'altra (tab.1-1a) dalla medesima stalattite, identificata col nome SB1. Da rimarcare il fatto che questa stalattite è situata nelle vicinanze dell'ingresso, in una zona in cui la superficie topografica dista dal soffitto della grotta non più di 4-5 m. Gli altri

punti di campionamento sono invece localizzati in zone alquanto più profonde (decine di metri).

Alcune stalattiti, come SB10 ma soprattutto IZ11, sono posizionate ad una certa altezza dal punto di caduta, favorendo un effetto *splash* della goccia. Nel caso del campione SB10 il contenitore si trovava ad una distanza di circa 3 metri, mentre nel caso di IZ11 almeno il doppio. Per i restanti punti di stillicidio i contenitori erano posizionati ad una distanza inferiore ai 150 cm. Tutte le stalattiti sono connesse direttamente al soffitto o a pareti della cavità, fatta eccezione per la stalattite IZ9, la quale è parte di un “baldacchino” posto alla base di una colata che riveste un masso di crollo. La sorgente idrica che alimenta tale colata è costituita dalle gocce d’acqua cadenti dalle sovrastanti stalattiti, proprio in corrispondenza del punto in cui è stato prelevato il campione IZ9. Il campione IZ11 è quindi da considerare più evoluto rispetto al campione IZ9, da cui presumibilmente deriva.

La pozza SB4 è l’unica pozza che è risultata temporanea, dato che 30 giorni dopo il campionamento essa risultava asciutta.

PUNTO DI CAMPIONAMENTO		12-mar-09	Tempo intermedio 8 giorni	20-mar-09	Tempo intermedio 30 giorni	19-apr-09
SB4	Pozza temporanea (10 cm di profondità)	SB4S				
		SB4F				
SB5	Pozza perenne (100 cm di profondità)	SB5S(A)		SB5S(B)		
		SB5F(A)		SB5F(B)		
SB9	Pozza perenne (30 cm di profondità)	SB9S(A)		SB9S(B)		
		SB9F(A)		SB9F(B)		
SB1	Stalattite conica presso la superficie topografica	SB1(A)		SB1(B)		
SB2	Stalattite conica connessa a cortina	SB2				
SB3	Stalattite conica connessa al soffitto	SB3(A)		SB3(C)		
		SB3(B)				
SB10	Stalattite connessa al soffitto (effetto splash)	SB10				
SB6	Stalattite conica bianca		SB6(A)		SB6(B)	
SB7	Stalattite tubolare		SB7(A)		SB7(B)	

**Tab. 1-1a.** Dettagli del campionamento nella cavità di Su Benatzu. Gli intervalli gialli indicano il tempo trascorso durante il riempimento del contenitore.



PUNTO DI CAMPIONAMENTO	31-mag-09	Tempo intermedio 28 giorni	28-giu-09	Tempo intermedio 2 giorni	30-giu-09	Tempo intermedio 442 giorni	15-set-10
IZ2	IZ2S						
	IZ2F						
IZ12			IZ12S				
			IZ12F				
IZ9	IZ 9						
IZ11	IZ 11						
IZ4		IZ 4					
IZ13				IZ 13			
IZ14				IZ 14			
IZA				IZ A			
IZ6				IZ 6			
IZ7				IZ 7			
IZ8				IZ 8			

Tab. 1-1b. Dettagli del campionamento nella cavità di Is Zuddas. Gli intervalli gialli indicano il periodo trascorso per il riempimento del contenitore.

CAMPIONE	T °C	PORTATA (ml/h)	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg/Ca (rapp. mol.)	Na/Ca (rapp. mol.)	SI calcite	SI aragonite
SB3(A)	16.4	789.6	7.93	592	66	29	52	4	60	93	1.06	0.98	1.00	0.86
SB3(B)	16.4	789.6	7.83	592	64	28	53	6	62	95	1.07	0.98	0.91	0.77
SB3(C)	16.4	600	7.95	540	71	29	48	4	56	78	1.18	1.08	0.92	0.78
SB1(A)	16	146.4	8.28	598	27	16	29	2	51	102	0.82	0.50	1.37	1.23
SB1(B)	15.7	60.6	8.23	592	32	16	32	5	51	95	0.88	0.58	1.30	1.15
SB10	15.8	120	8.27	631	81	39	65	5	67	117	0.94	0.97	1.43	1.28
SB2	15.9	120	8.10	607	85	34	66	3	59	104	0.94	1.10	1.21	1.07
IZ9	16	750	8.30	165	446	103	168	3	117	35	5.53	8.38	0.37	0.23
IZ11	16	250.2	8.26	174	482	113	170	3	130	49	4.42	6.10	0.49	0.34
IZ 14	16	24	8.28	171	296	84	130	3	102	14	11.68	15.81	-0.01	-0.13
IZ 13	16	20.4	8.25	146	249	50	108	3	89	10	14.13	18.05	-0.21	-0.35
SB7(B)	15.2	1.8	8.14	436	327	92	152	3	76	98	1.29	2.71	1.06	0.92
SB7(A)	15.2	1.71	8.27	369	297	80	157	2	78	79	1.63	3.44	1.03	0.88
SB6(B)	15	0.9	8.05	360	443	81	205	4	77	79	1.60	4.52	0.80	0.66
SB6(A)	15	0.696	8.27	299	402	83	205	8	79	59	2.22	6.08	0.82	0.67
IZ4	16	0.3402	8.40	165	150	49	67	3	80	11	11.70	10.43	0.03	-0.11
IZ7	16	0.0138	8.29	360	348	60	166	4	97	20	8.14	14.71	0.46	0.31
IZ6	16	0.009	8.32	336			160	4	95	11	14.82	26.48	0.19	0.05
IZ8	16	0.0057	8.34	342	373	70	159	4	93	11	13.53	24.52	0.25	0.11
IZA	16	0.0057	8.24	366			162	5	97	17	9.45	16.71	0.35	0.21
SB4(S)	14.9	/	8.10	378	100	47	77	6	60	50	1.98	2.69	0.52	0.38
SB4(F)	14.9	/	7.91	406	99	48	72	6	49	45	1.79	2.78	0.52	0.38
SB5S(A)	14.6	/	8.43	352	113	54	67	5	61	44	2.27	2.62	0.94	0.80
SB5F(A)	14.6	/	8.35	340	169	61	74	5	71	57	2.06	2.27	0.94	0.80
SB5S(B)	14.6	/	8.38	348	116	54	68	6	63	47	2.18	2.51	0.91	0.77
SB5F(B)	14.6	/	8.27	354	167	61	76	7	74	59	2.06	2.23	0.90	0.76
SB9S(A)	16	/	8.53	329	246	83	105	2	99	30	5.52	6.18	0.82	0.67
SB9F(A)	16	/	8.55	323	159	63	86	2	80	21	6.21	7.09	0.71	0.56
SB9S(B)	15.7	/	8.42	342	214	73	103	7	101	29	5.75	6.21	0.72	0.57
SBBF(B)	15.7	/	8.45	342	198	70	101	6	98	28	5.80	6.34	0.73	0.59
IZ12(S)	16	/	8.53	153	224	62	103	3	81	24	5.56	7.51	0.43	0.29
IZ12(F)	16	/	8.51	165	248	72	81	3	66	21	5.19	6.73	0.41	0.26
IZ2(S)	16	/	8.41	183	164	52	75	3	91	14	10.96	9.48	0.16	0.02
IZ2(F)	16	/	8.34	192	179	59	83	3	96	16	10.11	9.30	0.16	0.02

**Tab. 2-2.** Composizione chimica delle acque di Is Zuddas e Su Benatzu. Sono anche riportati i valori delle portate e degli indici di saturazione rispetto a calcite ed aragonite.

Nel luogo di campionamento sono stati misurati alcuni parametri chimico-fisici variabili nel tempo, come la temperatura dell'aria e dell'acqua, il pH, il potenziale redox (Eh), la conducibilità elettrica e l'alcalinità per via volumetrica. I valori del potenziale redox (Eh) sono stati corretti in base alla soluzione di ZoBell (Nordstrom, 1977). Successivamente i campioni sono stati filtrati a 0.45  $\mu\text{m}$  in laboratorio e suddivisi in due aliquote. Una è stata destinata all'analisi della parte anionica in cromatografia ionica (CI). L'altra aliquota è stata acidificata con 1%  $\text{HNO}_3$  e destinata all'analisi della parte cationica tramite spettrometria di emissione atomica con sorgente di plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-OES). Con questa tecnica analitica sono state determinate le concentrazioni di Ca, Mg, Na e K.

Il limite di rilevabilità (DL) è stato calcolato sulla base del segnale prodotto da un "bianco" registrato più volte durante la sessione analitica.

La bontà analitica è stata invece valutata tramite il bilancio delle cariche con una deviazione ( $\Delta$ ) che non è mai risultata superiore al 10%.

Attraverso calcoli di speciazione eseguiti col programma PHREEQC (Parkhurst, 1995) sono stati poi determinati gli indici di saturazione (SI) rispetto a calcite ed aragonite.

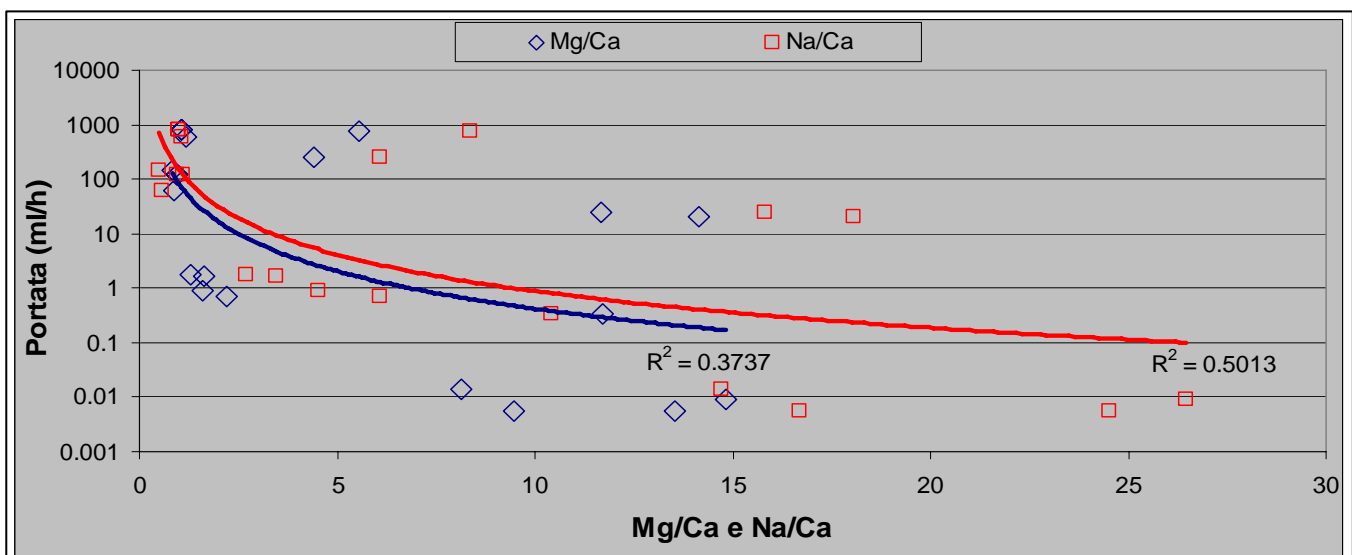
## **2.2 RISULTATI**

In tab. 2-2 sono riportati i risultati delle analisi chimiche effettuate sulle acque di Su Benatzu e di Is Zuddas relative agli elementi più rappresentativi. Vengono anche riportati i valori della portata, della temperatura dell'acqua e del pH misurati sul luogo di campionamento. I campioni sono stati elencati per gruppi di tipologie in ordine decrescente di portata. Il potenziale di ossidoriduzione (Eh) è risultato variabile tra 480 e 510 mV, evidenziando un ambiente sempre ossidante. A Su Benatzu le acque hanno pH compreso tra 7.83 e 8.55, a Is Zuddas tra 7.88 e 8.51. La temperatura media delle acque è risultata di 15.5 °C a Su Benatzu e di 16°C a Is Zuddas.

Le differenze nella composizione chimica delle acque oggetto di studio sembrano legate alle diverse tipologie dei punti di campionamento scelti.

I cationi più abbondanti nella maggioranza delle acque, sono il Mg ed il Na, mentre il Ca, salvo qualche eccezione, risulta subordinato. I valori minimi delle concentrazioni in Na e Mg sono quelli delle acque ad elevata portata delle stalattiti di Su Benatzu, dove al contrario vengono registrate le maggiori concentrazioni in Ca. In particolare, i minimi rapporti molarli Mg/Ca e Na/Ca fanno riferimento ai due campioni della stalattite vicina alla superficie topografica (SB1), dove risultano essere rispettivamente pari a 0.82 e 0.50. Negli stillicidi di

Su Benatzu, caratterizzati da minore portata, i rapporti Mg/Ca e Na/Ca risultano invece maggiori di 1 (fino a 2.22 e 6.08 rispettivamente). Le acque campionate a Is Zuddas risultano arricchite in Mg e Na rispetto a quelle di Su Benatzu, ma probabilmente tale fatto dipende dalle tipologie di stalattiti scelte, che non sono uguali per le due cavità. In ogni caso, anche a Is Zuddas i valori più elevati dei rapporti Mg/Ca e Na/Ca si registrano nelle acque a minore portata, dove tali rapporti raggiungono rispettivamente i valori massimi di 14.8 e 26.5 (campione IZ6). In fig. 2-1 vengono riportati i dati relativi alle acque di stillicidio, di cui è stato possibile misurare la portata. Sono quindi escluse naturalmente le acque stagnanti di pozza. In tale figura la portata è espressa in funzione del rapporto Mg/Ca (rombi blu) e del rapporto Na/Ca (quadrati rossi). Nonostante la dispersione dei punti, si nota che la portata tende a diminuire all'aumentare sia del rapporto Mg/Ca, sia del rapporto Na/Ca, come indicato rispettivamente dalle linee di tendenza blu e rossa.



**Fig. 2-1.** Variazione della portata al variare dei rapporti Mg/Ca e Na/Ca in soluzione.

La frazione anionica è prevalentemente costituita dallo ione bicarbonato e dallo ione cloruro. Lo ione solfato è anche presente ma risulta sempre subordinato. In linea generale è riconoscibile una buona covarianza tra le concentrazioni di  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , come evidenzia la fig. 2-2, le cui linee di tendenza indicano incrementi delle concentrazioni in mg/L di  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  all'aumentare della concentrazione in  $\text{Mg}^{2+}$ , riportata in ascisse.

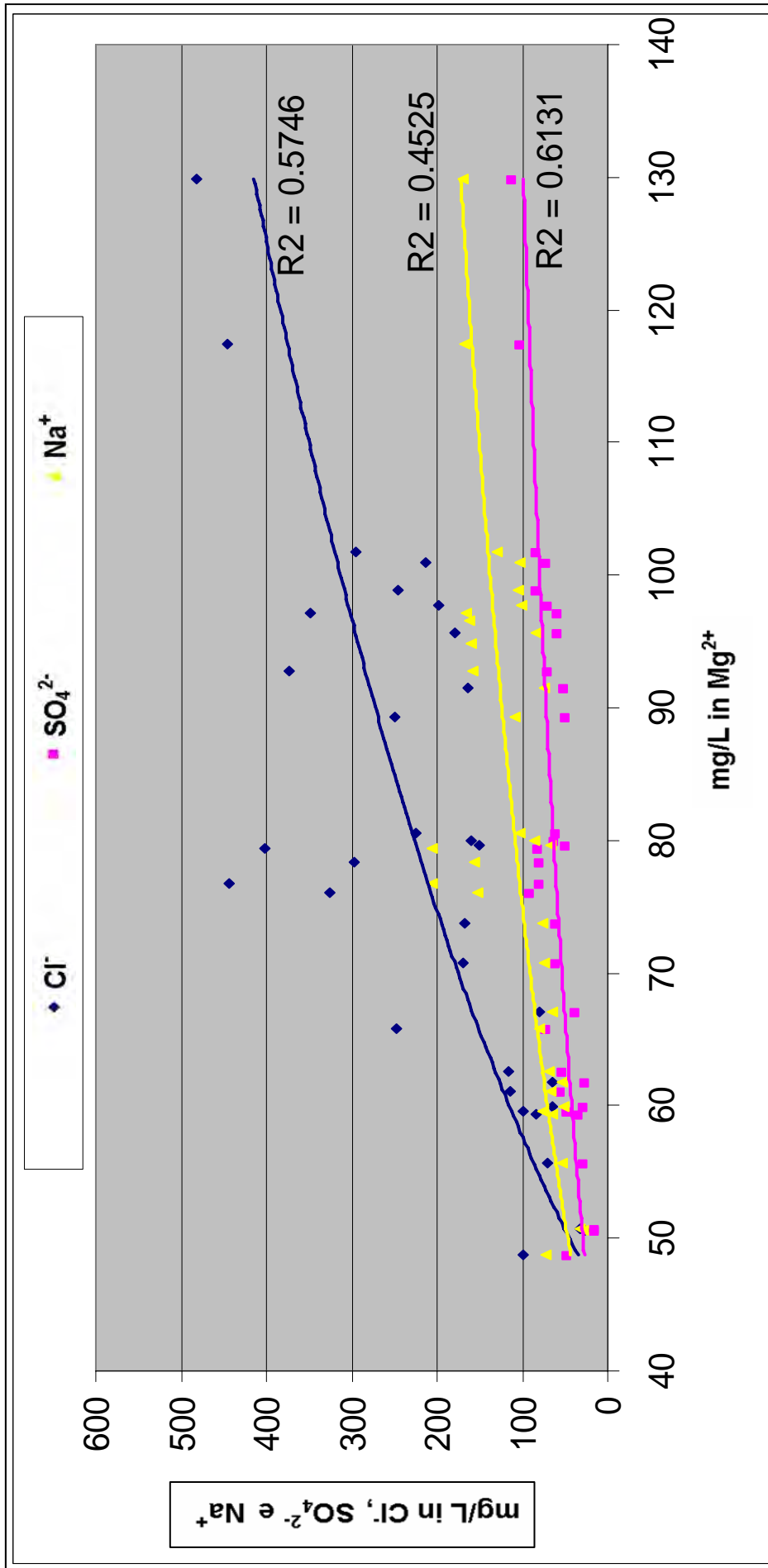


Fig. 2-2. Variazione delle concentrazioni in Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> al variare della concentrazione in Mg<sup>2+</sup>

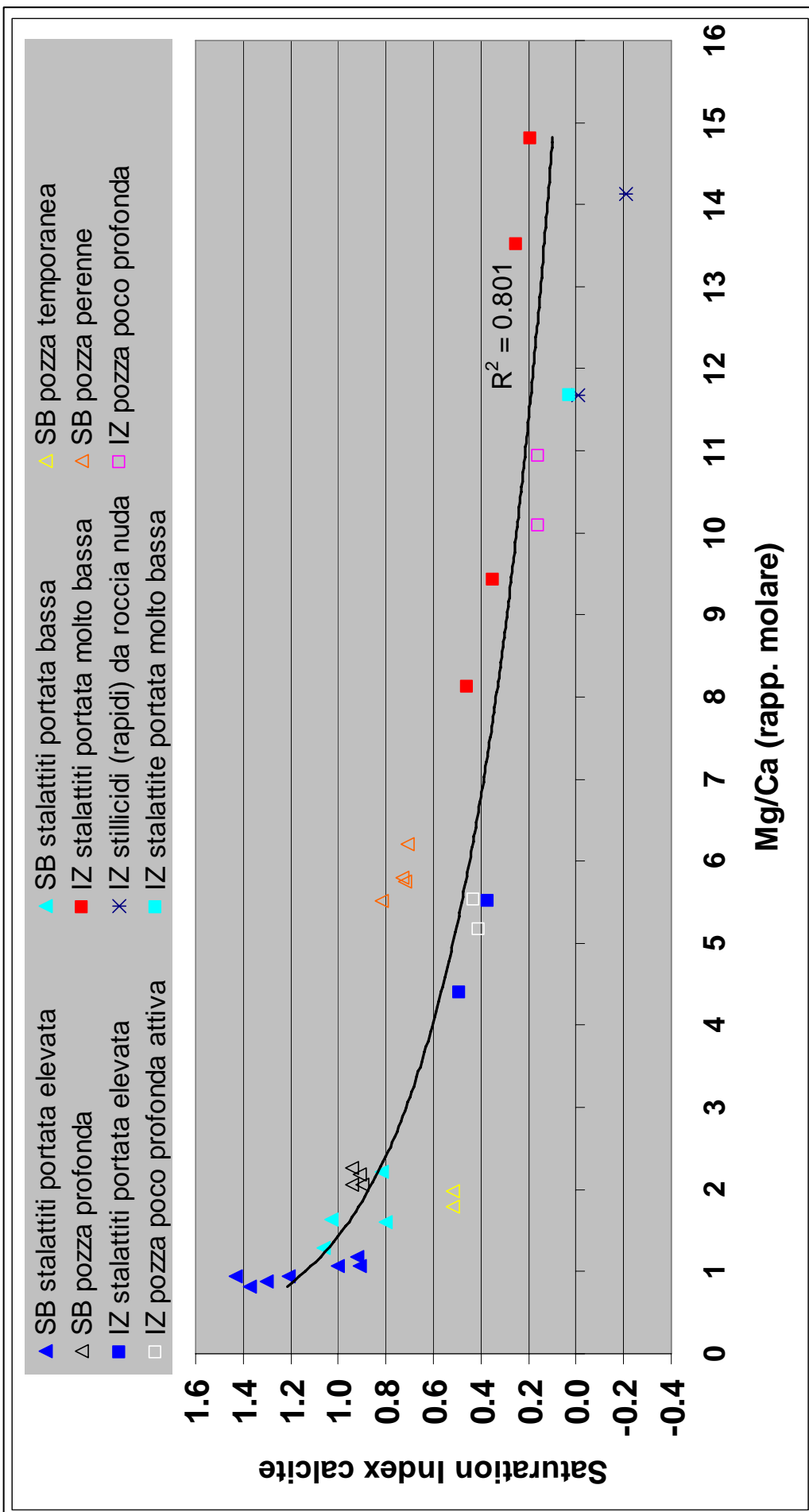


Fig. 2-3. Stato di saturazione (SI) rispetto alla calcite in funzione del rapporto Mg/Ca di tutte le soluzioni. È anche riportata la linea di tendenza.

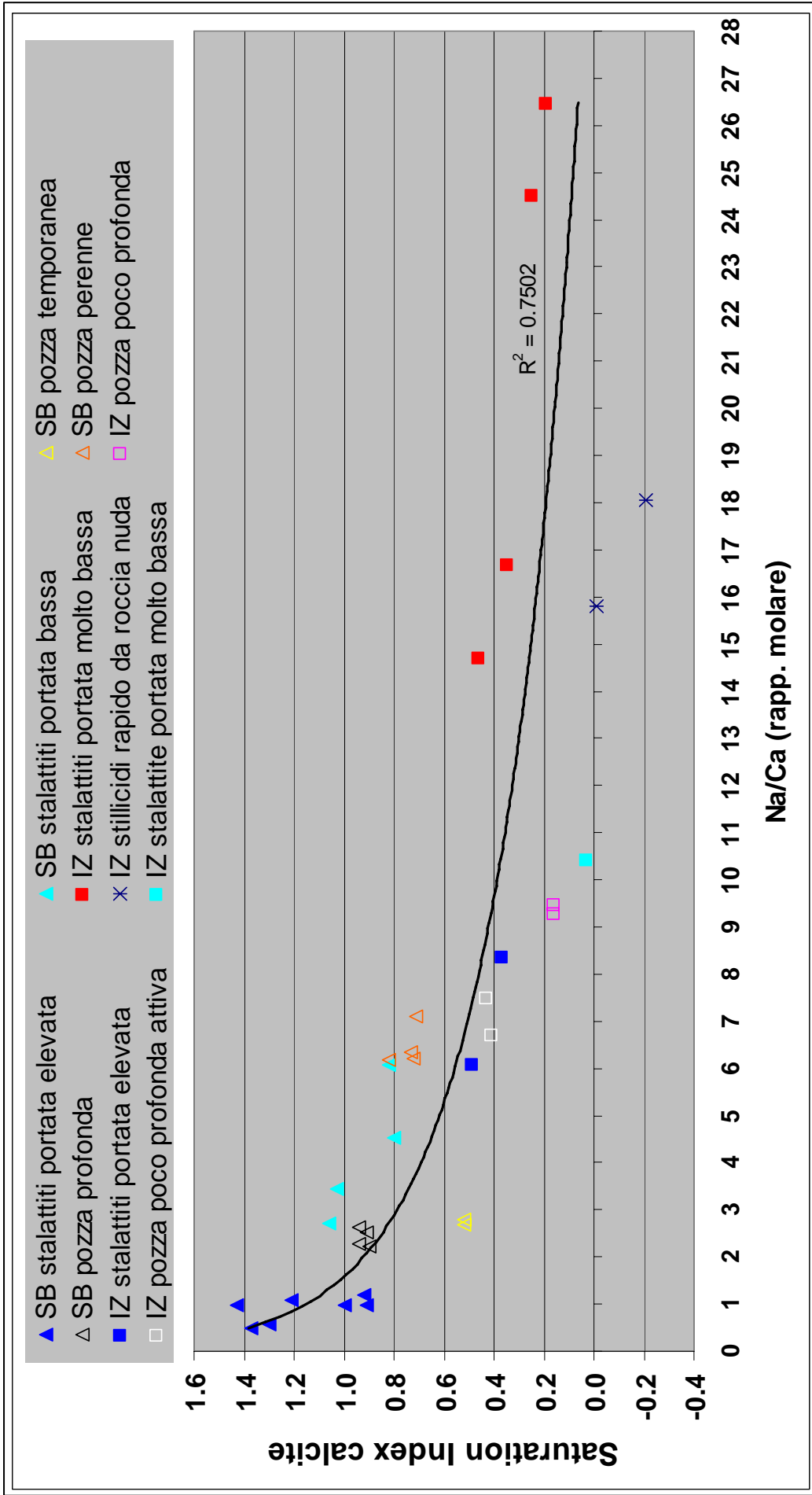
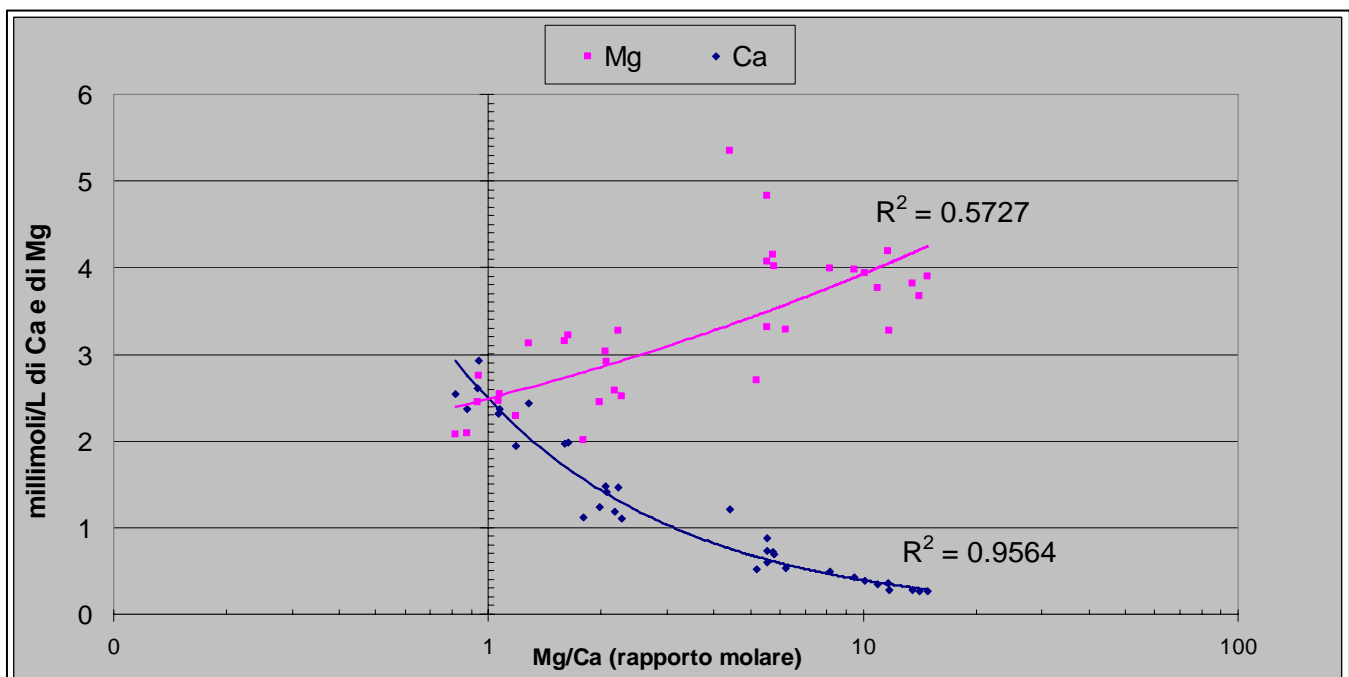


Fig. 2-4. Stato di saturazione (SI) rispetto alla calcite in funzione del rapporto Na/Ca di tutte le soluzioni. È anche riportata la linea di tendenza.

I campioni risultano per lo più sovrasaturi sia rispetto alla calcite che all'aragonite, fatta eccezione per le acque degli stillicidi relativi alla roccia nuda (IZ13 ed IZ14), che risultano sottosature rispetto ad entrambe le fasi. La stalattite tubolare IZ4 evidenzia un'acqua di stillicidio che risulta sovrasatura rispetto alla calcite ma sottosatura rispetto all'aragonite. Anche i campioni IZA, IZ6, IZ7 ed IZ8 hanno indici di saturazione piuttosto bassi, sebbene sempre positivi anche rispetto all'aragonite. Da notare che sotto tali stalattiti aventi acqua prossima alla saturazione, generalmente non è presente alcuna stalagmite.

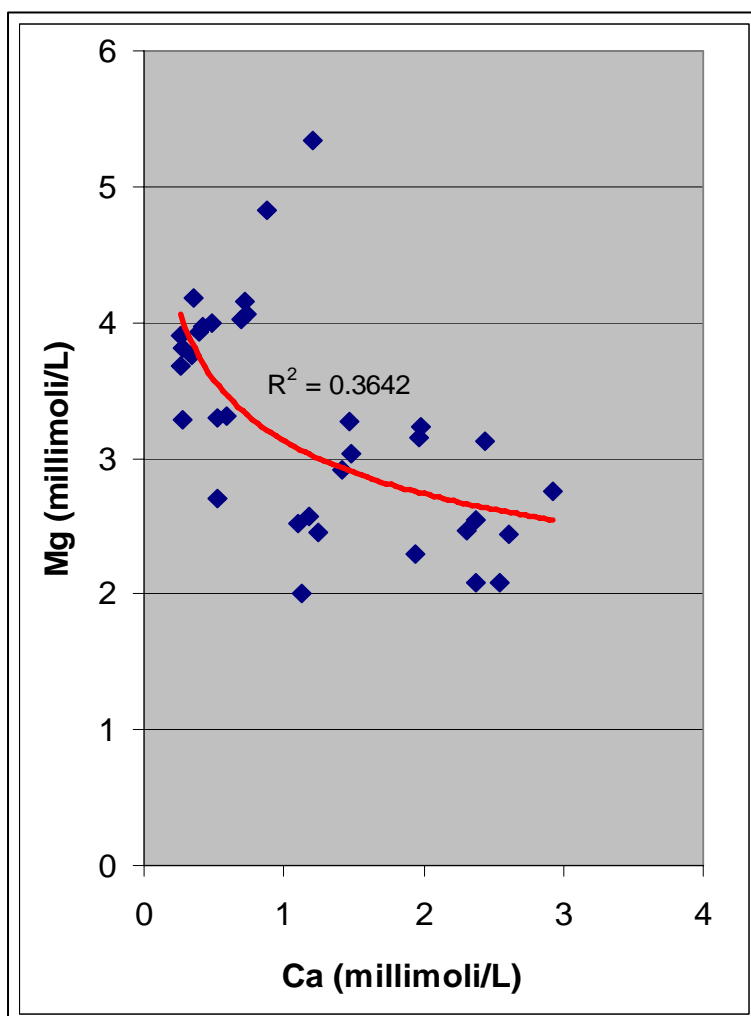
In fig. 2-3, l'Indice di Saturazione rispetto alla calcite è stato riportato in funzione del rapporto Mg/Ca. I simboli pieni fanno riferimento ad acque di stalattiti, quelli vuoti ad acque di pozza. I simboli quadrati sono le acque di Is Zuddas mentre i triangoli sono le acque di Su Benatzu. I simboli blu, turchesi e rossi sono relativi a portate rispettivamente elevate (circa 1 L/giorno), intermedie (circa 1 L/mese) e molto basse (circa 1 L/anno). Nel grafico si osserva che le acque più sovrasature fra quelle campionate, sia a Is Zuddas che a Su Benatzu, sono quelle delle rispettive stalattiti a maggiore portata e con rapporto molare Mg/Ca prossimo a 1. I punti inoltre sono allineati lungo quello che sembra un percorso evolutivo comune rappresentato dalla curva di fig. 2-3. Una simile tendenza contraddistingue anche la variazione dell'Indice di Saturazione in funzione del rapporto Na/Ca, come mostra la fig. 2-4. L'Indice di Saturazione tende infatti a diminuire all'aumentare dei rapporti Mg/Ca e Na/Ca. Acque progressivamente più evolute sarebbero in definitiva caratterizzate da maggiori rapporti Mg/Ca e Na/Ca e da un minore grado di sovrasaturazione.



**Fig. 2-5.** Variazione delle concentrazioni molari di Mg e Ca in ciascun campione in funzione del rapporto Mg/Ca. La scala in ascisse è logaritmica.



In fig. 2-5 le concentrazioni molari di Mg e Ca per ciascun campione sono state riportate in funzione del rapporto Mg/Ca, in scala logaritmica. Questo grafico mostra che all'aumentare del rapporto Mg/Ca il Ca tende a diminuire mentre il Mg tende ad aumentare. I punti risultano allineati sia per le concentrazioni in Mg che per le concentrazioni in Ca, evidenziando due tendenze divergenti. Pertanto l'incremento del rapporto Mg/Ca sembra dovuto non soltanto ad un decremento in Ca ma anche ad un arricchimento in Mg. Le acque in questione naturalmente non rappresentano una l'evoluzione dell'altra, fatta eccezione forse solo per la coppia IZ9 ed IZ11. Tuttavia esse possono rappresentare stadi evolutivi diversi di una linea evolutiva comune a tutte le acque, come suggerisce l'allineamento dei punti attorno alle tendenze sopra descritte. L'allineamento dei punti attorno ai due *trend* potrebbe rappresentare quindi l'evoluzione media delle concentrazioni in Ca e Mg di un'acqua all'interno del sistema carsico dolomitico di Su Benatzu e di Is Zuddas. In questo caso è possibile stimare i valori medi iniziali delle concentrazioni in Ca e Mg in quanto questi corrispondono ai punti iniziali dei rispettivi *trend*. Nel caso delle due curve in questione tali valori ammontano a circa 2.8 mmoli/L di Ca ed a circa 2.3 mmoli/L di Mg, per un rapporto iniziale Mg/Ca pari a 0.85; molto simile all'acqua della stalattite SB1.



**Fig. 2-6.** Variazione della concentrazione molare in Mg al variare della concentrazione molare in Ca.

Nella fig. 2-5 si osserva inoltre che l'incremento in Mg è approssimativamente costante in corrispondenza di diminuzioni in Ca sempre minori. All'aumentare del rapporto Mg/Ca infatti la pendenza della curva del Ca è inizialmente maggiore rispetto a quella del Mg. Man mano però che il rapporto Mg/Ca aumenta, la pendenza della curva relativa al Ca si riduce sempre più, fino a diventare inferiore rispetto alla pendenza, quasi costante, della retta relativa al Mg. In fig. 2-6 le concentrazioni molari di Ca e Mg sono riportate rispettivamente in ascisse ed ordinate. La curva di tendenza calcolata dai punti così ottenuti conferma anche in questo caso che ad un decremento in Ca corrisponde un incremento in Mg.

## 2.3 DISCUSSIONE

### 2.3.1 La "prior precipitation"

Visto che le rocce incassanti sono delle dolomie sia per la cavità di Is Zuddas sia per quella di Su Benatzu, dalla loro dissoluzione dovrebbero derivare acque con un rapporto molare iniziale Mg/Ca prossimo ad 1 o leggermente inferiore. La maggior parte delle soluzioni analizzate presentano tuttavia rapporti Mg/Ca solo raramente uguali o inferiori ad 1 e nella maggior parte dei casi di gran lunga superiori all'unità (all'incirca da 0.8 a 15).

Ciò può essere attribuito alla *prior precipitation*, ovvero alla precedente precipitazione di carbonato di calcio in soluzione. La *prior precipitation* infatti impoverisce la soluzione in Ca ma mantiene pressoché inalterata la concentrazione in Mg e Na determinando l'incremento dei rapporti Mg/Ca e Na/Ca nella soluzione residua.

Lo stato di saturazione delle acque dal momento del loro ingresso in grotta può aumentare fondamentalmente per degassamento di CO<sub>2</sub> e/o per evaporazione, mentre diminuisce generalmente per la conseguente precipitazione di carbonato di calcio. Il fatto che nelle acque studiate l'Indice di Saturazione tenda a diminuire con l'aumento del rapporto Mg/Ca conferma che tale rapporto è tanto maggiore quanto maggiore è stata la *prior precipitation*, visto che la precipitazione rende la soluzione meno sovrasatura.

Naturalmente, se ciò fosse vero, si potrebbe anche dire che a parità di altre condizioni le acque che hanno stazionato più a lungo all'interno della cavità presentano maggiori valori del rapporto Mg/Ca, avendo avuto un tempo maggiore per evolvere. Questo spiega la relazione tra rapporto Mg/Ca o Na/Ca con la portata: le acque a maggiore portata risultano mediamente più sovrasature e meno evolute (con minori rapporti Mg/Ca e Na/Ca).

Se l'incremento del rapporto Mg/Ca fosse dovuto al tempo di stazionamento delle acque a contatto con le rocce incassanti, come proposto da alcuni autori (Roberts et al., 1998), i

maggiori valori del rapporto Mg/Ca si avrebbero per le minori portate, in quanto la dissoluzione della calcite presente nell'incassante è più rapida rispetto a quella della dolomite. Questo fatto effettivamente emerge sulla base dei dati in esame in quanto il rapporto Mg/Ca può essere inferiore ad 1. Tuttavia non si potrebbero spiegare i valori molto elevati del rapporto Mg/Ca che sono stati qui determinati (fino a 15), visto che un prolungato stazionamento delle acque a contatto con la roccia madre condurrebbe nella migliore delle ipotesi a valori pari ad 1 di tale rapporto. Non è quindi da escludere un effetto di variazione in Mg iniziale dovuto ad una più o meno prolungata interazione tra acque e rocce incassanti. Tuttavia tale effetto sembra subordinato rispetto a quello indotto dalla *prior precipitation*. Quest'ultimo processo infatti, oltre a spiegare la correlazione inversa tra rapporto Mg/Ca e portata (fig. 2-1), spiega i valori del rapporto Mg/Ca di gran lunga superiori ad 1 che svariati campioni presentano. In definitiva, la *prior precipitation* sembra essere il principale fattore di controllo sul rapporto Mg/Ca delle soluzioni acquose di Is Zuddas e Su Benatzu, ed il rapporto Mg/Ca rappresenta di conseguenza un ottimo indice dello stato di evoluzione delle acque.

Il fatto che le acque a maggiore portata siano tendenzialmente più sovrasature ed abbiano rapporti Mg/Ca minori, cioè appaiano meno evolute, sembra allora la semplice conseguenza del fatto che, essendo più veloci, avranno una maggiore probabilità di stazionare per un tempo minore all'interno della cavità, dal momento in cui vi entrano al momento in cui vengono campionate. Naturalmente però questo non significa che l'acqua di una stalattite a maggiore portata sia rimasta a contatto con l'atmosfera della cavità per un tempo più breve rispetto ad una con stillicidio più lento. Ciò può dipendere infatti anche dal posizionamento e dalle caratteristiche della stalattite o dai percorsi delle acque.

Ad esempio, alcune stalattiti hanno un canale interno attraverso cui la loro punta è messa in comunicazione direttamente con un meato del soffitto, da cui arriva l'acqua. La soluzione acquosa, dopo aver attraversato la frattura della roccia incassante, continua il suo percorso lungo il canale della stalattite fino alla punta della stessa, dove dà origine ad una goccia. L'acqua, in questo caso, può considerarsi giunta a contatto con l'ambiente della cavità solo nel momento in cui ha raggiunto la punta della stalattite. Lo stillicidio di tale stalattite potrebbe quindi risultare più lento di quello misurato dalla punta di qualche altra stalattite alimentata da un flusso esterno. L'acqua di quest'ultima, tuttavia, potrebbe essere rimasta più a lungo a contatto con l'ambiente ipogeo. In particolare questo è il caso di stalattiti poste al termine di lunghe colate di parete o di pavimenti inclinati, le quali raccolgono acque con una storia già lunga all'interno della cavità, acque che hanno già subito un certo frazionamento.

Differenze tra stalattiti a diverso meccanismo di alimentazione e a diversa collocazione possono pertanto spiegare la deviazione dalla tendenza generale che alcuni punti evidenziano nel grafico di fig. 2-3, in riferimento alla correlazione tra portata, Mg/Ca ed S.I. Premesso che non è sempre facile comprendere e prevedere il percorso delle acque in grotta, per quanto attiene ai campioni relativi ai punti riportati in fig. 2-3 si può fare qualche considerazione al riguardo sulla base del tipo di stalattite oggetto di studio. Ad esempio, in fig. 2-3, i due punti che sono stati indicati dalla freccia verde e dalla freccia gialla presentano una posizione nel grafico che differisce di molto rispetto al trend generale, giacché i valori del S.I. risultano alquanto bassi, se messi in relazione con la portata misurata al prelievo. Il punto di stillicidio relativo alla freccia verde è però rappresentato da una stalattite posizionata alla fine di una lunga colata che riveste un enorme masso e che a sua volta è alimentata dallo stillicidio di stalattiti posizionate alcuni metri più in alto. È quindi probabile che i tempi di permanenza dell'acqua siano alquanto maggiori rispetto a quelli delle stalattiti rappresentate dai simboli triangolari blu in alto a sinistra. Tali stalattiti, infatti, sono connesse direttamente al soffitto della cavità. Il punto relativo alla freccia gialla, che ha un S.I. leggermente maggiore ed un rapporto Mg/Ca leggermente inferiore rispetto al punto precedente, rappresenta un'acqua raccolta nello stesso ambiente ma poco più a monte, in corrispondenza del punto di caduta da una delle stalattiti che alimentano la colata. In tale punto di stillicidio la goccia impattava con notevole velocità incrementando l'effetto splash. È logico aspettarsi che a parità di tempo, il frazionamento acceleri a seguito di un'accelerazione della velocità di precipitazione. L'effetto splash, effettivamente, agevola il degassamento e rende la soluzione più rapidamente sovrassatura. In definitiva, possiamo presumere che queste due acque risultino più frazionate rispetto ad acque aventi la stessa portata per i seguenti motivi: 1) maggiore frazionamento a parità di tempo in seguito all'effetto splash; 2) maggiore tempo di residenza a parità di velocità a seguito del più lungo percorso seguito dal punto di ingresso in grotta al punto di campionamento.

In definitiva questi dati mettono in evidenza che le soluzioni acquose iniziali hanno rapporti molari Mg/Ca leggermente inferiori ad 1 (tra 0.8 ad 1) in funzione del tempo di interazione con la roccia incassante, e col tempo si evolvono per precipitazione di  $\text{CaCO}_3$  raggiungendo valori del rapporto molare Mg/Ca fino a 18 volte superiore. Tale incremento è addebitabile tuttavia non solo ad una netta diminuzione in Ca ma, come vedremo nel paragrafo successivo, anche ad un incremento in Mg.

### 2.3.2 Degassamento ed evaporazione

L'aumento della concentrazione in Mg ovviamente non si può spiegare con la *prior precipitation*. Se da una soluzione precipita  $\text{CaCO}_3$ , il rapporto Mg/Ca aumenta a seguito di una diminuzione in Ca ma la concentrazione in Mg rimane inalterata. La concentrazione in Mg dovrebbe mantenersi pressoché costante nel caso in cui precipiti aragonite mentre potrebbe addirittura diminuire leggermente in soluzione nel caso in cui precipiti calcite, in quanto la calcite può incorporare nella sua struttura cristallina piccole quantità di Mg, comunque raramente superiori al 5% in moli di  $\text{MgCO}_3$ . In ogni caso, sia che precipiti calcite, sia che precipiti aragonite, il rapporto Mg/Ca aumenta ma la concentrazione in Mg non aumenta, a meno che non vi sia stata evaporazione. Nel caso dell'evaporazione infatti, la perdita di solvente induce un incremento della concentrazione in Mg. Se non ci fosse precipitazione di  $\text{CaCO}_3$ , anche la concentrazione in Ca aumenterebbe a seguito dell'evaporazione. È però del tutto evidente che la rimozione del Ca per precipitazione (indotta dal degassamento) fa diminuire la concentrazione in Ca molto più di quanto l'evaporazione la faccia aumentare. In definitiva si osserva quindi la diminuzione della concentrazione in Ca anche ammettendo un'evaporazione.

Ricapitolando, ammettendo un degassamento ed una conseguente precipitazione di  $\text{CaCO}_3$  che favorisce in ogni caso una diminuzione della concentrazione in Ca ed un aumento del rapporto Mg/Ca si possono distinguere i due seguenti casi:

- 1) la concentrazione in Mg non aumenta in assenza di evaporazione.
- 2) la concentrazione in Mg aumenta in presenza di evaporazione.

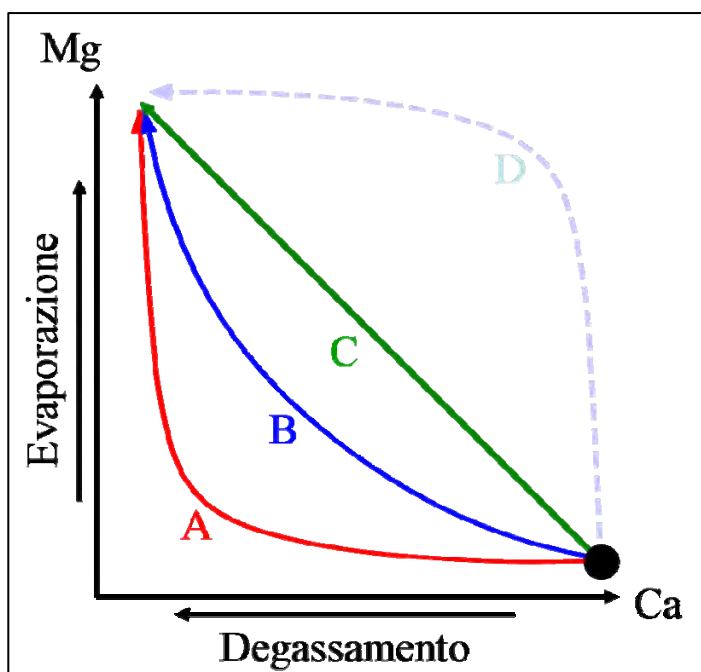
Non avendo modo di effettuare più analisi ripetute nel tempo sulla stessa acqua in evoluzione all'interno di una cavità, abbiamo riportato graficamente la composizione chimica di una serie di acque differenti prelevate da Is Zuddas e Su Benatzu. Ciascuna di queste acque sarà rappresentativa di un certo stadio della sua evoluzione ma anche di tendenze evolutive generali che possono emergere statisticamente da una disposizione non caotica dei punti.

A tale proposito si faccia riferimento alla fig. 2.5 che esprime le concentrazioni di Ca (punti blu) e Mg (punti rosa) di tutte le acque in funzione del rapporto Mg/Ca o, che dirsi voglia, dell'indice di evoluzione. Al di là della comprensibile dispersione dei punti, è possibile evidenziare dei *trend* evolutivi che consentono di trarre delle conclusioni di carattere generale.

In particolare si nota che all'aumentare del rapporto Mg/Ca non si osserva solo una diminuzione della concentrazione in Ca, cosa prevedibile a seguito del degassamento, ma anche un incremento della concentrazione in Mg. Alla luce della differenza sopra rimarcata ai punti 1 e 2 circa l'incremento o meno della concentrazione in Mg, la fig. 2-5 suggerisce che

una soluzione acquosa in evoluzione all'interno di queste cavità, è tendenzialmente sottoposta, oltre che a degassamento, anche ad evaporazione.

L'evaporazione, quando presente, a parità di altre condizioni può perdurare nel tempo e, a differenza del degassamento, non deve necessariamente diminuire. È quindi prevedibile che se i due effetti si sommano, quello indotto dall'evaporazione avrà nel tempo un'importanza relativa man mano crescente rispetto a quello indotto dal degassamento. La fig. 2-5 sembra rappresentare questa previsione. Infatti l'andamento pressoché costante del *trend* del Mg nel grafico di fig. 2-5 potrebbe essere l'espressione del fatto che l'evaporazione è costante nel tempo. D'altro lato, il decremento della pendenza della curva del Ca in fig. 2-5 potrebbe riflettere il fatto che il degassamento diminuisce nel tempo. Il fatto che nelle prime fasi dell'evoluzione l'effetto del degassamento sia dominante su quello dell'evaporazione è rappresentato in fig. 2-5 dalla notevole pendenza della curva del Ca, che nel primo stadio di evoluzione è ancora molto maggiore rispetto alla curva del Mg.



**Fig. 2-7.** Possibili percorsi evolutivi di una soluzione acquosa in funzione delle concentrazioni in Mg e Ca (modificato da Gonzales & Lomhann, 1988).

In accordo con Gonzales & Lomhann (1988) possiamo rappresentare l'evoluzione di una soluzione in un grafico Mg-Ca come in fig. 2-7. Si parte dall'approssimazione che l'impoverimento in Ca, dovuto alla precipitazione di  $\text{CaCO}_3$ , sia essenzialmente un effetto del degassamento, mentre l'incremento in Mg sia un effetto della sola evaporazione. In tal caso, l'evoluzione di un'acqua dovrebbe essere rappresentata dagli andamenti riportati in fig. 2-7.

Un'evoluzione secondo la linea A, ad esempio, sarebbe caratterizzato da un iniziale impoverimento in Ca, con Mg circa costante, seguito da un arricchimento in Mg, con Ca circa costante. Sarebbe questo il caso in cui la soluzione subisce prima il solo effetto del degassamento e successivamente il solo effetto dell'evaporazione. La linea D è il caso alquanto improbabile per un ambiente di grotta in cui, al contrario, il degassamento è successivo all'evaporazione. Un'evoluzione secondo la linea C sarebbe caratterizzata da un arricchimento in Mg e da un impoverimento in Ca uguali nel tempo, il che non è ammissibile per un'acqua di grotta, dato il carattere variabile del degassamento. Una traiettoria intermedia alle due precedenti invece, come quella rappresentata dalla linea B, sarebbe la conseguenza di un gradiente di impoverimento in Ca decrescente, in corrispondenza di eguali incrementi in Mg. Se quindi il degassamento e l'evaporazione sono entrambi presenti e il degassamento diminuisce nel tempo, mentre l'evaporazione rimane costante, la linea che meglio dovrebbe rappresentare l'evoluzione della soluzione acquosa è proprio la linea B.

Per verificare l'effettivo allineamento delle acque analizzate secondo l'andamento previsto nel grafico Mg-Ca, riconsideriamo la fig. 2-6. Si osserva che effettivamente i punti più addensati, relativi alle analisi effettuate, si dispongono lungo una traiettoria che da destra verso sinistra aumenta la sua pendenza. Tale andamento sembra indicare un'evoluzione del tipo B. L'effetto dell'evaporazione quindi, nelle cavità di Is Zuddas e Su Benatzu, sembra subordinato a quello del degassamento nelle prime fasi dell'evoluzione. L'evaporazione può contribuire ad un'ulteriore evoluzione solo in tempi più lunghi, quando il degassamento si riduce e l'acqua tende all'equilibrio. Dalla fig. 2-6 emerge anche il fatto che nel grafico manca la parte superiore del ramo della curva prevista in fig. 2-7. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che le acque campionate sono tutte acque relative a punti di stillicidio e quindi acque abbastanza rapide, mobili per gravità e relativamente poco evolute. È probabile che se fosse stato possibile campionare acque di film capillari, che stazionano per tempi lunghi sulle pareti, da cui vengono rimosse per sola evaporazione, probabilmente i rapporti Mg/Ca misurati sarebbero stati alquanto superiori. È cioè molto probabile che le acque dei film capillari si dispongano lungo il ramo superiore della curva di fig. 2-7. Tale supposizione è avvalorata dal fatto che il *moonmilk* viene rinvenuto sulle pareti della cavità spesso sopra precedenti depositi di aragonite o direttamente su altri speleotemi, specie quelli che sembrano avere origine col contributo fondamentale dell'evaporazione. Il *moonmilk* sembra quindi originarsi da soluzioni estremamente residuali ed evolute, rappresentate da sottili veli di acqua pellicolare. Le analisi diffrattometriche (XRD) eseguite sulle polveri di tale tipologia di speleotema rinvenuto a Is Zuddas e Su Benatzu hanno messo in evidenza che il *moonmilk* è

prevalentemente costituito da hydromagnesite ( $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ) oppure da huntite ( $CaMg_3(CO_3)_4$ ) (Cap. 3). Ciò suggerisce che i film capillari da cui tali fasi precipitano siano particolarmente ricchi in Mg. Il che è in accordo col fatto che le acque capillari hanno un carattere fortemente residuale, dati i lunghi tempi di stazionamento sulle pareti o su altri speleotemi. La maggior parte delle acque campionate sono sottosature rispetto all'huntite e tutte risultano alquanto sottosature rispetto all'hydromagnesite. Ciò significa che le acque di stillicidio non sono ancora abbastanza evolute da favorire la precipitazione di queste due fasi, in quanto il rapporto Mg/Ca è ancora basso. Si può presumere che per valori molto elevati del rapporto Mg/Ca l'indice di saturazione di questi due carbonati di Mg possa aumentare fino a favorirne la precipitazione. Secondo Fischbeck & Muller (1971), l'hydromagnesite può precipitare solo da soluzioni acquose che abbiano superato un rapporto Mg/Ca pari a 16. È logico quindi pensare che le acque di film capillari possano essere mediamente collocate nella parte alta della curva prevista in fig. 2-7.

In definitiva, il degassamento sembra incidere maggiormente sul frazionamento e quindi sulla precipitazione di carbonato di calcio nelle prime fasi del frazionamento, quando il rapporto Mg/Ca è minore. È logico supporre che il degassamento sia massimo nei primi istanti in cui la soluzione giunge nella cavità, dove entra in contatto con un ambiente a  $pCO_2$  minore rispetto a quella con cui la soluzione era in equilibrio nel suolo. Man mano che la soluzione si riequilibra con l'aria della cavità il degassamento dovrebbe invece diminuire e l'influenza dell'evaporazione può diventare sempre maggiore.



## **CAPITOLO 3 - DESCRIZIONE MINERALOGICO-PETROGRAFICA DELLE FASI SOLIDE**

### ***3.1 CAMPIONAMENTO E METODI D'INDAGINE***

Onde perseguire gli obiettivi indicati nel Cap.1 si è resa necessaria l'acquisizione di una serie di dati di carattere mineralogico-petrografico e geochimico attraverso l'impiego di varie metodologie di indagine sulle fasi solide.

Lo studio ha riguardato dei campioni solidi costituenti prevalentemente frammenti di speleotemi rinvenuti sul pavimento delle cavità. Questi frammenti non hanno generalmente una collocazione corrispondente a quella originaria. Tuttavia le caratteristiche morfologiche inconfondibili che contraddistinguono certe tipologie di speleotemi consentono di riconoscerne la loro posizione originaria e di risalire ad alcuni processi che li hanno interessati. Tali processi sono evidenti negli speleotemi intatti delle stesse tipologie presenti nel luogo di campionamento. Il che consente, per confronto, di preservare il più possibile gli speleotemi che non hanno subito alcun danno.

Il campionamento delle fasi solide è stato compiuto attraverso una serie di escursioni a varie cavità della Sardegna sud-occidentale nel corso del 2008 e del 2009. I dettagli riguardanti la provenienza e la tipologia di ciascun campione o subcampione sono riportati nelle tabelle 3-1, 3-2 e 3-3.

Una volta effettuato il campionamento, sono state ricavate delle sezioni di ciascun campione. Ciò ha reso possibile una prima differenziazione macroscopica delle diverse parti, sulla base della quale è stata fatta un'ulteriore suddivisione in subcampioni. Per la quasi totalità delle porzioni omogenee, dopo aver prelevato delle polveri con l'ausilio di un *dental drill*, sono state poi individuate le fasi mineralogiche. A tale scopo è stato impiegato il Diffratometro Panalytical X'Pert Pro che utilizza la radiazione  $K\alpha$  del Cu, in dotazione presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Cagliari, operando con una intensità di corrente pari a 40 mA ed una tensione di 40 kV. I diffrattogrammi sono stati acquisiti e riconosciuti tramite il programma di identificazione automatica di X'Pert High Score, che utilizza la banca dati PDF2. Durante le sessioni analitiche il monitoraggio dello *shift* strumentale è stato effettuato tramite uno standard interno.

Diverse porzioni degli originari campioni o subcampioni sono state destinate alla realizzazione di sezioni sottili per osservazioni al microscopio ottico polarizzatore, attraverso cui è stato possibile acquisire un'ampia documentazione fotografica. Le osservazioni al

microscopio ottico polarizzatore e l'acquisizione delle immagini sono state condotte prevalentemente presso il laboratorio del Prof. Bruce Railsback nel Department of Geology della UGA (Georgia, USA).

Alcune delle sezioni sottili o fettine ottenute, opportunamente lucidate e metallizzate sono state studiate anche con un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) in dotazione presso il Centro Grandi Strumenti dell'Università di Cagliari. Tale strumento è accoppiato con un sistema di microanalisi EDS (*Energy Dispersive System*) EDAX attraverso cui sono stati acquisiti una serie di spettri relativi ad analisi puntuali. L'identificazione dei picchi e l'analisi semiquantitativa sono state ottenute per ciascuno spettro tramite il programma di elaborazione GENESIS. Le osservazioni sono state condotte sia in elettroni secondari che in *backscattered* e sia in alto che in basso vuoto. Anche tramite il SEM sono state acquisite una serie di immagini.

CAMPIONE	TIPO	SUBCAMPIONE	XRD	PROVENIENZA
SOR1	Colata	SOR1 M	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
		SOR1 W	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
		SOR1 B	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
		SOR1 A	amorfo	Crovassa di S'Oleri
SOR2	Crosta	SOR2	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
SOR4	Cortina	SOR4 A	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
		SOR4 B	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
SOR6	Colata	SOR6 AV	aragonite	Crovassa di S'Oleri
		SOR6 AI	aragonite	Crovassa di S'Oleri
		SOR6 AB	aragonite	Crovassa di S'Oleri
		SOR6 CB	calcite	Crovassa di S'Oleri
		SOR6 H	hemimorphite	Crovassa di S'Oleri
BAR1	Colata	BAR1	calcite	Crovassa di Barega
BAR7	Pool Fingers?	BAR7 PF	calcite	Crovassa di Barega
BAR8	Crosta	BAR8	calcite	Crovassa di Barega
SGV9	Colata	SGV9 CP	calcite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
		SGV9 AA1	calcite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
		SGV9 AP	aragonite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
		SGV9 AA2	aragonite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
		SGV9 CS	calcite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
		SGV9 A3	aragonite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
SGV10	Colata	SGV10	calcite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
SGV11	Colata	SGV11	aragonite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
SGV12	Colata	SGV12	aragonite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
SGV15	Colata	SGV15	aragonite	Crovassa Azzurra di S. Giovanni
SGV13	Stalattite	SGV13 H	hemimorphite + calcite	Crovassa delle Quarziti S.Giovanni
		SGV13 C	calcite	
SD0	Roccia Incassante	SD0	calcare	Grotta delle Tre Sorelle
SD2	Colata	SD2	hemimorphite	Grotta delle Tre Sorelle
SD3	Rafts	SD3	calcite	Grotta delle Tre Sorelle
SD6	Colata	SD6 A1	aragonite	Grotta delle Tre Sorelle
		SD6 C1	calcite	Grotta delle Tre Sorelle
		SD6 A2	aragonite	Grotta delle Tre Sorelle
		SD6 C2	calcite	Grotta delle Tre Sorelle
		SD6 A3	aragonite	Grotta delle Tre Sorelle

**Tab. 3-1.** Campioni e subcampioni solidi provenienti dalle grotte di miniera.

CAMPIONE	TIPO	SUBCAMPIONE	XRD
IZ1	Tower Coral	IZ1U	aragonite + calcite + protodolomite
		IZ1D	aragonite + calcite + protodolomite
IZ3	Stalagmite	IZ3A	aragonite
		IZ3CB	calcite + aragonite
IZ6	Rafts	IZ6	aragonite
IZ7	Gour con Coralloidi Subacquei	IZ7A	aragonite
		IZ7PS	calcite
		IZ7G	calcite
IZ8	Coralloidi Subaerei	IZ8	aragonite + calcite + protodolomite
IZ9	Coralloidi Subaerei	IZ9	aragonite + protodolomite + calcite
IZ10	Moonmilk	IZ10	huntite
IZ11	Stalattite	IZ11I	calcite + aragonite
		IZ11E	aragonite
IZ12	Eccentriche	IZ12	aragonite
IZ13	Pool Fingers	IZ13A	calcite
	Pool Fingers	IZ13B	calcite
IZ15	Moonmilk	IZ15	huntite
IZ16	Stalagmite	IZ16A1	aragonite
		IZ16C1	calcite
		IZ16A2	aragonite
		IZ16C2	calcite
IZ17	Colata	IZ17	calcite + aragonite
IZ25	Stalattite	IZ25CS	calcite + aragonite
		IZ25A1	aragonite
		IZ25A2	aragonite
IZ26	Pool Spar	IZ26	calcite
IZ27	Rafts	IZ27	aragonite
IZ30	Coralloidi Subacquei	IZ30	calcite
IZ31	Cono	IZ31I	calcite
		IZ31E	calcite
IZ38	Coralloidi Subacquei	IZ38	calcite
IZ39	Coralloidi Subacquei	IZ39	calcite
IZ33	Moonmilk	IZ33	huntite + aragonite
IZ40	Coralloidi Subaerei	IZ40A	aragonite
		IZ40M	aragonite + calcite + protodolomite in tr.
		IZ40W	protodolomite + aragonite + calcite
IZ41	Coralloidi Subaerei	IZ41	aragonite + calcite + protodolomite in tr.
IZ43	Coralloidi Subaerei su stalattite	IZ43	protodolomite + aragonite
IZ46	Colata su Roccia incassante	IZ46A	aragonite
		IZ46R	dolomia
IZ49	Moonmilk	IZ49	hydromagnesite + aragonite e calcite in tr.
IZ52	Coralloidi Subaerei su Stalattite	IZ52CM	calcite
		IZ52A1	aragonite
		IZ52C1	calcite
		IZ52A2	aragonite
IZ70	Colata	IZ70	calcite
IZ80	Coralloidi Subacquei e Pool Spar	IZ80	calcite
IZ90	Coralloidi Subacquei	IZ90	aragonite
IZ100	Frostworks	IZ100	aragonite

**Tab. 3-2.** Campioni e subcampioni solidi provenienti dalla Grotta Is Zuddas.

CAMPIONE	TIPO	SUBCAMPIONE	XRD	PROVENIENZA
SB0	Roccia incassante	SB0	dolomia	Grotta di Su Benatzu
SB7	Rafts	SB7	calcite	Grotta di Su Benatzu
SB8	Moonmilk	SB8	hydromagnesite + aragonite + calcite	Grotta di Su Benatzu
SB12	Stalagmite con Frostworks	SB12 M	aragonite	Grotta di Su Benatzu
		SB12 F	aragonite	Grotta di Su Benatzu
SB9	Stalagmite	SB9 A1	aragonite	Grotta di Su Benatzu
		SB9 CS	calcite	Grotta di Su Benatzu
		SB9 A2	aragonite	Grotta di Su Benatzu
SB14	Frostworks su Stalagmite	SB14		Grotta di Su Benatzu
COR1	Coralloidi Subaerei	COR1C	calcite	Grotta del Corallo
	Coralloidi Subaerei	COR1A	aragonite	Grotta del Corallo
SPA1	Rafts	SP1	aragonite + calcite in tr.	Grotta dello Spaghetto
SPA2	Rafts	SP2	aragonite + calcite in tr.	Grotta dello Spaghetto
SPA3	Eccentrica	SP3	aragonite	Grotta dello Spaghetto
SPA8	Moonmilk	SP8	hydromagnesite + aragonite + calcite in tr	Grotta dello Spaghetto
SPA9	Cortina	SP9 C1	calcite	Grotta dello Spaghetto
		SP9 A1	aragonite	Grotta dello Spaghetto
		SP9 C2	calcite	Grotta dello Spaghetto
		SP9 A2	aragonite	Grotta dello Spaghetto
BTW1	Stalagmite	BTW1	calcite	Grotta Drotsky (Botswana)

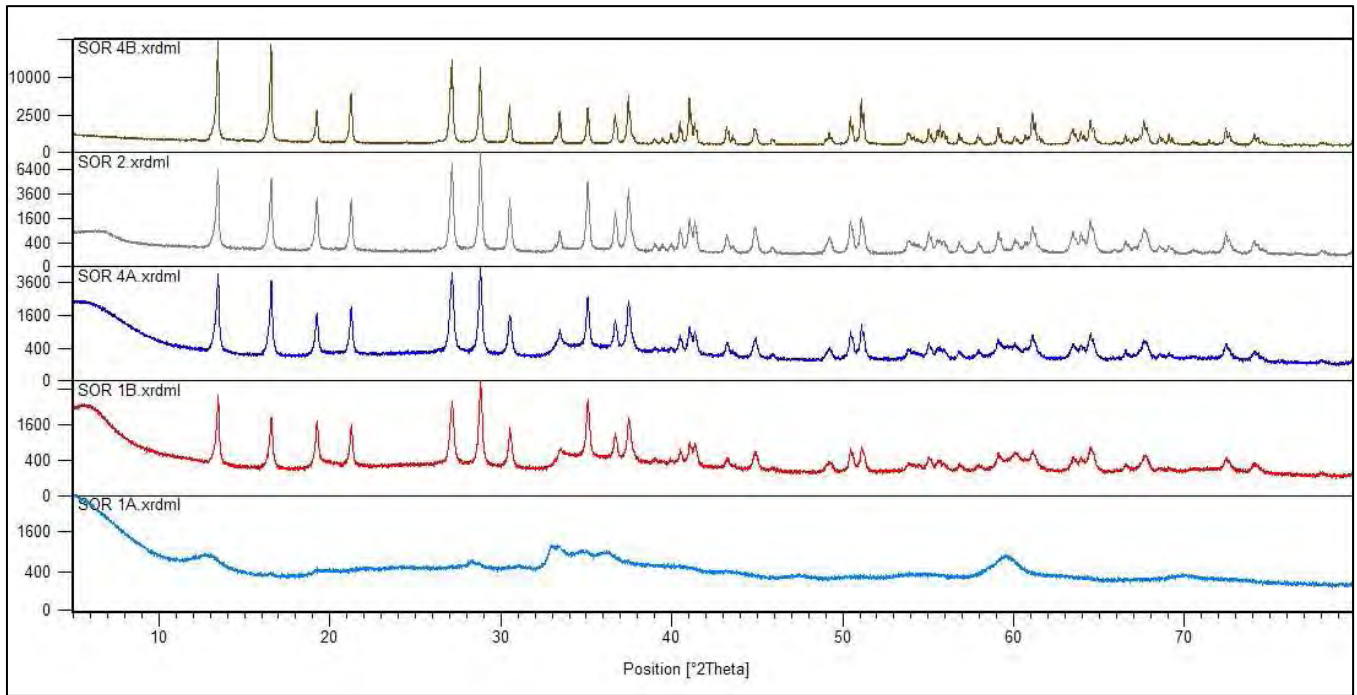
**Tab. 3-3.** Campioni e subcampioni solidi provenienti da altre cavità.

### 3.2 RISULTATI E DISCUSSIONE

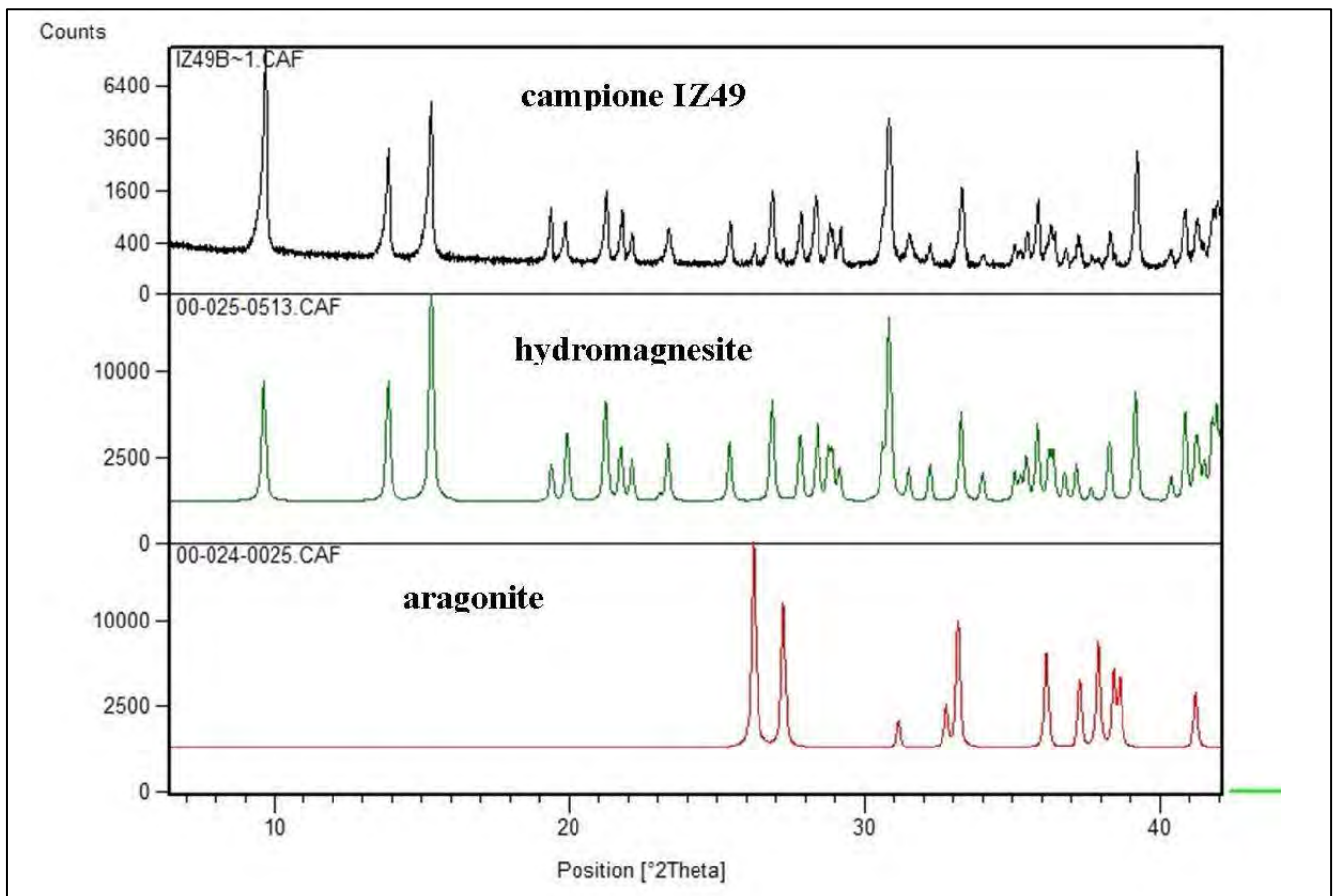
#### 3.2.1 Analisi XRD

Fra i campioni di speleotemi studiati tramite diffrazione di raggi X alcuni sono risultati monofasici ma spesso si tratta di solidi polifasici. I campioni polifasici possono inoltre essere costituiti da porzioni ben differenziabili di fasi mineralogiche differenti oppure da miscele microcristalline di due o più fasi non facilmente separabili. Nel primo caso i campioni sono stati suddivisi in subcampioni. Tale suddivisione è stata effettuata però sia sulla base della composizione mineralogica che dell'aspetto esteriore, per cui è possibile che due subcampioni di uno stesso campione siano costituiti dalla medesima fase e siano stati differenziati sulla base delle loro caratteristiche cromatiche e morfologiche.

Nelle tabelle 1, 2 e 3 è anche riportato il quadro riassuntivo delle analisi XRD. I campioni provenienti da grotte di miniera sono essenzialmente rappresentati da colate mentre quelli delle restanti cavità, in particolare Is Zuddas, sono rappresentativi di una notevole varietà morfologica. Fra le fasi identificate, alcune sono comuni negli ambienti carsici, come la calcite e l'aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ), altre abbastanza rare, come l'hemimorphite ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ), rinvenuta solamente in grotte di miniera (S.Giovanni, Sa Duchessa e S'Oreri).



**Fig. 3-1.** Confronto fra i diffrattogrammi di diverse hemimorphiti.



**Fig. 3-2.** Diffrattogramma del campione IZ49, contenente hydromagnesite.

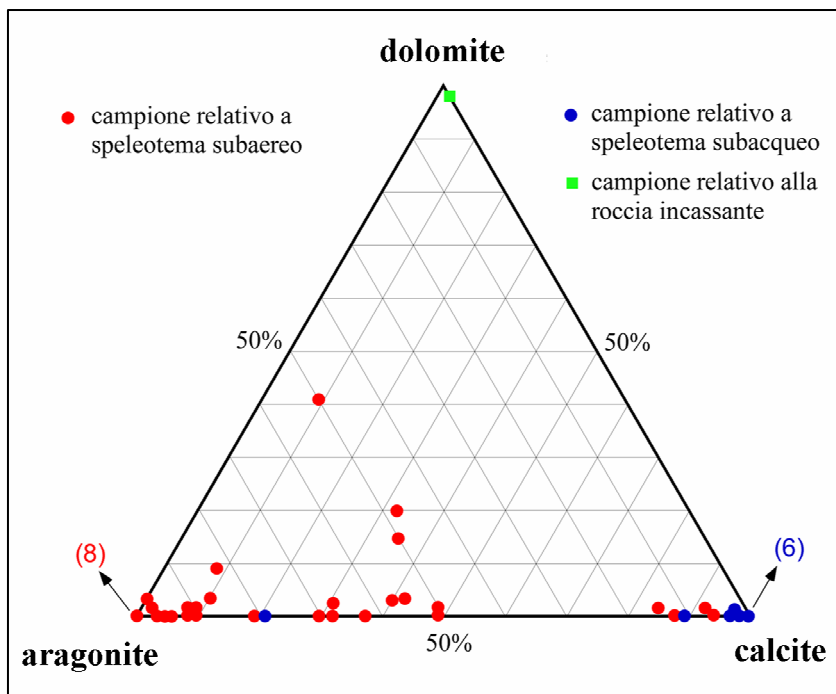
La calcite è stata rinvenuta in tutte le cavità in cui è stato effettuato il campionamento, mentre l'aragonite non è stata trovata solamente nella crovassa di Barega e risulta alquanto diffusa nelle altre grotte, dove talvolta può essere più abbondante della stessa calcite (ad esempio a Is Zuddas, Su Benatzu, Crovassa Azzurra di S. Giovanni). L'hemimorphite è presente sia come unico costituente degli speleotemi (SOR4 e SD2) sia in alternanze con calcite, aragonite (SOR6, SGV13) o una fase amorfa (SOR1). Nella fig. 3-1 vengono posti a confronto i diffrattogrammi di varie hemimorphiti con quello di una fase amorfa (SOR1A) che presenta alcune analogie con questi, tanto da far pensare che tale fase sia un precursore amorfo dell'hemimorphite.

Nelle cavità ubicate in rocce dolomitiche (Is Zuddas, Lo Spaghetto, Su Benatzu), in aggiunta alla calcite e all'aragonite sono presenti carbonati di magnesio, quali huntite ( $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ), hydromagnesite ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). L'huntite e l'hydromagnesite possono costituire campioni monofasici di *moonmilk* (IZ10, IZ15, IZ49) oppure essere associate nel *moonmilk* ad aragonite e calcite (IZ35, SB8, SP8) ma non sono mai state rinvenute in uno stesso campione (fig. 3-2). Ciò suggerisce condizioni ambientali differenti per la loro genesi anche se il fatto che l'huntite e l'hydromagnesite vengano ritrovate pressoché esclusivamente nel *moonmilk*, conferma che queste fasi costituiscono dei precipitati da soluzioni residuali particolarmente ricche in Mg. In letteratura l'hydromagnesite e l'huntite vengono considerate delle fasi precipitate da soluzioni acquose poco mobili e particolarmente residuali, caratterizzate da alti rapporti Mg/Ca (Hill & Forti, 1997), ma l'hydromagnesite dovrebbe prediligere ambienti a minore  $\text{pCO}_2$  (Lippmann, 1973). Le osservazioni della localizzazione delle due fasi all'interno della Grotta di Is Zuddas sembra confermare questo assunto, in considerazione del fatto che l'hydromagnesite a Is Zuddas viene rinvenuta nella parte più arieggiata e prossima agli ingressi della grotta. L'huntite invece è presente nella parte più profonda e distante dagli ingressi.

La dolomite non è mai presente quale unico costituente di speleotemi. Essa risulta generalmente associata ad aragonite e/o a calcite magnesifera in speleotemi di origine subaerea e per lo più in concrezioni coralloidi della Grotta Is Zuddas.

Dall'osservazione della distribuzione delle fasi nei vari ambienti deposizionali della Grotta di Is Zuddas, emerge una certa zonazione della dolomite e dei due polimorfi del carbonato di calcio (Caddeo et al., 2007). La dolomite è stata rinvenuta esclusivamente in speleotemi subaerei, sia massivi che ramificati. La calcite è presente ma generalmente risulta subordinata all'aragonite. In particolare, negli speleotemi subaerei massivi la calcite si alterna all'aragonite in strati cristallini ben differenziabili, mentre nei coralloidi subaerei la calcite è

generalmente presente in strati polifasici microcristallini, contenenti anche aragonite e talvolta dolomite. In tali coralloidi sono frequenti invece strati di sola aragonite. La calcite, al contrario, sembra prevalere all'interno delle vaschette, in ambienti deposizionali subacquei, i quali sono facilmente riconoscibili dall'associazione di tipici speleotemi subacquei, come *rafts*, *shelfstones*, *gours*, coralloidi subacquei, e dalla presenza di livelli di stazionamento dell'acqua. In tali ambienti gli speleotemi generatisi al di sotto dell'interfaccia aria-acqua risultano prevalentemente costituiti da coralloidi subacquei e da *pool spar* di sola calcite. Tali depositi presentano aspetto cristallino, che risulta particolarmente accentuato nel caso della tipologia *pool spar*, dove i cristalli di calcite possono raggiungere talvolta dimensioni decimetriche. In tali ambienti l'aragonite, quando presente, costituisce speleotemi di superficie, come *rafts* e *shelfstones*, oppure può presentarsi sotto forma di coralloidi subacquei che sembrano essersi formati appena al di sotto dell'interfaccia aria acqua. Tali coralloidi sono stati rinvenuti in connessione con *shelfstones* e *rafts* (IZ 90) o sulle pareti di *gours* delimitanti pozze profonde non più di 10 cm (IZ 7). Riassumendo, la calcite sembra essere la fase prevalente in speleotemi di origine subacquea mentre l'aragonite prevale in ambiente subaereo. Il grafico triangolare di fig. 3-3 schematizza quanto detto.



**Fig. 3-3.** Distribuzione di calcite, aragonite e dolomite negli speleotemi subaerei e subacquei.

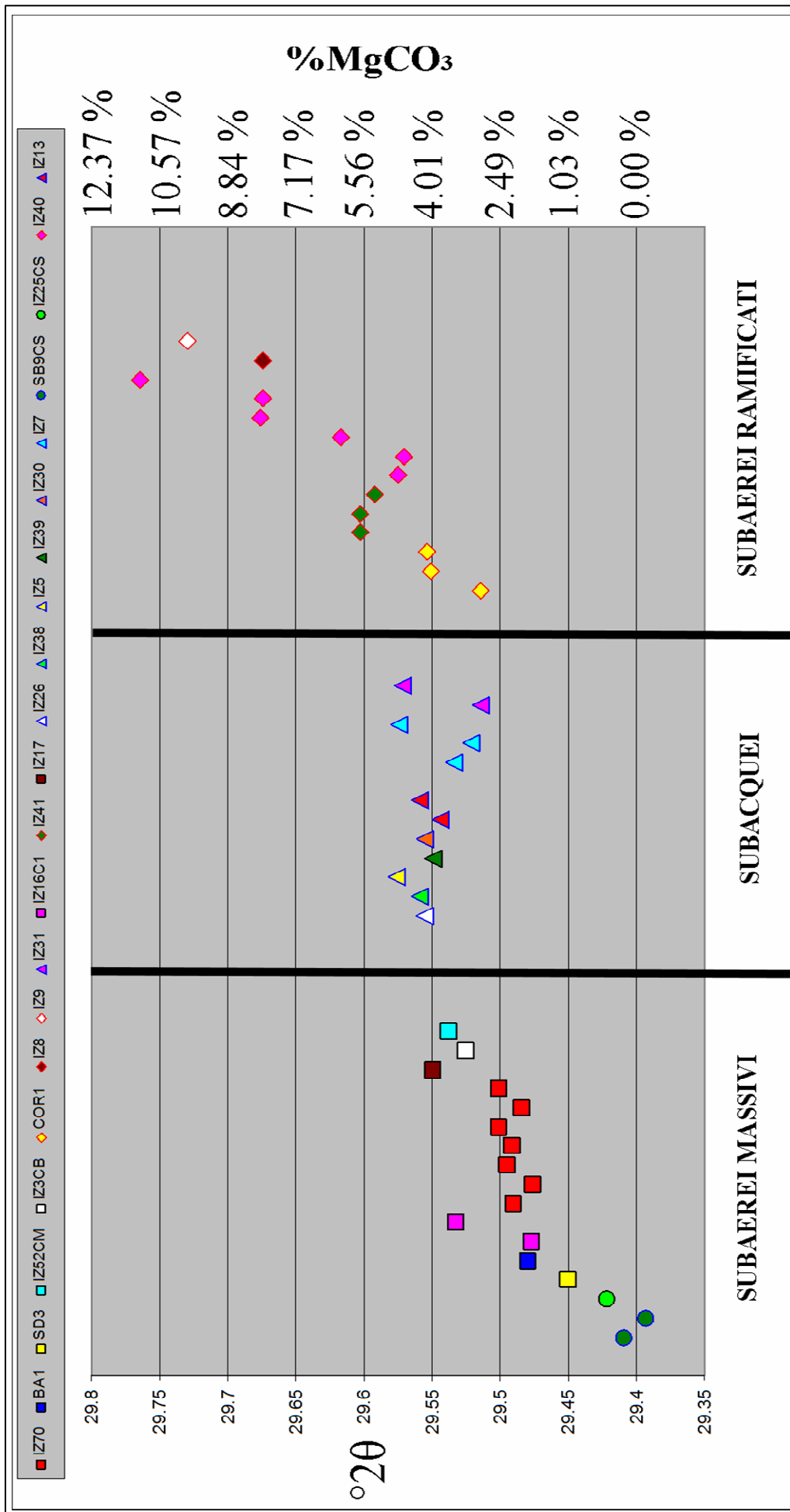
A tale proposito è interessante notare che in alcune pozze ormai prosciugate sono state rinvenute *rafts* di aragonite e coni di calcite. I coni derivano dal deposito sul fondo della

pozza di *rafts* flottanti in superficie sotto un punto di stillicidio. Quando la goccia cade sulla superficie della pozza, spinge verso il basso le eventuali *rafts* ivi presenti, che non più sostenute dalla tensione superficiale, vanno a fondo, essendo più dense dell'acqua. I coni subacquei in sostanza, derivano dalle *rafts* superficiali e la fase di cui sono costituiti non ha avuto origine in condizioni subacquee. Considerato quindi che le *rafts* rinvenute sono aragonitiche ed i coni calcitici, si potrebbe pensare che le *rafts* di aragonite, passando dalla superficie al fondo della pozza, possano andare incontro ad un cambio di fase. Il che sarebbe la prova di una minore stabilità dell'aragonite in ambiente subacqueo e spiegherebbe la maggiore abbondanza della calcite sotto l'interfaccia aria-acqua. Una risposta a questa supposizione deve passare attraverso la determinazione del tipo di origine (primaria o secondaria) della calcite costituente i coni.

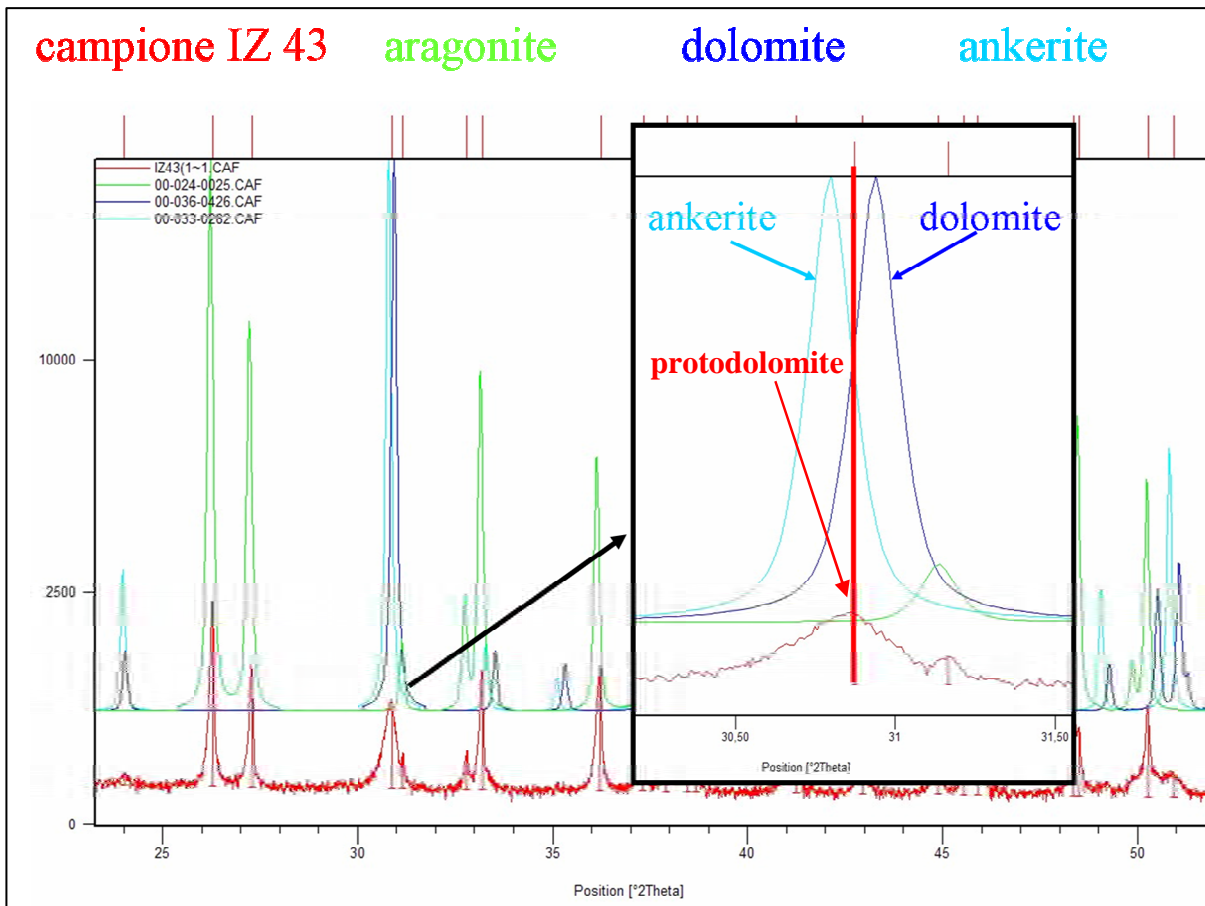
Dalle analisi XRD effettuate sulle calciti è stato possibile evidenziare delle differenze fra i diffrattogrammi risultanti per quanto concerne lo sfasamento dei picchi secondo l'angolo  $2\theta$ . Tali sfasamenti, a parità di condizioni strumentali e di preparazione del campione, sono attribuibili a cambiamenti della distanza interplanare ( $d$ ) come conseguenza di modificazioni strutturali indotte dalla presenza di ioni minori, quali ad esempio il Mg. In particolare i picchi risultano tanto più sfasati verso angoli maggiori quanto maggiore è la concentrazione in Mg nella calcite (Bischoff et al., 1983). Lo studio dello sfasamento dei picchi può risultare utile per determinare con una certa approssimazione il contenuto in Mg di calciti presenti in associazione ad altre fasi, soprattutto nei casi in cui risulti particolarmente difficile l'analisi chimica della singola calcite.

Come è noto, il picco relativo alla famiglia di piani  $(10\bar{1}4)$  rappresenta il picco principale del diffrattogramma della calcite. In riferimento a tale picco, in fig. 3-4 sono stati riportati i corrispondenti valori dell'angolo  $2\theta$  per calciti di varie tipologie di speleotemi e le rispettive percentuali in  $MgCO_3$ . Tale rappresentazione mostra che negli speleotemi in questione è presente un ampio intervallo di calciti magnesifere. Si passa da calciti quasi pure e prive in Mg a calciti contenenti fino al 12% in  $MgCO_3$ . Anche in questo caso si nota una distribuzione non casuale in funzione delle diverse tipologie di speleotemi. Si può dire infatti che le calciti presenti in speleotemi subaerei massivi hanno quantità non superiori a 4-5% di  $MgCO_3$ ; le calciti subacquee possono contenere quantità di Mg leggermente superiori ma comunque non oltre il 5-6%; mentre le calciti subaeree di aggregati ramificati (concrezioni coralloidi) risultano essere quelle mediamente più magnesifere. Ricordiamo che queste ultime sono proprio le calciti che si rinvencono negli strati polifasici dei coralloidi di Is Zuddas.

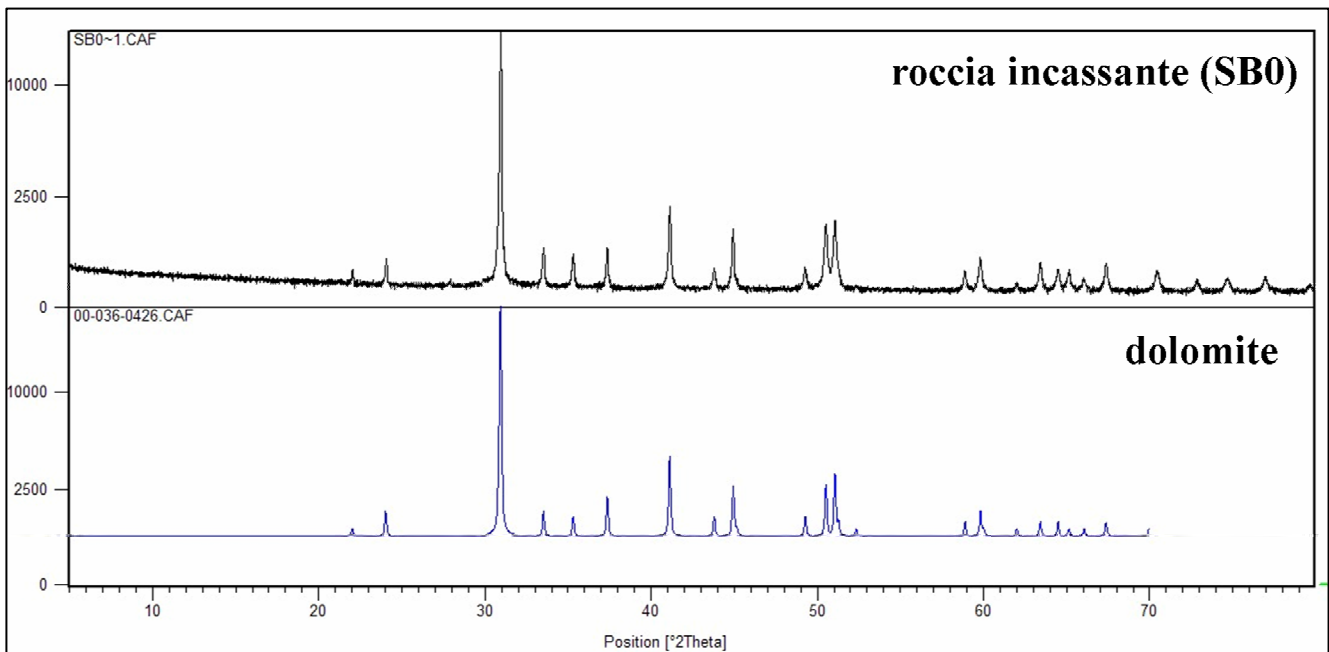




**Fig. 3-4.** Valori angolari  $2\theta$  relativi al picco di diffrazione principale per le calciti di diversi campioni. È anche riportata la corrispondente percentuale molare in  $MgCO_3$  secondo Bischoff et al. (1983).



**Fig. 3-5.** Spostamento del picco principale della protodolomite del campione IZ43 rispetto ai picchi della dolomite e dell'ankerite.



**Fig. 3-6.** Confronto tra il diffrattogramma di una dolomite e quello relativo alle polveri della roccia incassante della cavità di Su Benatzu.

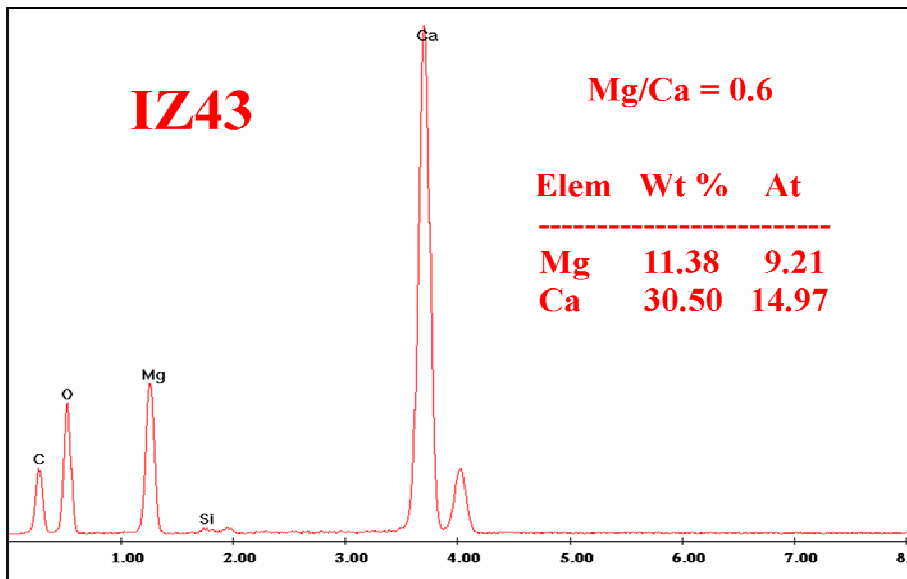
Attraverso lo studio degli *shift* dei picchi risulta che questi interessano non solo la calcite ma anche la dolomite. I picchi delle dolomiti rinvenute negli speleotemi di Is Zuddas risultano leggermente spostati verso angoli minori rispetto a quello della dolomite pura e sono compresi tra questo ed il picco dell'ankerite, come illustrato nella fig. 3-5. Questo potrebbe indurre a pensare che tale fase sia una dolomite ferrifera (o ankerite), in realtà esiste anche la possibilità che si possa trattare di protodolomite ( $\text{Ca}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}(\text{CO}_3)_2$ ). La protodolomite è infatti una dolomite avente un eccesso di Ca a scapito del Mg, con rapporti molarli Mg/Ca inferiori ad 1 fino ad 1/3. L'eccesso del Ca determina un incremento della distanza interplanare rispetto alla struttura della dolomite e anche in questo caso ne consegue uno *shift* del picco di diffrazione più intenso. La protodolomite è quindi caratterizzata, analogamente all'ankerite, da valori più bassi del corrispondente angolo  $2\theta$  rispetto alla dolomite pura (Kelleher & Redfern, 2002; Kolo et al., 2007).

Le analisi diffrattometriche della roccia incassante (IZ0, IZ46R e SB0) hanno dimostrato che questa è una dolomia, essendo costituita da almeno il 98% di dolomite (fig. 3-6). Il picco della dolomite presente nella roccia incassante, come ovvio, corrisponde a quello della dolomia pura. Ciò ha permesso di escludere che la fase dolomitica rinvenuta negli speleotemi sia la stessa della roccia incassante e che quindi tale fase abbia un'origine detritica. Lo *shift* del picco nella dolomite degli speleotemi lascia pensare quindi che si tratti di una fase autigena. La presenza di dolomite quale costituente degli speleotemi è stata segnalata in varie cavità ma ci sono al momento idee diverse circa la possibilità o meno che questa fase possa precipitare direttamente da soluzioni acquose. Secondo Martini (1987), la precipitazione diretta di dolomite è possibile in ambienti di grotta ma vari autori ne hanno evidenziato la genesi secondaria (Polyak, 1992; Alonso-Zarza & Martin-Peres, 2008).

### **3.2.2 Analisi SEM/EDX**

Le osservazioni al SEM e le microanalisi semiquantitative EDX su campioni contenenti dolomite hanno permesso di riconoscere una fase magnesifera caratterizzata da rapporti Mg/Ca variabili tra 0.3 e 0.6. Lo spettro EDX ottenuto per tale fase relativamente al campione IZ43 che contiene solo aragonite e dolomite (fig. 3-5), è riportato in fig. 3-7, dove vengono anche indicate le percentuali dei due elementi ricavate dall'analisi semiquantitativa. Gli stessi rapporti Mg/Ca vengono osservati in altri campioni contenenti dolomite oltre che calcite ed aragonite. Queste analisi ci portano a pensare in definitiva che la fase dolomitica rinvenuta tramite XRD in questi campioni sia in realtà una protodolomite. Più che di protodolomite tuttavia, si dovrebbe parlare di protodolomiti a diversa composizione, dato che il rapporto

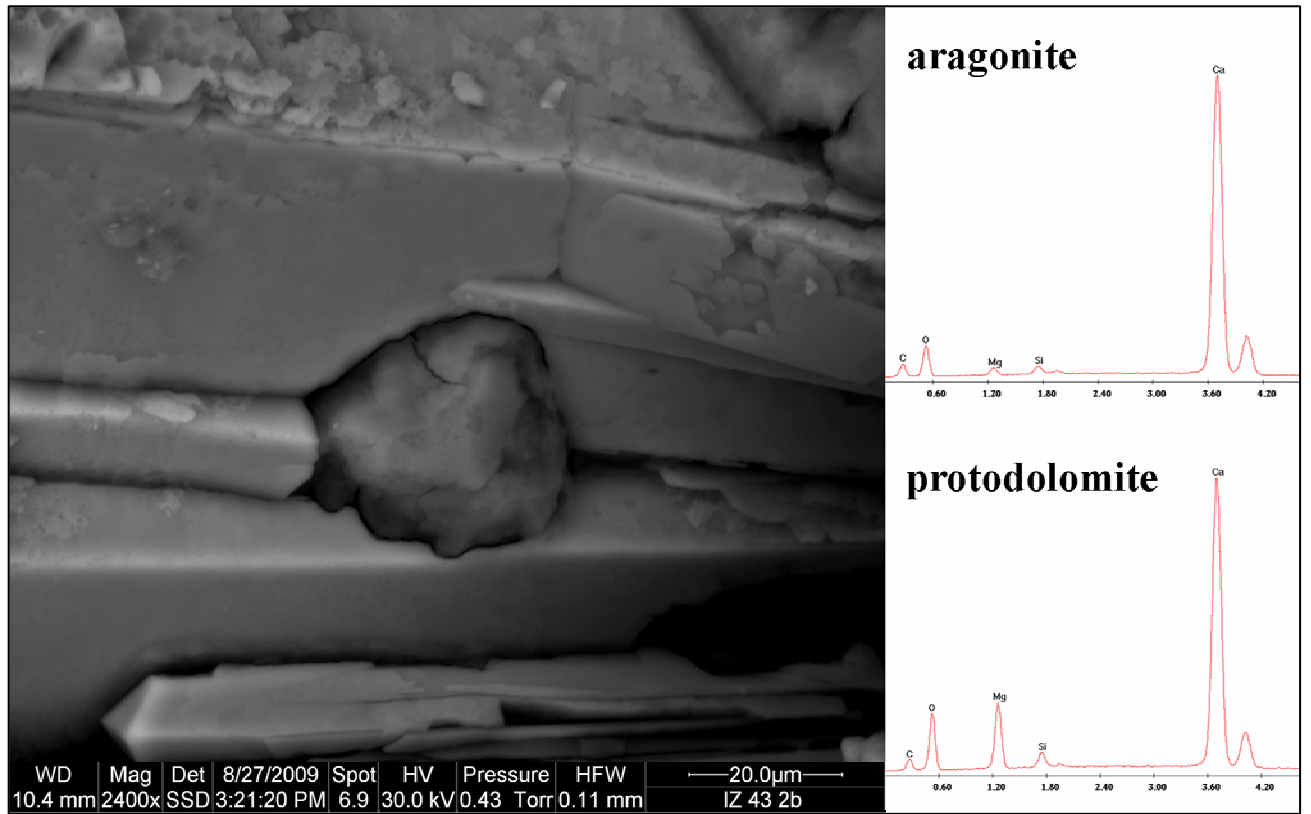
Mg/Ca è abbastanza variabile. Questo spiega, da un lato l'ampiezza del picco nel diffrattogramma della protodolomite e dall'altro il suo diverso spostamento fra un campione e l'altro. Al SEM la protodolomite è facilmente individuabile sia attraverso osservazioni in elettroni retrodiffusi, per la sua minore luminosità rispetto ad aragonite e calcite (fig. 3-8), sia in elettroni secondari, per la tipica forma romboedrica dei minuscoli cristallini che la costituiscono. Tali cristalli mostrano generalmente dimensioni inferiori ai 50  $\mu\text{m}$ .



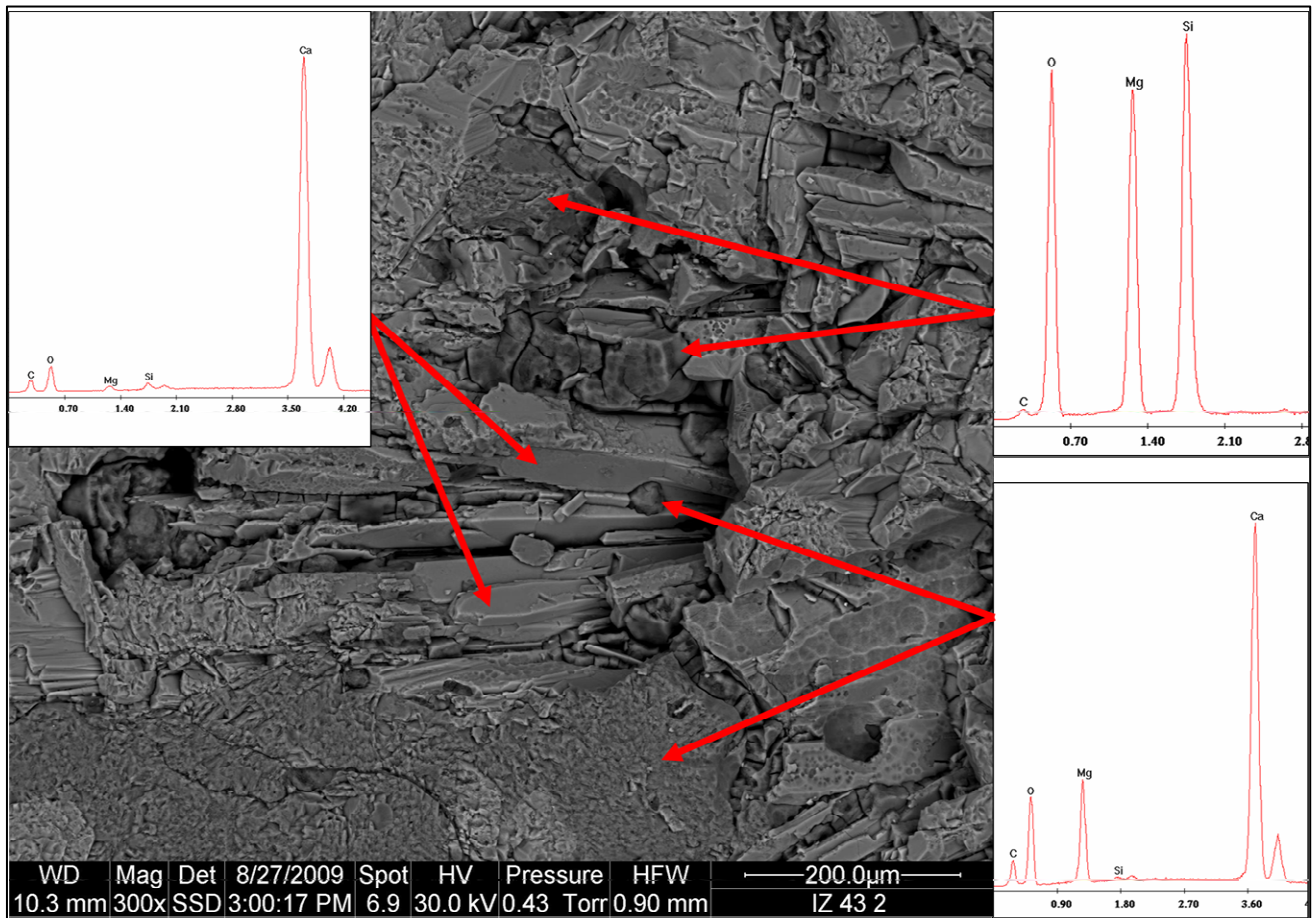
**Fig. 3-7.** Spettro EDX ed analisi semiquantitativa della protodolomite nel campione IZ43



**Fig. 3-8.** Immagine SEM mostrante uno strato di protodolomite (P) neomorfica su aragonite (A). Campione IZ8.

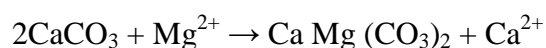


**Fig. 3-10.** Immagine SEM mostrante un cristallo di protodolomite derivante da sostituzione di aragonite.



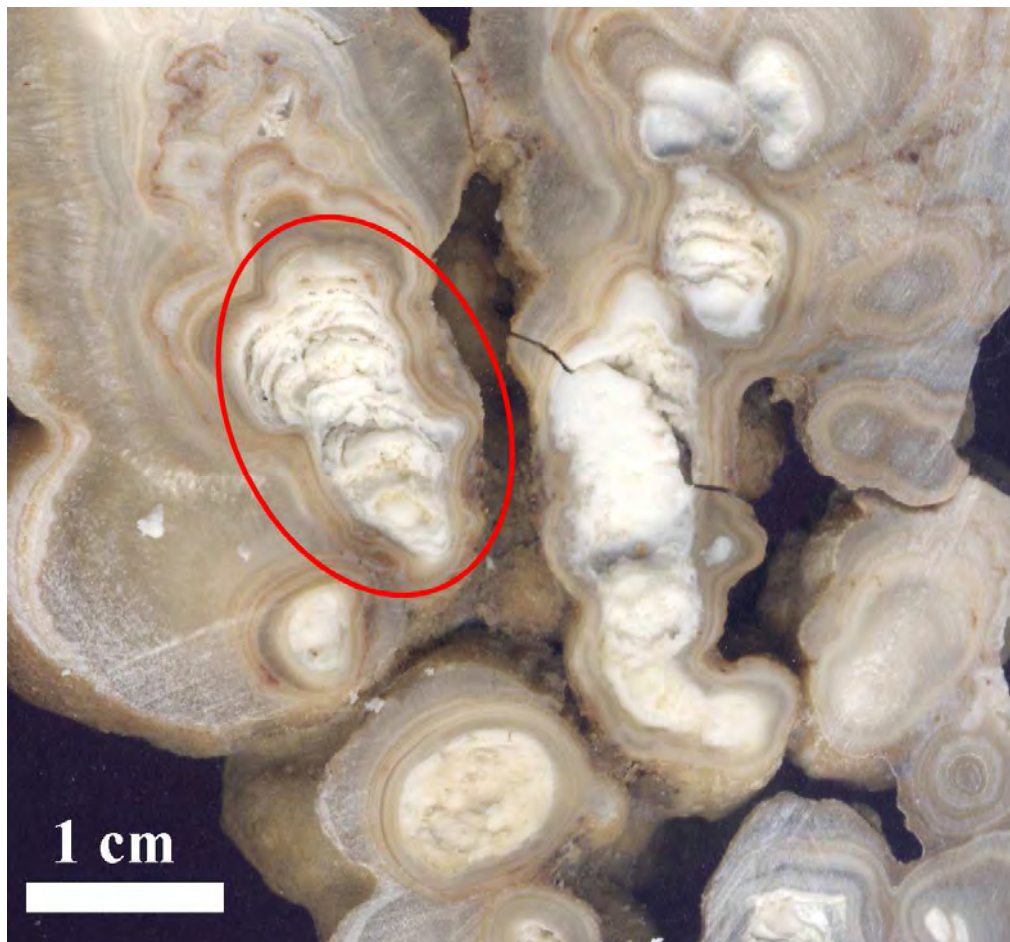
**Fig 3-11.** Immagine SEM in *backscattered* mostrante varie fasi nel campione IZ43. Sono presenti aragonite protodolomite ed un silicato di Mg (sepiolite?).

Le osservazioni al SEM effettuate sulla protodolomite hanno permesso di acquisire informazioni circa la sua origine. In particolare la protodolomite sembra derivare da sostituzione di aragonite. Considerando ad esempio l'immagine di fig. 3-8, acquisita al SEM in elettroni rettrodiffusi sul campione IZ8, si possono notare cristalli aghiformi di aragonite rivestiti da uno strato di protodolomite. Tale strato protodolomitico è caratterizzato da differenti contenuti in Mg, come mostrano le diverse tonalità di grigio. Le frecce blu indicano evidenze della sostituzione di aragonite al contatto con la protodolomite. Alcune parti dei cristalli di aragonite sono isolati nella matrice di protodolomite ed evidenziano bordi irregolari. Tale indicazione deriva anche dall'immagine di fig. 3-10 ottenuta dall'analisi al SEM del campione IZ43, dove un cristallo di protodolomite ha chiaramente avuto origine tra due cristalli di aragonite per sostituzione di questi ultimi. Ciò è suggerito dai bordi irregolari perfettamente combacianti fra il cristallo di protodolomite e i due cristalli di aragonite. In fig. 3-10 è anche riportato il dettaglio delle microanalisi EDX effettuate sull'aragonite e sul cristallo di protodolomite. Le osservazioni al SEM, in conclusione, permettono di affermare che la protodolomite dei campioni di Is Zuddas ha un'origine secondaria e deriva dalla sostituzione dell'aragonite, cui per altro è sempre associata. È meno chiaro però quale possa essere la sorgente del Mg. In teoria la sola presenza di soluzioni acquose ricche in Mg può favorire il neomorfismo di protodolomite su aragonite (Thraillkill, 1968; Broughton, 1974) secondo la reazione:

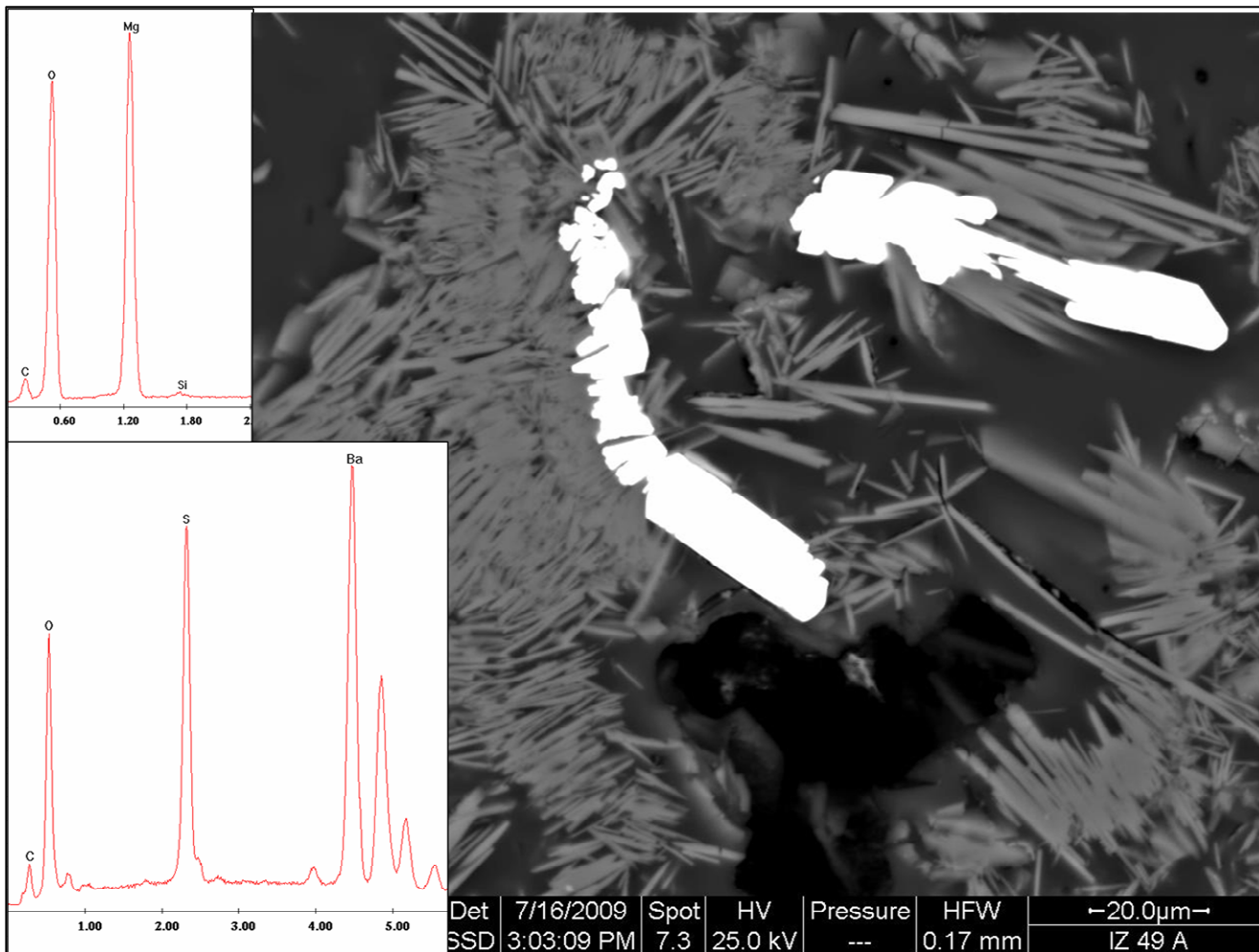


Tuttavia non è da escludere un coinvolgimento di altre fasi metastabili magnesifere, quali huntite, hydromagnesite e sepiolite ( $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A tale proposito, nello stesso campione di fig. 3-10, a una distanza di 100  $\mu\text{m}$  dal punto in cui è stata messa in evidenza la presenza di *replacement* tra aragonite e protodolomite, è stato individuato un silicato di Mg che potrebbe rappresentare una sorgente di Mg (fig 3-11). Potrebbe trattarsi di sepiolite, considerato che il Mg tende a dare origine a minerali idrati e che la sepiolite è già stata segnalata quale possibile costituente di speleotemi (Urbani et al., 1995; Finlayson & Web, 1988; Alonso-Zarza & Martín-Pérez, 2008). Data la sua scarsa quantità, questa fase silicatica di Mg non viene rilevata tramite XRD, quindi al momento non è possibile confermare che si tratti effettivamente di sepiolite. Alonso-Zarza & Martín-Pérez (2008) hanno rinvenuto relitti di sepiolite e huntite in speleotemi contenenti protodolomite ed attribuiscono la formazione di protodolomite alla sostituzione di aragonite e/o huntite. Non è possibile al momento

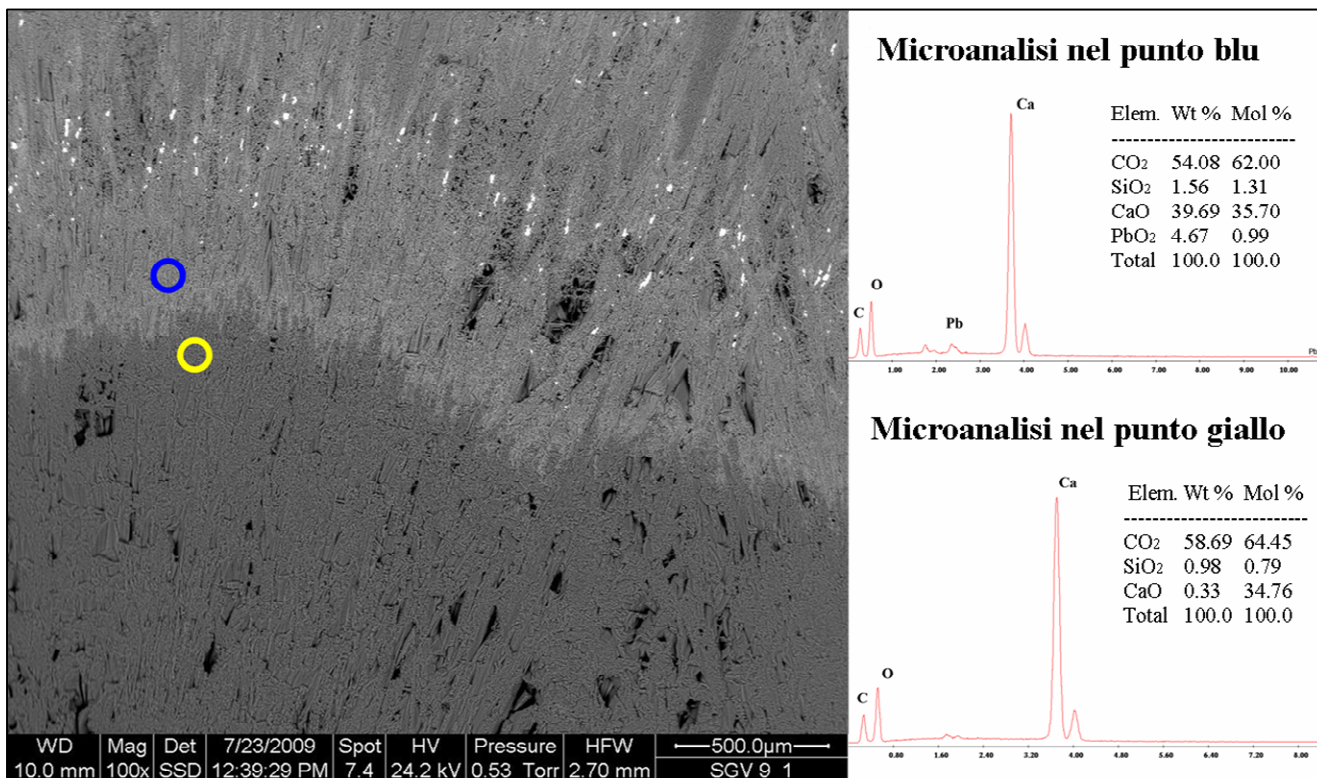
confermare che anche per gli speleotemi di Is Zuddas la protodolomite possa derivare dalla trasformazione di fasi magnesifere, ed ulteriori indagini sono necessarie a tale proposito. Tuttavia ci sono alcuni indizi a favore di questa ipotesi. L'huntite e l'hydromagnesite non sono mai state rinvenute nelle zone più antiche degli speleotemi, ma solo nella loro superficie e nel *moonmilk* in formazione o recente. Le sezioni di alcune concrezioni coralloidi subaeree hanno evidenziato al loro interno la presenza di una sostanza bianca microcristallina simile al *moonmilk* che risulta costituita da misture di protodolomite con aragonite e talvolta calcite, la quale non è stata analizzata al SEM. Essa ha un aspetto tufaceo, con vuoti che sembrano dovuti a riduzioni in volume. Ciò suggerisce un *replacement* di *moonmilk* tramite protodolomite, che è più densa rispetto all'huntite e all'hydromagnesite, come mostra la fig. 3-12, relativa al campione IZ40. Inoltre nel *moonmilk* vengono rinvenute associazioni di huntite oppure hydromagnesite + aragonite e tracce di calcite, mentre nell'ipotetico *moonmilk* primigenio di fig. 3-12 le associazioni risultano: protodolomite + aragonite + calcite.



**Fig. 3-12.** Zona interna al coralloide subaereo IZ40, costituita da protodolomite ed aragonite.



**Fig. 3-13.** Immagine SEM in *backscattered*, mostrante cristalli di barite nel *moonmilk* di hydromagnesite del campione IZ49.



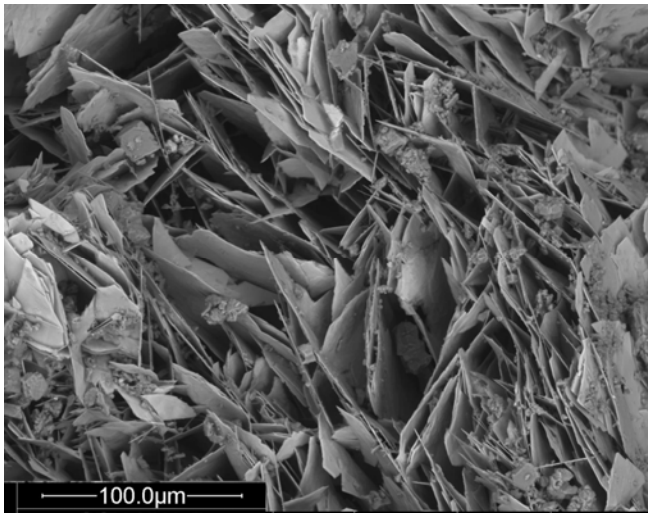
**Fig. 3-14.** Immagine SEM in *backscattered*, mostrante una zona di passaggio tra l'aragonite povera in Pb (SGV9AA) e l'aragonite plumbifera (SGV9AP).



Sulla base delle analisi chimiche EDX sono state riconosciute come probabili anche alcune fasi minori quali: barite ( $\text{BaSO}_4$ ), cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ), aurichalcite ( $(\text{ZnCu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) e smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ). Tra queste la barite è la più comune, essendo rinvenuta con una certa frequenza sia a Is Zuddas che nelle grotte di miniera. La barite è facilmente riconoscibile in modalità *backscattered*, per la sua maggiore luminosità rispetto alla matrice di carbonato di calcio, e si presenta generalmente con cristalli ad abito tabulare di lunghezza non eccedente i 100  $\mu\text{m}$  (fig. 3-13). Può risultare inclusa nella calcite, nell'aragonite, nella protodolomite o nell'hydromagnesite. In fig. 3-8 si osservano alcuni cristalli di barite nello strato di protodolomite (IZ8) mentre in fig. 3-13 la barite viene osservata nel *moonmilk* di hydromagnesite (IZ49). La presenza di barite nel *moonmilk* suggerisce che essa sia una fase autigena, data la scarsa capacità di trasporto di fasi detritiche propria delle soluzioni da cui il *moonmilk* precipita. Non è comunque possibile al momento escludere un'origine detritica per la barite rinvenuta nella calcite o nell'aragonite.

Al SEM risalta in modo particolarmente evidente per la sua luminosità in modalità *backscattered* anche la cerussite. I cristalli di cerussite hanno dimensione non superiore a 50  $\mu\text{m}$  e sono stati rinvenuti all'interno di strati di aragonite, sia in una colata di parete della crovassa azzurra di S. Giovanni (SGV9AP) sia in colate della crovassa di S'Orieri (SOR6AV). La loro presenza sembra indicare incrementi della concentrazione in Pb nelle soluzioni acquose alimentanti. Le inclusioni di cerussite infatti sono localizzate in corrispondenza di una matrice di aragonite plumbifera nettamente differenziabile rispetto a strati aragonitici poveri in Pb e privi di cerussite. Al SEM le transizioni dall'aragonite povera in Pb all'aragonite plumbifera sono marcati da brusche variazioni in luminosità della matrice carbonatica (fig.3-14). La cerussite inoltre è localizzata lungo orizzonti paralleli agli strati di crescita, indicando che in corrispondenza di tali orizzonti le acque raggiungevano temporaneamente dei picchi di concentrazione in Pb e condizioni di sovrasaturazione.

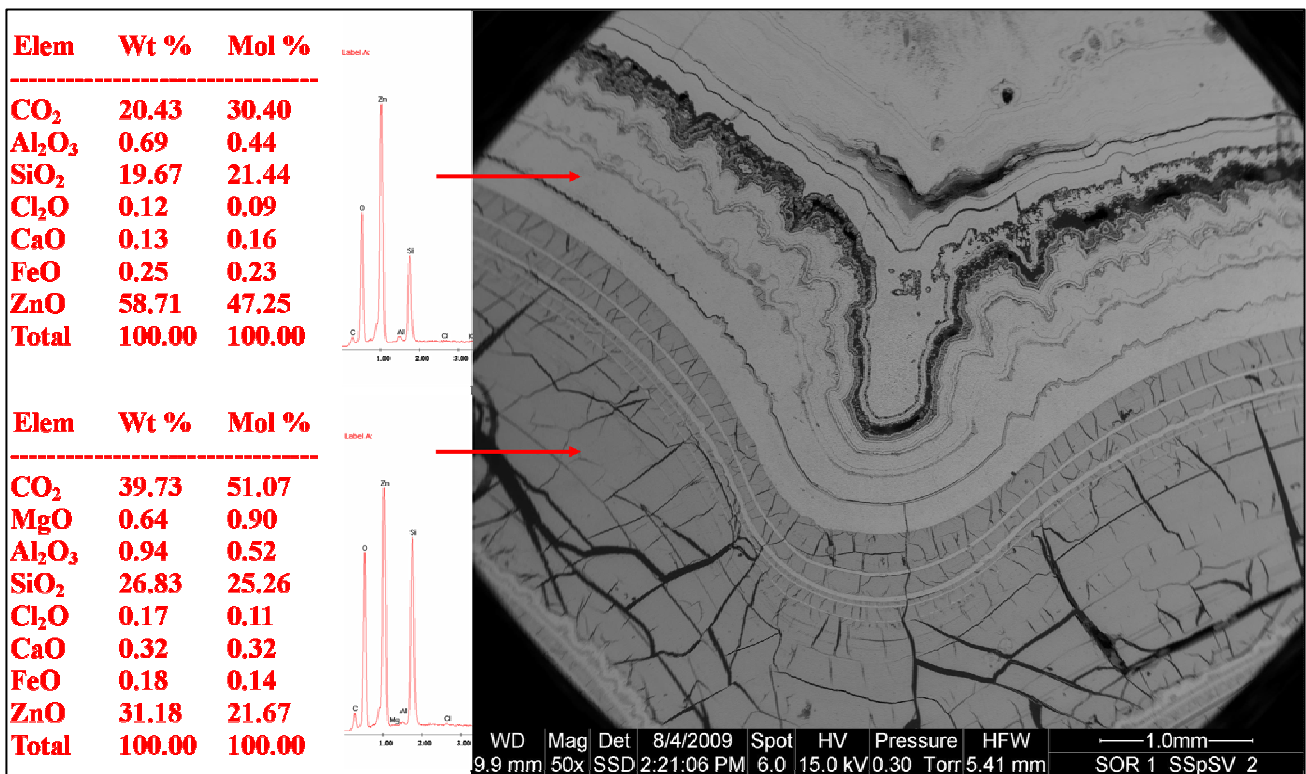
Sempre in colate di S. Giovanni Miniera, ma incluse in strati di calcite, sono state osservate la smithsonite e l'aurichalcite. Quest'ultima (fig. 3-15) sembra essere la causa della colorazione azzurra di alcuni strati di calcite, visto che la matrice calcitica è incolore mentre le inclusioni di aurichalcite esibiscono un colore azzurro e risultano facilmente riconoscibili anche a occhio nudo, almeno nelle zone in cui sono maggiormente addensate (fig. 3-16). Queste zone possono raggiungere al massimo pochi millimetri di ampiezza.



**Fig. 3-15.** Cristalli di aurichalcite visti al SEM.



**Fig. 3-16.** Campione SGV10, costituito da calcite con inclusioni di aurichalcite che impartiscono la colorazione azzurra.



**Fig. 3-17.** Campione SOR1 visto al SEM in *backscattered*. Sono riportate le analisi semiquantitative relative ai punti indicati.

Per quanto riguarda invece la fase amorfa alternata ad hemimorphite del campione SOR1, le indagini tramite SEM/EDX evidenziano in essa la presenza di Si e Zn quali elementi

maggiori. Questa fase è quindi costituita da un silicato di Zn e potrebbe essere effettivamente un precursore amorfo dell'hemimorphite, come già suggerito dal confronto dei diffrattogrammi di fig. 3-1. Gli spettri EDX restituiti dalle microanalisi effettuate su tale fase sono simili a quelli ricavati dalle analisi sull'hemimorphite, da cui però differiscono per un minore rapporto Zn/Si. Il silicato di Zn amorfo sembra quindi impoverito in Zn rispetto all'hemimorphite cristallina. In fig. 3-17 è riportata un'immagine acquisita al SEM in elettroni retrodiffusi in cui è distinguibile uno strato più scuro, corrispondente al silicato amorfo, sopra il quale è presente uno strato di hemimorphite cristallina visibilmente più chiaro. Oltre agli spettri ottenuti delle microanalisi EDX effettuate nei due diversi strati, viene riportato il dettaglio delle rispettive analisi semiquantitative in ossidi, da cui emerge chiaramente il differente rapporto Zn/Si.

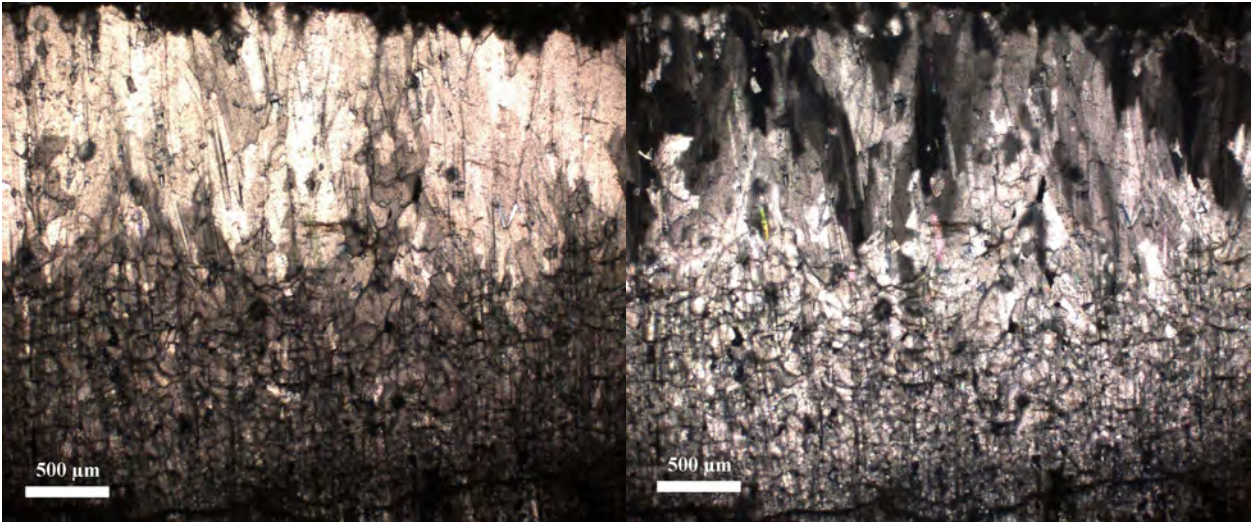
Un'altra importante differenza che emerge dalle osservazioni al SEM delle alternanze tra fase amorfa ed hemimorphite cristallina è rappresentata dalla fratturazione. La fase amorfa infatti, come mostra la fig. 3-17, è percorsa da fratture che s'interrompono in prossimità della fase cristallina, la quale ne è priva.

### **3.2.3 Osservazioni al Microscopio Ottico**

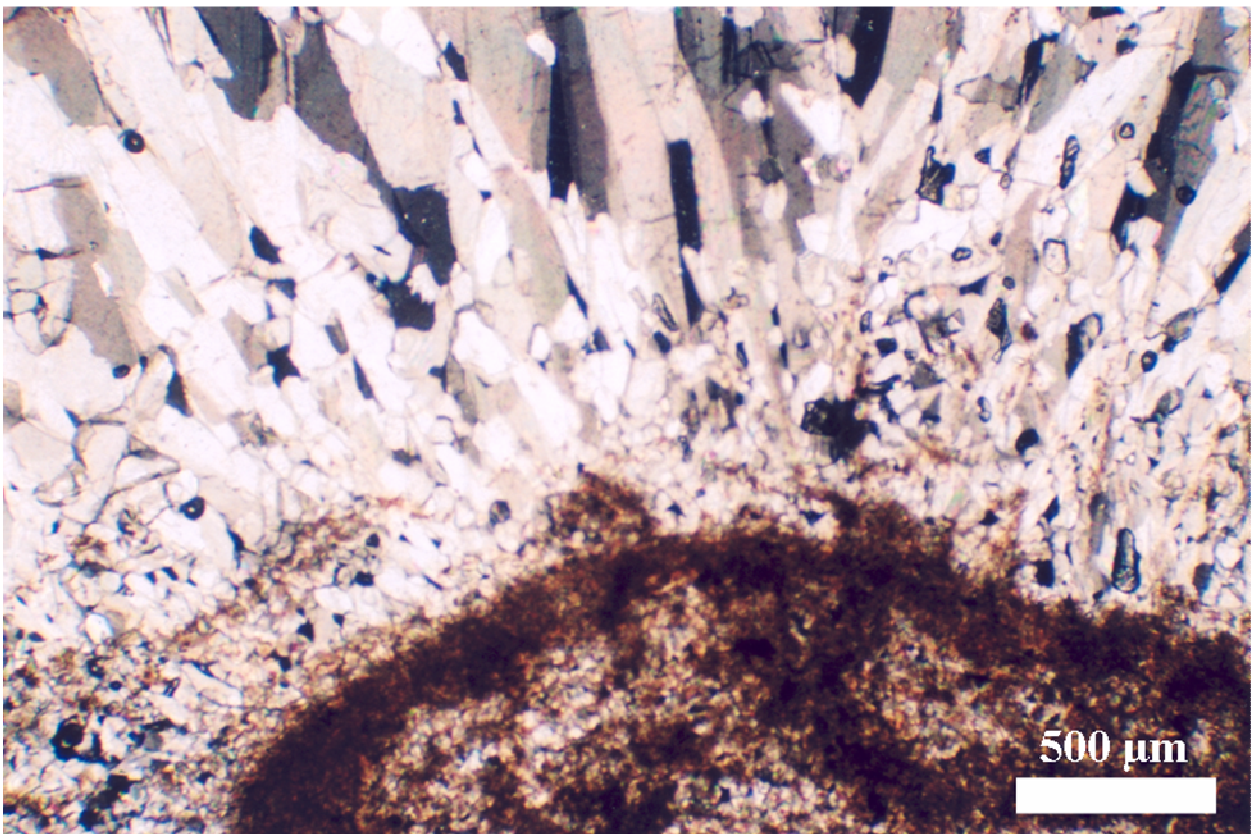
Le osservazioni al microscopio ottico binoculare su campioni intatti e al microscopio ottico polarizzatore su una serie di sezioni sottili hanno contribuito a mettere in evidenza le caratteristiche strutturali degli aggregati cristallini costituenti gli speleotemi e le alternanze fra le fasi principali, le cui caratteristiche vengono di seguito descritte.

Gli aggregati massivi di calcite, visti in sezione sottile mostrano generalmente un aspetto cristallino e gli individui costituenti sono ben differenziabili. I cristalli possono essere circa equidimensionali ed organizzati a mosaico, oppure allungati in una direzione, che solitamente corrisponde alla direzione cristallografica dell'asse c. In questo caso sono paralleli tra loro e circa perpendicolari al substrato su cui hanno avuto origine. Con l'aumentare della distanza dal substrato il numero dei cristalli tende a diminuire, mentre la taglia degli individui superstiti aumenta (fig. 3-18, 3-19 e 3-20). La calcite negli speleotemi massivi si rinviene quindi spesso in tipici aggregati parallelo-colonnari, derivanti da una selezione geometrica per competizione diretta fra individui crescenti a partire da un substrato. Le superfici di contatto fra cristalli (superfici di induzione) sono il risultato dell'interazione fisica fra individui nelle tre dimensioni e non hanno alcun significato cristallografico. Al contrario, le superfici costituenti il profilo del fronte di crescita dell'aggregato corrispondono a facce cristallografiche. L'angolo formato da tali facce in un singolo individuo varia a seconda

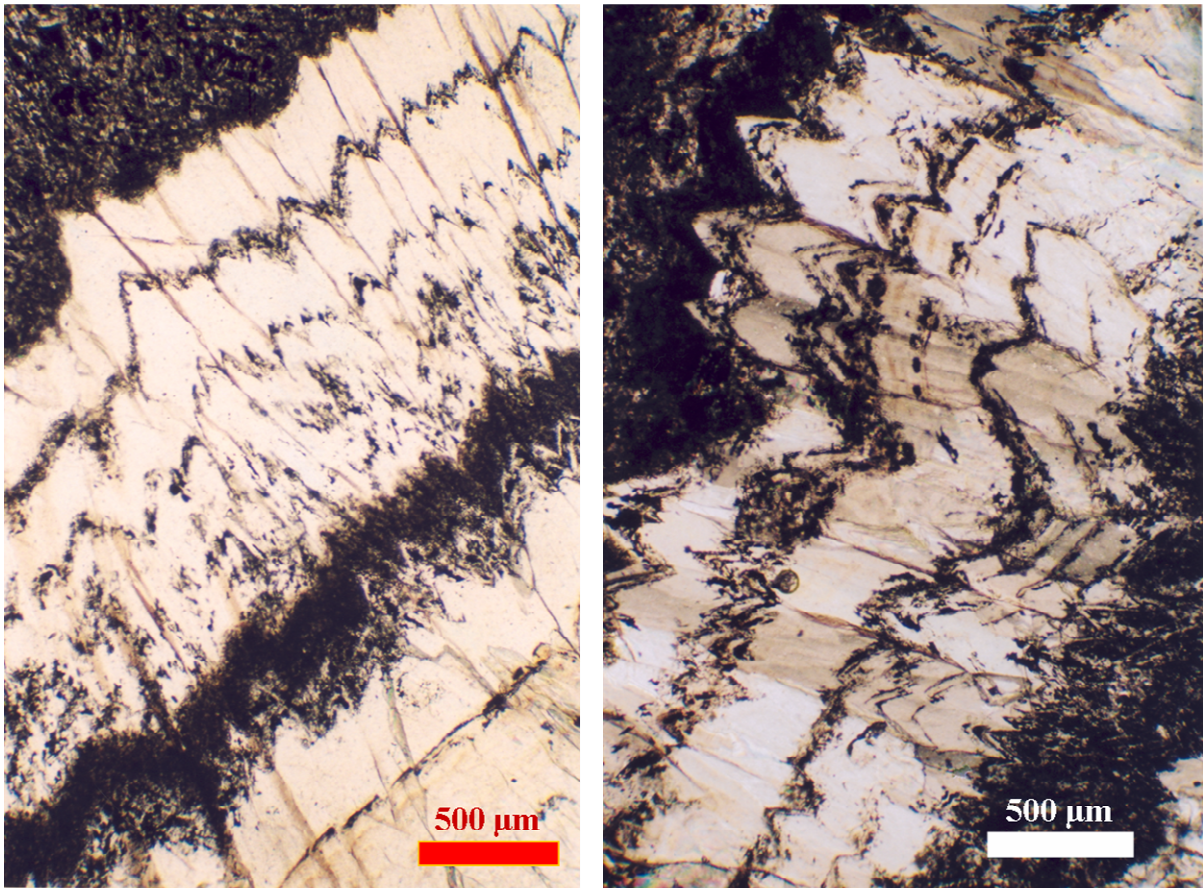
dell'abito prevalente nelle condizioni ambientali in cui l'individuo cristallino cresce (generalmente romboedrico o scalenoedrico).



**Fig. 3-18.** Aggregato parallelo-colonnare di calcite generatosi per selezione degli individui cristallini. Durante la crescita dell'aggregato a partire dal substrato, i cristalli si riducono di numero ed aumentano in taglia. Vista con nicol paralleli (N.P.) a sinistra e con nicol incrociati (N.I.) a destra.



**Fig. 3-19.** Selezione geometrica di individui di calcite in un aggregato parallelo colonnare (vista con N.I.).



**Fig. 3-20.** Aggregato parallelo colonnare di calcite nel campione SGV9. Notare i livelli di impurità che marcano il profilo di un antico fronte di crescita (vista con N.P.).

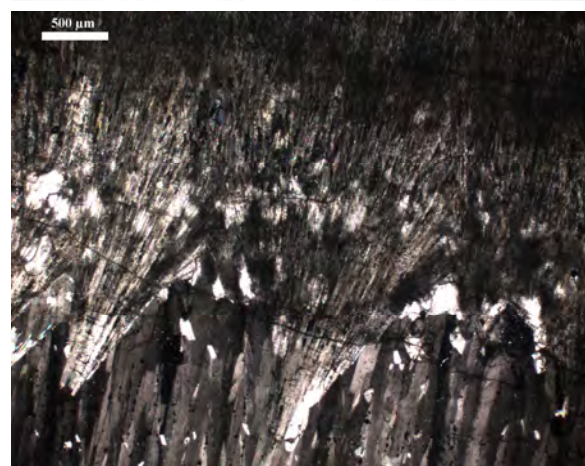
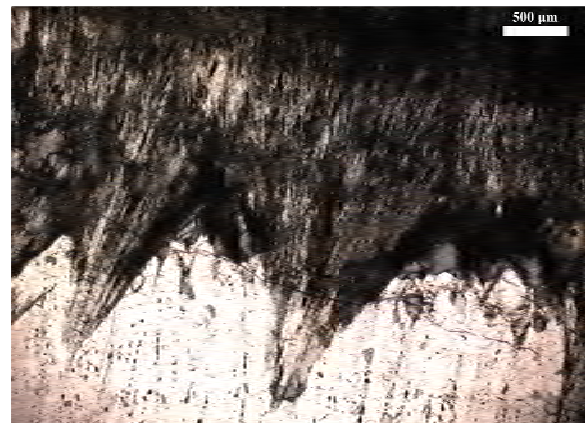
In ciascun aggregato, la presenza delle facce cristallografiche in superficie, orientate nella stessa direzione, è la conseguenza del fatto che gli individui sono orientati lungo la medesima direzione cristallografica. L'andamento "seghettato" della superficie del fronte di crescita è ben visibile osservando la superficie degli speleotemi in tre dimensioni con l'ausilio di un microscopio binoculare ma risulta altrettanto evidente in sezione sottile, sia lungo il profilo attuale, sia lungo profili più antichi della superficie, marcati da particolari concentrazioni di impurità (figg. 3-20).

La calcite degli aggregati parallelo-colonnari è costituita da individui cristallini intatti, cioè privi di dislocazioni interne, come in fig. 3-20. Spesso però, la calcite presenta il fenomeno dello *splitting*, dato che gli individui di cui è costituita risultano suddivisi in subindividui derivanti da un unico cristallite originario. In questo caso, gli individui sono delle sferuliti ed evidenziano delle tipiche morfologie a ventaglio, i cui subindividui divergono da un punto comune, corrispondente al nucleo cristallino originario. La distinzione tra gli individui ed i subindividui è quindi possibile osservando l'origine della divergenza delle unità cristalline. Se la divergenza degli assi di crescita è dovuta a semplice curvatura del substrato su cui ha avuto

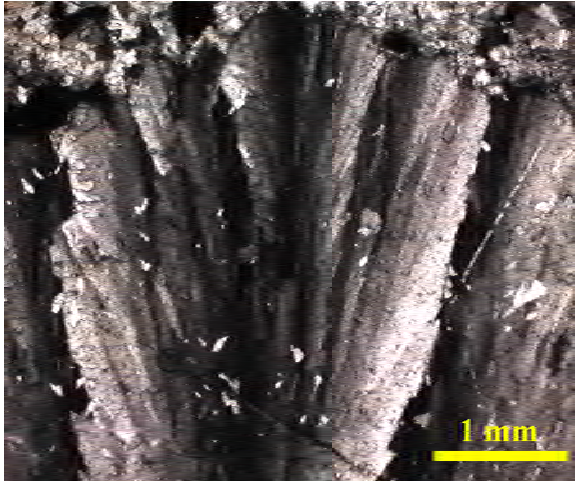
luogo la nucleazione, si potrebbe trattare di un semplice aggregato sferulitico. Se invece la divergenza ha origine a partire da una singola unità cristallina, si tratta indubbiamente di subindividui (fig. 3-22; fig. 3-23). Ma la distinzione tra individui e subindividui può essere fatta anche sulla base dell'estinzione delle unità cristalline osservate a nicols incrociati. Se la rotazione del piatto del microscopio produce un'estinzione graduale ed omogenea (ondulata) lungo i cristalli dell'aggregato, essi sono dei subindividui. Infatti la variazione delle proprietà ottiche tra un subindividuo e l'altro è graduale nello spazio, essendo l'uno semplicemente il proseguimento del subindividuo limitrofo, a meno di una lieve dislocazione (fig. 3-24; fig. 3-25; fig. 3-26). Nel caso in cui l'estinzione di due porzioni limitrofe evidenzia invece passaggi non graduati o differenze ottiche più brusche, è molto probabile che le due porzioni cristalline in questione derivino da due nuclei diversi, venuti a contatto semplicemente per crescite successive. In tal caso si deve parlare di individui cristallini veri e propri. Dalla competizione tra individui sferulitici, scomposti in subindividui, derivano aggregati fibroso-raggiati colonnari come quelli che per la calcite sono rappresentati in fig. 3-27.



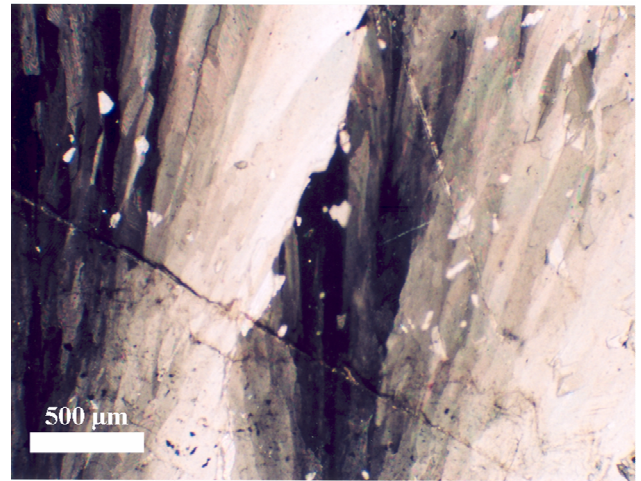
**Fig. 3-22.** Individui di calcite suddivisi in subindividui per *splitting*. Vista con N.I.



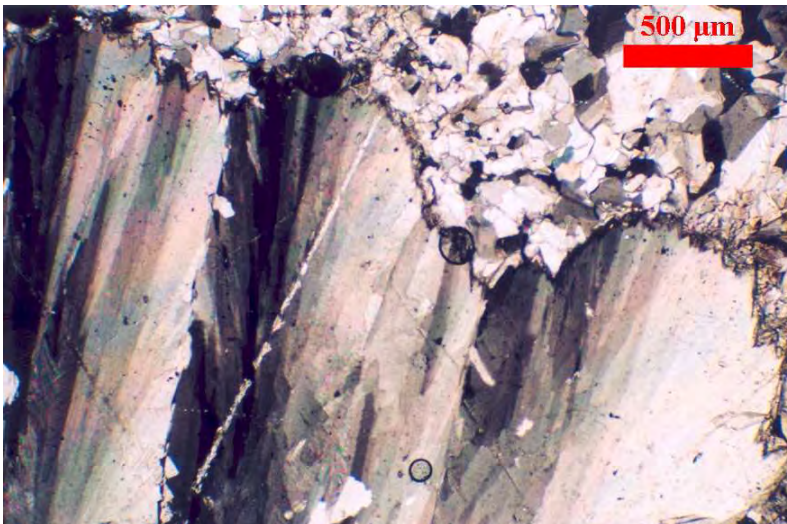
**Fig. 3-23.** Passaggio da un aggregato di individui intatti di calcite ad un aggregato di individui sferulitici di aragonite. Vista con N.P. (in alto) e con N.I. (in basso).



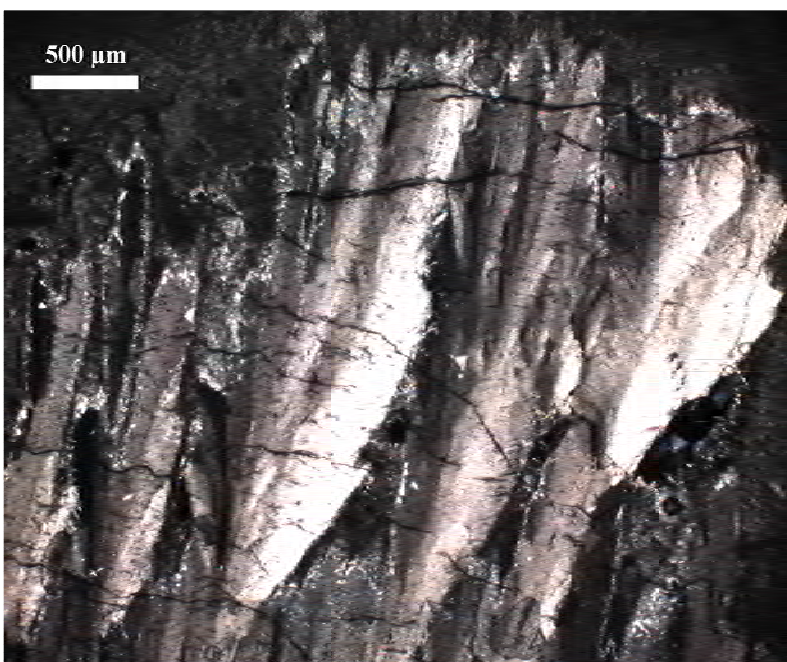
**Fig. 3-24.** Cristalli di calcite suddivisi in subindividui per *splitting*. Vista con N.I.



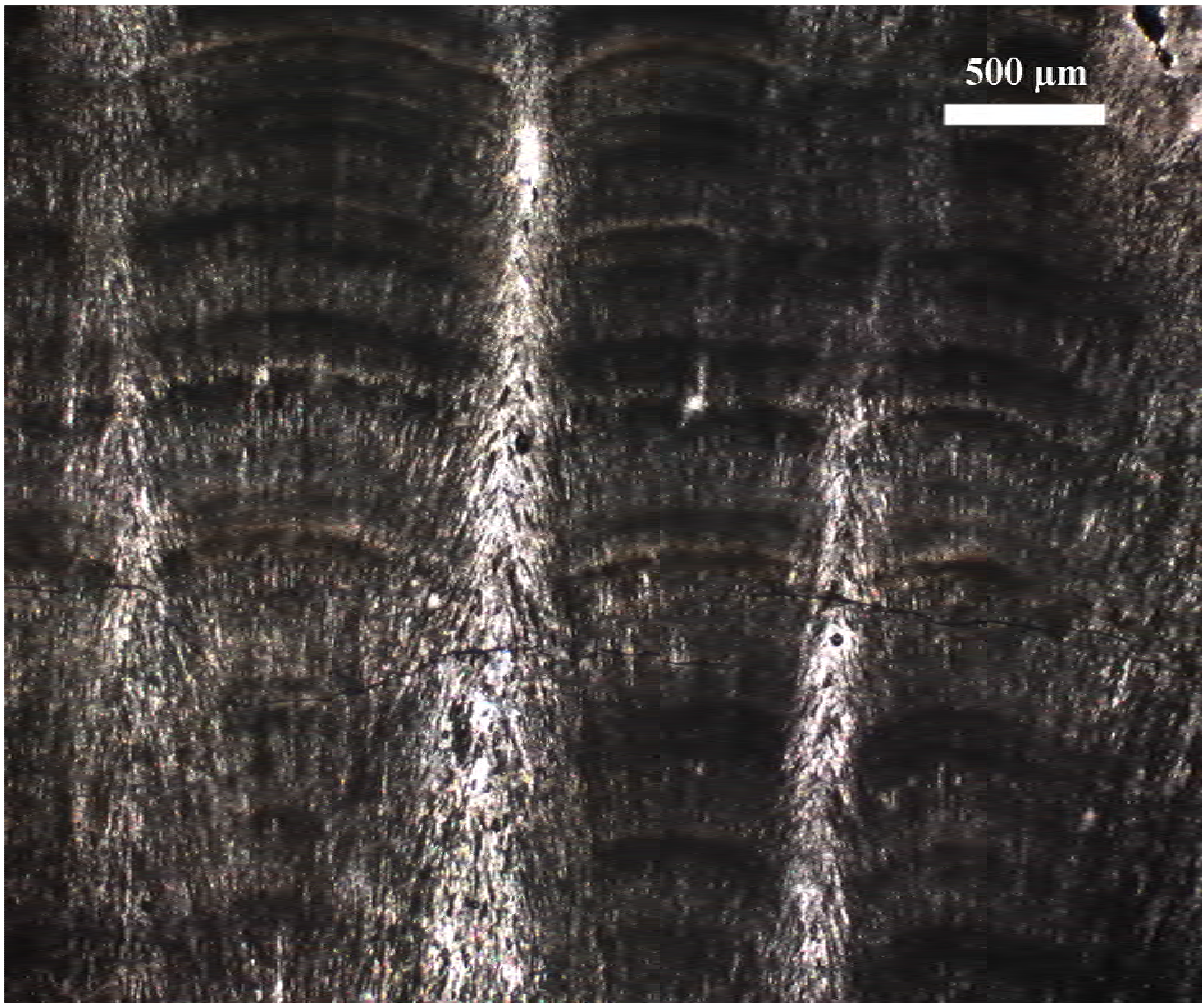
**Fig. 3-25.** Due individui sferulitici di calcite in competizione per lo spazio di crescita. Sono riconoscibili i subindividui. Vista con N.I.



**Fig. 3-26.** Tre individui sferulitici di calcite in competizione per lo spazio di crescita. Si distinguono in ciascuno di questi i subindividui cristallini. Vista con N.I.



**Fig. 3-27.** Aggregato fibroso-raggiato colonnare di calcite in una stalagmite. Ciascun individuo è una sferulite. Vista con N.I.

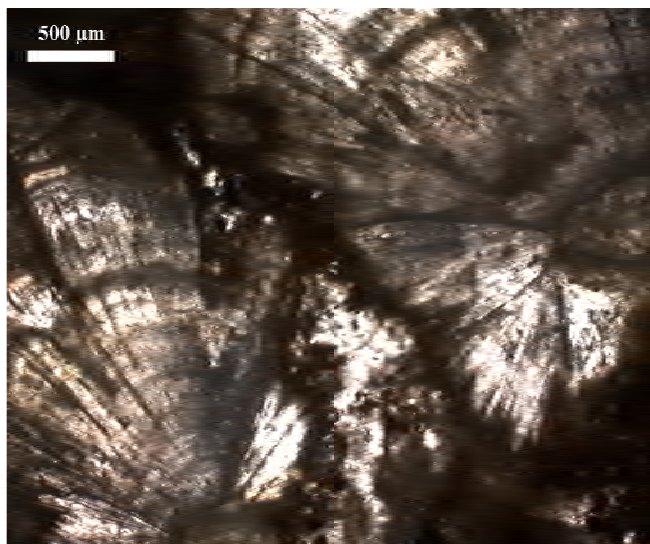


**Fig. 3-28.** Tipico aggregato fibroso-raggiato colonnare di aragonite. Notare la somiglianza con la rappresentazione di Grigor'ev di fig. 1-11. Vista con N.I.

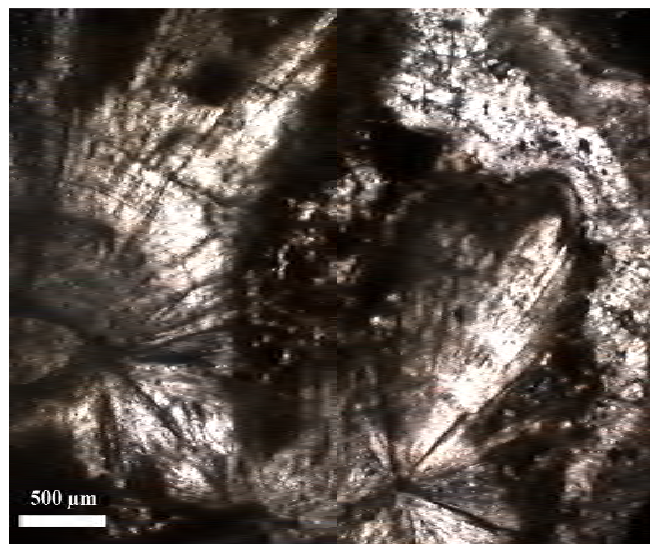
Nell'aragonite la tendenza allo *splitting* è ancora maggiore rispetto alla calcite, per cui le sferuliti di aragonite sono ancora più fittamente scomposte in subindividui come mostra la fig. 3-23. Il che tra l'altro conferisce all'aragonite una maggiore opacità rispetto alla calcite, rendendola più chiara se osservata in luce riflessa ma più scura se osservata in sezione sottile e luce trasmessa. Gli individui di aragonite, inoltre, negli aggregati massivi degli speleotemi studiati sono sempre sferulitici anche se con gradi variabili di *splitting*. Ne consegue che gli aggregati massivi di aragonite sono esclusivamente rappresentati da aggregati fibroso-raggiati colonnari come quello riportato in fig. 3-28.

Cristalli di aragonite caratterizzati dall'assenza di *splitting* sono stati rinvenuti solo negli aggregati ramificati, dove danno origine ai così detti *frostworks*. Anche negli aggregati ramificati comunque, sia l'aragonite che la calcite possono presentarsi sotto forma di individui sferulitici.

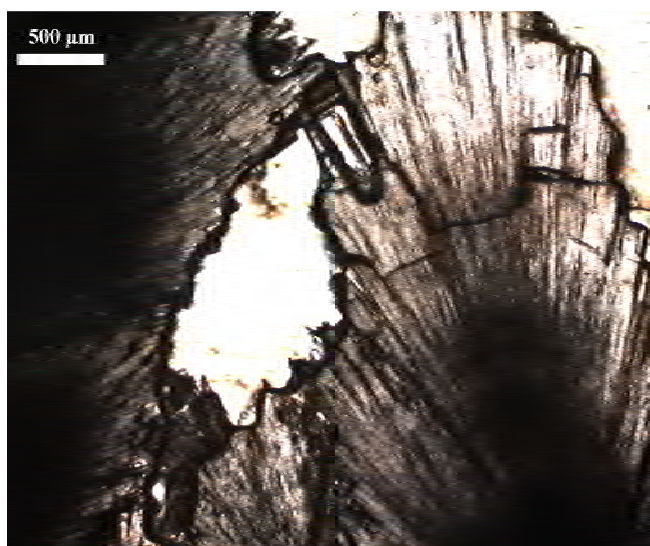




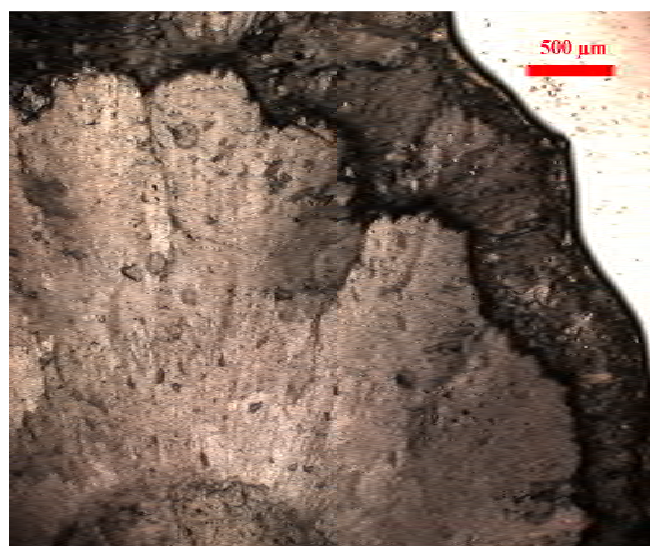
**Fig. 3-29.** Competizione indiretta e conseguente selezione geometrica tra subindividui di sferuliti aragonitiche. Vista con N.I.



**Fig. 3-30.** Competizione indiretta e conseguente selezione geometrica tra subindividui di sferuliti aragonitiche. Vista con N.I.



**Fig. 3-31.** Competizione indiretta e conseguente selezione geometrica tra subindividui di sferuliti aragonitiche. Vista con N.P.



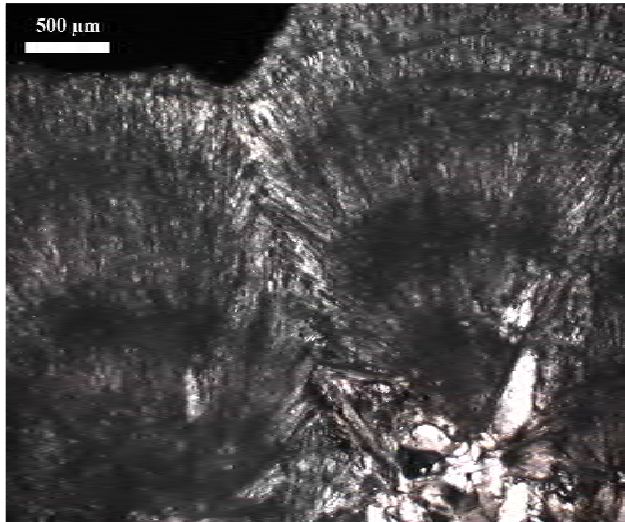
**Fig. 3-32.** Corallite massiva in un coralloide subacqueo. Vista con N.P.

Ricordiamo che per il genere di aggregati massivi ad individui sferulitici riportati nella fig. 3-27 e nella fig. 3-28, a seguito dell'isotropia di crescita degli individui, la selezione a livello degli individui dipende dalla regola del substrato, senza alcun effetto da parte della regola geometrica. Nei cristalli "splittati" la selezione geometrica riacquista però una notevole importanza, quando la si consideri a livello dei subindividui. Questo fatto è importante nel caso di una competizione indiretta, in quanto permette di spiegare almeno in parte la morfologia esibita dagli speleotemi ramificati. Negli speleotemi ramificati che sono stati

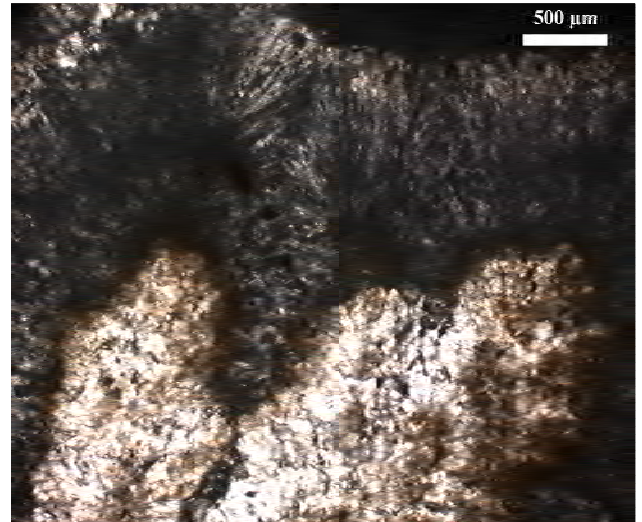
osservati in sezione sottile si notano a volte degli aggregati ramificati la cui morfologia deriva dalla selezione geometrica tra subindividui. Quando un aggregato costituito da individui sferulitici si presenta ramificato, tali individui sono più propriamente delle sferoidaliti, a seguito della selezione geometrica fra i subindividui, indotta appunto dalla competizione indiretta (fig. 3-29; fig. 3-30; fig. 3-31).

Un ruolo molto importante nella comparsa di speleotemi ramificati è svolto però soprattutto dalla presenza di coralliti massive, vale a dire di aggregati ramificati che potrebbero sembrare massivi ad un certo ordine di grandezza ma che sono ramificati ad un ordine di grandezza maggiore (fig. 3-32). Le coralliti massive possono costituire in sequenza un intero coralloide o essere parte di una sequenza più complessa che include anche altri tipi di aggregati, ramificati o massivi. Esse vanno considerate aggregati ramificati perché con le loro variazioni di spessore in funzione del substrato e la crescita più rapida nelle sporgenze contribuiscono a far comparire la forma ramificata. Esse inoltre costituiscono una delle cause principali per la comparsa delle superfici subsferiche che assumono gli speleotemi, come ad esempio certi coralloidi.

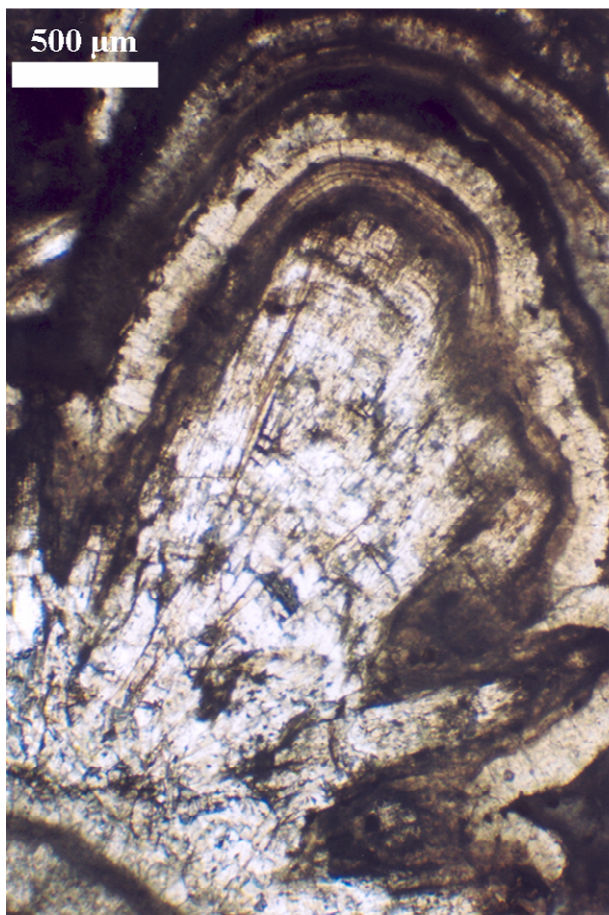
In altri casi la morfologia subsferica dei coralloidi, è invece rappresentata semplicemente dalla presenza di individui sferulitici o sferoidalitici, come mostrato dalla fig. 3-31 o dalla fig. 3-33. Si noti che l'aggregato di aragonite riportato in fig. 3-33 non è un aggregato ramificato in quanto non si osserva competizione indiretta tra le sferuliti che lo costituiscono. Esso tuttavia è parte di uno speleotema ramificato (coralloide). Ciò dimostra che non tutti gli aggregati costituenti un coralloide debbano essere necessariamente ramificati. Gli speleotemi possono essere considerati delle sequenze di aggregati diversi, per cui basta a volte la presenza di un solo aggregato ramificato non lontano dalla superficie dello speleotema, per influenzare il profilo di tale superficie. Tant'è vero che nel caso del coralloide rappresentato in fig. 3-33, sotto l'aggregato massivo a sferuliti di aragonite se ne osserva un altro di calcite, il cui profilo funge da substrato e che presenta una forte componente di ramificazione (fig. 3-34): si tratta di uno strato di *pool spar*. L'aggregato massivo di aragonite che riveste il *pool spar* non è in grado di obliterare del tutto la ramificazione dello speleotema risultante ma solo di attenuarla. È chiaro allora che spesso il grado di ramificazione di uno speleotema è il risultato di una combinazione della successione degli aggregati che lo costituiscono. Nelle fig. 3-35 e 3-36 sono riportati altri esempi dove la forma coralloide è ancora il risultato di una sovrapposizione e deriva dalla presenza di *frostworks* di aragonite rivestiti da altri aggregati, per lo più massivi.



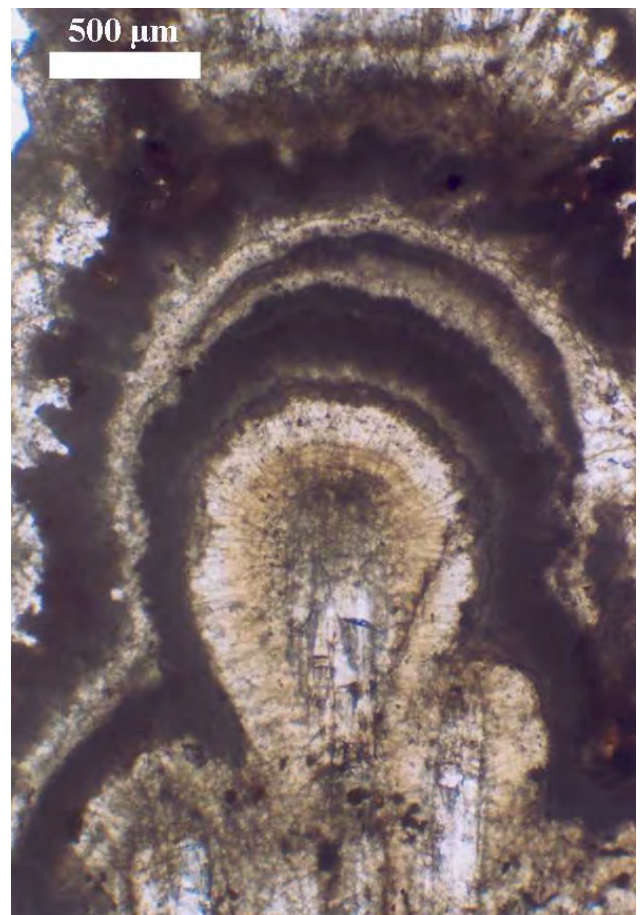
**Fig. 3-33.** Aggregato massivo derivante da competizione diretta di sferuliti aragonitiche in uno speleotema a morfologia coralloide. Vista con N.I.



**Fig. 3-34.** Transizione da un aggregato ramificato di calcite (*pool spar*) ad un aggregato massivo di aragonite. Vista con N.I.



**Fig. 3-35.** Sequenza di diversi aggregati lungo un coralloide subaereo. Vista con N.P.

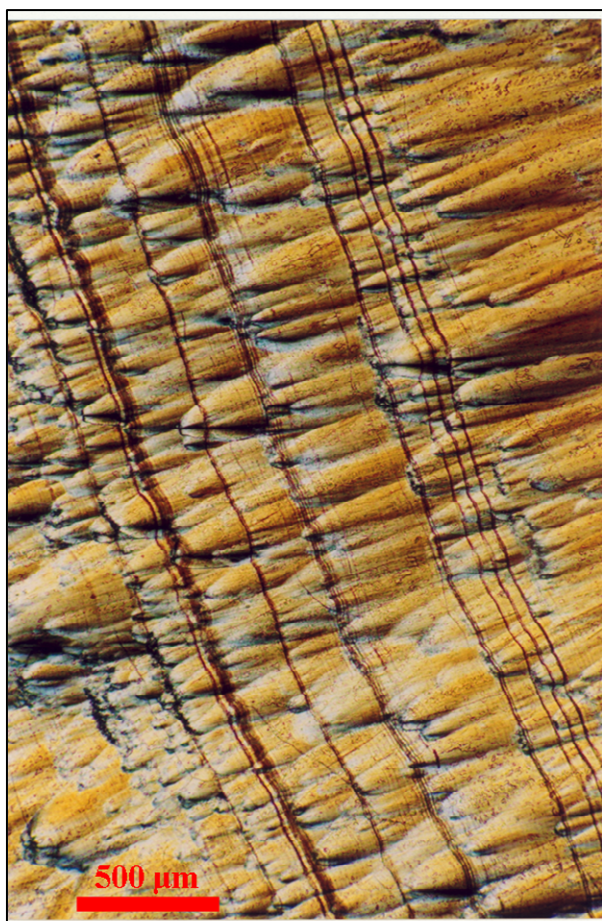


**Fig. 3-36.** Sequenza di diversi aggregati lungo un coralloide subaereo. Vista con N.P.

Frequentemente negli speleotemi ramificati, alcuni strati facenti parte della sequenza presentano un aspetto microcristallino e corrispondono a misture di più fasi che includono generalmente aragonite, spesso associata a quantità variabili di protodolomite e di calcite. All'interno di questi strati microcristallini le fasi non sono riconoscibili al microscopio ottico e, come abbiamo visto, sono state individuate tramite analisi XRD e/o tramite SEM/EDX. I cristalli costituenti questi strati sembrano avere nucleato di continuo, senza che ciascun individuo avesse il tempo di crescere. La protodolomite che viene rinvenuta in questi strati, come abbiamo visto, sembra però una fase secondaria. Essa deriverebbe quindi da sostituzione lenta di precursori microcristallini (aragonite, huntite, hydromagnesite, sepiolite o calcite alto magnesifera) formati velocemente, in condizioni di forte disequilibrio. Il fatto che in tali fasi primarie la nucleazione prevalga sull'accrescimento, ha impedito ai cristalli di originare un aggregato dotato di struttura, derivante cioè da competizione per lo spazio di crescita. In questo caso l'aggregato risultante è costituito da un semplice ammasso disordinato di individui ed ha un aspetto tufaceo. Tali ammassi vengono definiti come pseudoaggregati e sono ben conosciuti anche quali costituenti di speleotemi massivi oltre che di speleotemi ramificati (Self & Hill, 2003). In questo studio i pseudoaggregati sono stati notati quali costituenti del *moonmilk*, di coralloidi subacerei e di speleotemi massivi, mentre sono assenti nei coralloidi subacquei, il cui aspetto è sempre cristallino. Vanno annoverati fra i pseudoaggregati anche *rafts* e coni, i quali sono costituiti da ammassi privi di un ordine strutturale perché derivanti da un deposito avvenuto successivamente ad un trasporto. In tal caso i cristalli si sono depositati in una zona diversa dal luogo in cui hanno nucleato e la loro disposizione nell'aggregato, anche in tal caso, non è il risultato di una competizione per lo spazio di crescita.

L'hemimorphite, in sezione sottile, a nicols incrociati, è facilmente differenziabile dalla calcite e dall'aragonite per i colori d'interferenza che esibisce, dato che la sua birifrangenza (0.020) è alquanto diversa rispetto a quelle della calcite (0.174) e dell'aragonite (0.156). Anche l'hemimorphite è caratterizzata da *splitting* e gli individui cristallini sferulitici evidenziano una morfologia che richiama la divergenza tra subindividui, anche se questi non sono distinguibili. Probabilmente nel caso dell'hemimorphite lo *splitting* è ancora maggiore rispetto all'aragonite ed è talmente fitto da indurre la comparsa di sferocristalli (fig 3-37a). Tuttavia, lungo la superficie degli individui sferulitici di hemimorphite si osservano delle graduali variazioni in colore che riflettono graduali cambi di orientazione da parte dei subindividui. Tali cambi di orientazione infatti determinano presumibilmente graduali variazioni della birifrangenza nella sezione considerata e quindi del colore d'interferenza. Ad

ogni subindividuo corrisponde insomma una diversa sezione dell'indicatrice ottica. Ne consegue anche un effetto rilievo degli individui sferulitici ben evidenziato in fig 3-37a. La stessa sezione, osservata col solo polarizzatore in effetti non evidenzia alcun effetto rilievo (fig. 3-37b). Per il resto gli individui di hemimorphite sono allungati perpendicolarmente agli strati di crescita e danno origine ad aggregati fibroso-raggiati colonnari in maniera analoga alla calcite e all'aragonite. Le regole dell'ontogenesi sono valide indipendentemente dalla fase mineralogica considerata.



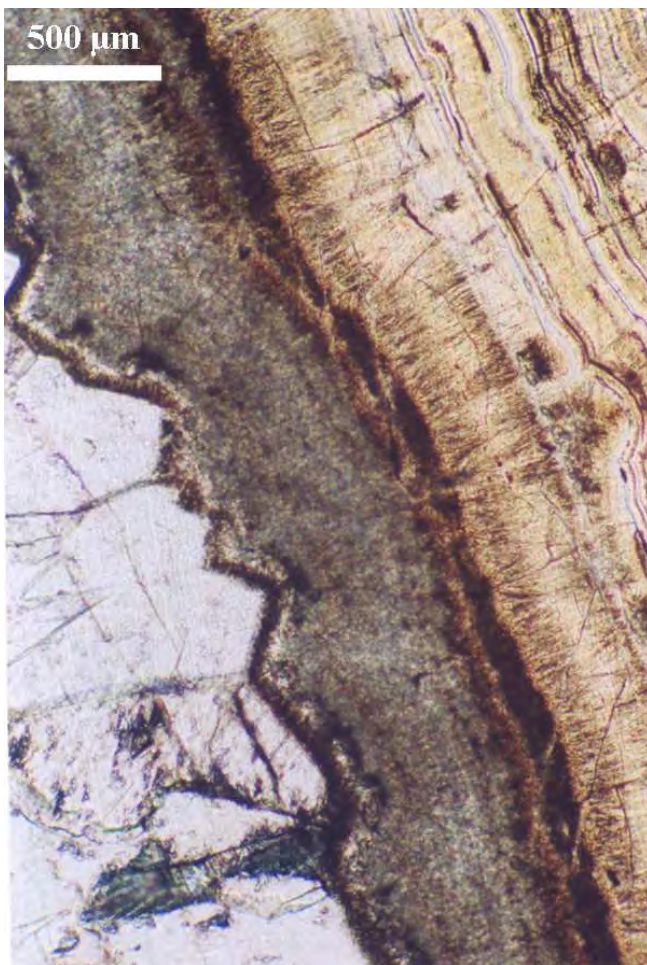
**Fig. 3-37a.** Sezione di hemimorphite del campione SGV13. Vista con N.I.



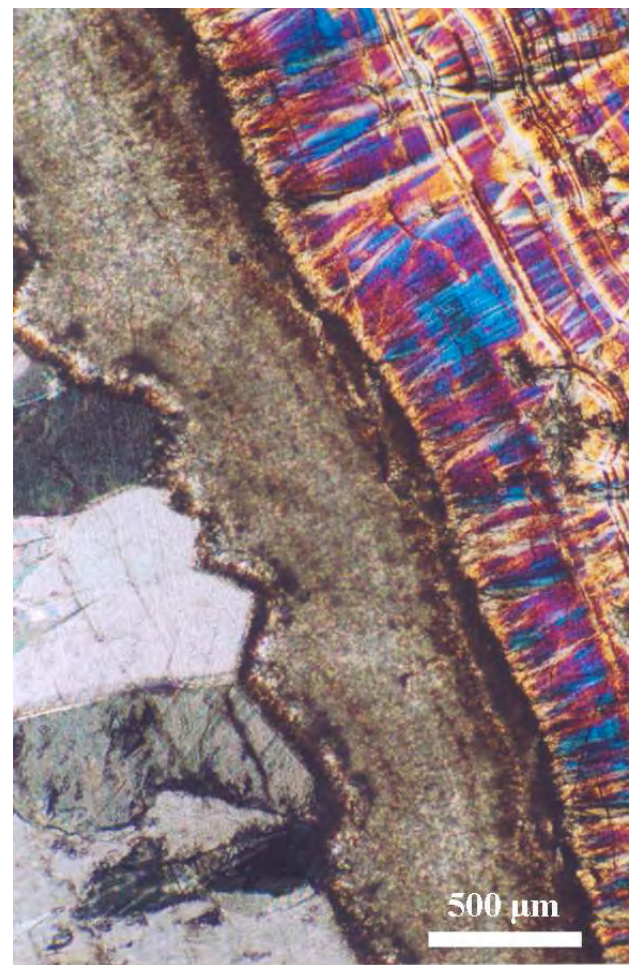
**Fig. 3-37b.** Sezione di hemimorphite del campione SGV13. Vista con N.P.

Nelle sezioni sottili contenenti hemimorphite, relative ai campioni SGV13 e SOR6, sono presenti anche calcite ed aragonite. Nel campione SGV13 l'aragonite è minoritaria e costituisce straterelli sottili (non più di 0.5 mm) mentre l'hemimorphite è la fase più abbondante. In questo campione ricorre una tipica successione delle tre fasi che risulta la seguente: calcite-aragonite-hemimorphite (fig. 3-38a e 3-38b). Considerato che le tre fasi precipitano da soluzioni acquose in risposta a cambiamenti di composizione delle soluzioni

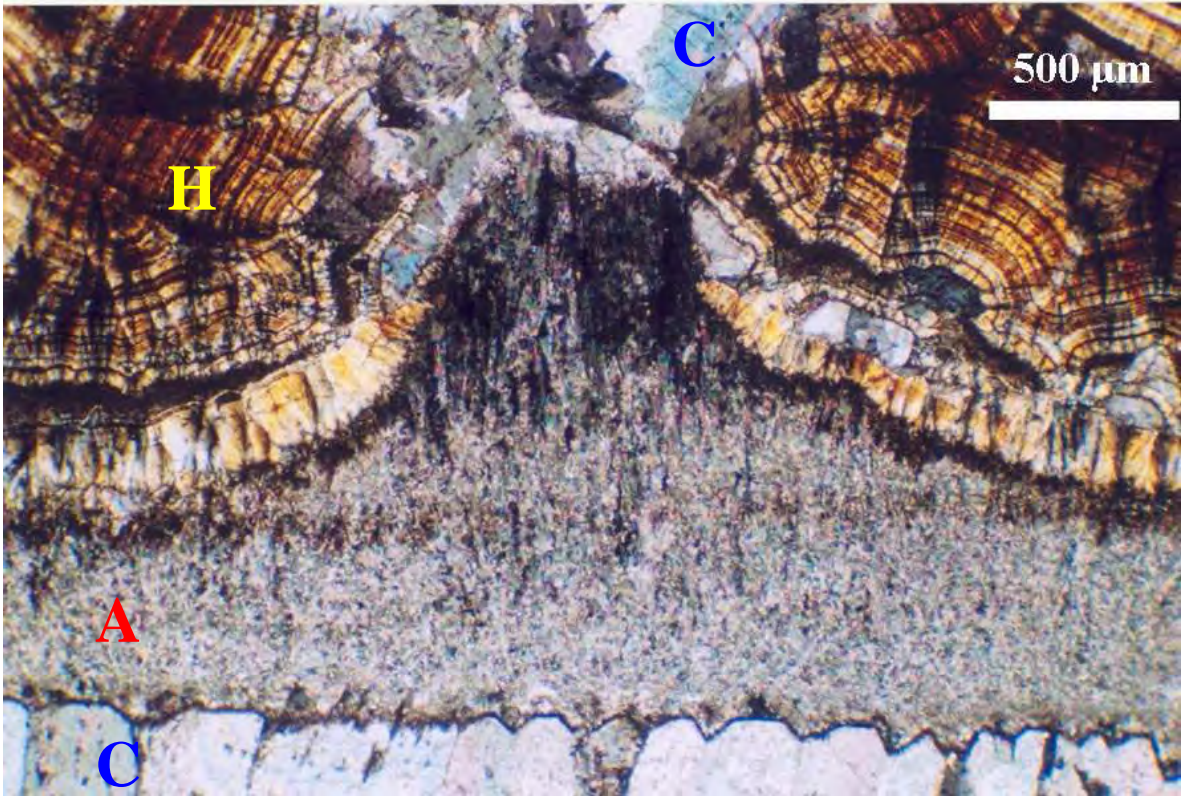
medesime, queste successioni cicliche riflettono variazioni cicliche nelle caratteristiche chimiche delle acque. Nel campione SGV13H, lungo uno degli strati di hemimorphite, si osserva un fenomeno interessante che può aiutare ad interpretare la comparsa delle tre fasi nel tempo. A tratti, lo strato di hemimorphite è interrotto da brevi depositi di calcite, la cui comparsa sembra però legata alla morfologia del substrato. A tale proposito si veda la fig. 3-39 dove si vede la tipica sequenza sopra citata. Uno strato di calcite è qui sovrastato da un sottile strato di aragonite che precede la precipitazione di hemimorphite. Si nota che, per qualche ragione, lo strato di aragonite si è sviluppato più rapidamente in un punto, lasciando una sporgenza lungo la superficie che funge da substrato per il deposito successivo. L'hemimorphite, che segue lo strato di aragonite, si è formata lungo tutta la superficie di tale substrato irregolare, ad eccezione dei punti più sporgenti, dove al suo posto è precipitata calcite. Lungo lo strato in questione questo fenomeno viene osservato in diversi punti (fig. 3-40). Da tali osservazioni sembrerebbe quindi che la precipitazione di hemimorphite nelle sporgenze del substrato sia sfavorita rispetto alla precipitazione di calcite.



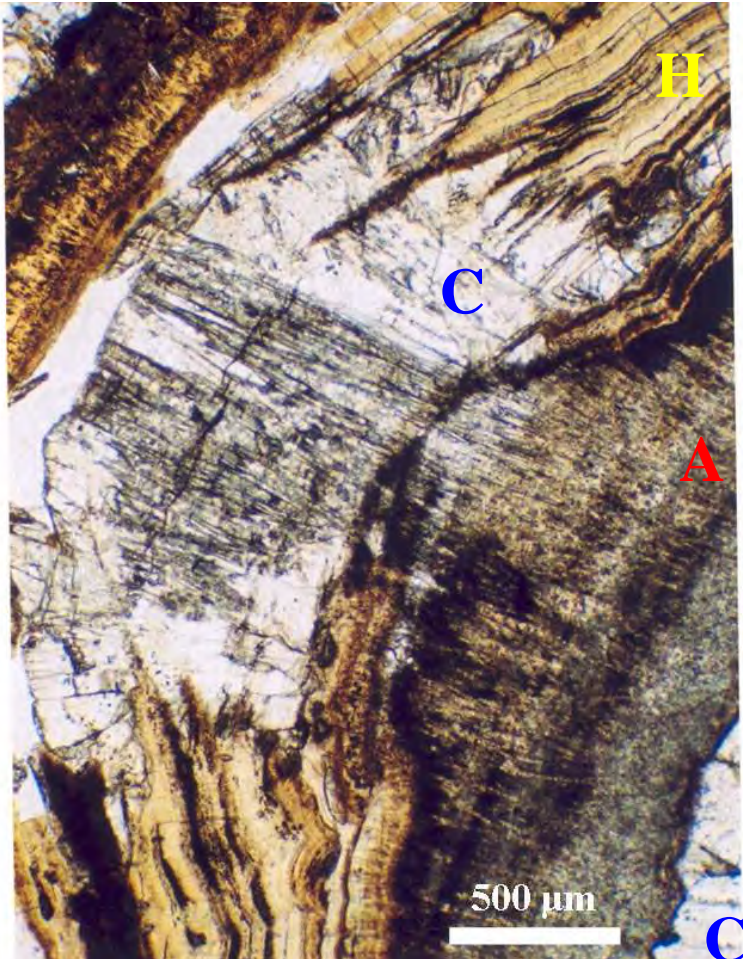
**Fig. 3-38a.** Sequenza di calcite, aragonite ed hemimorphite nel campione SGV13. Vista con N.P.



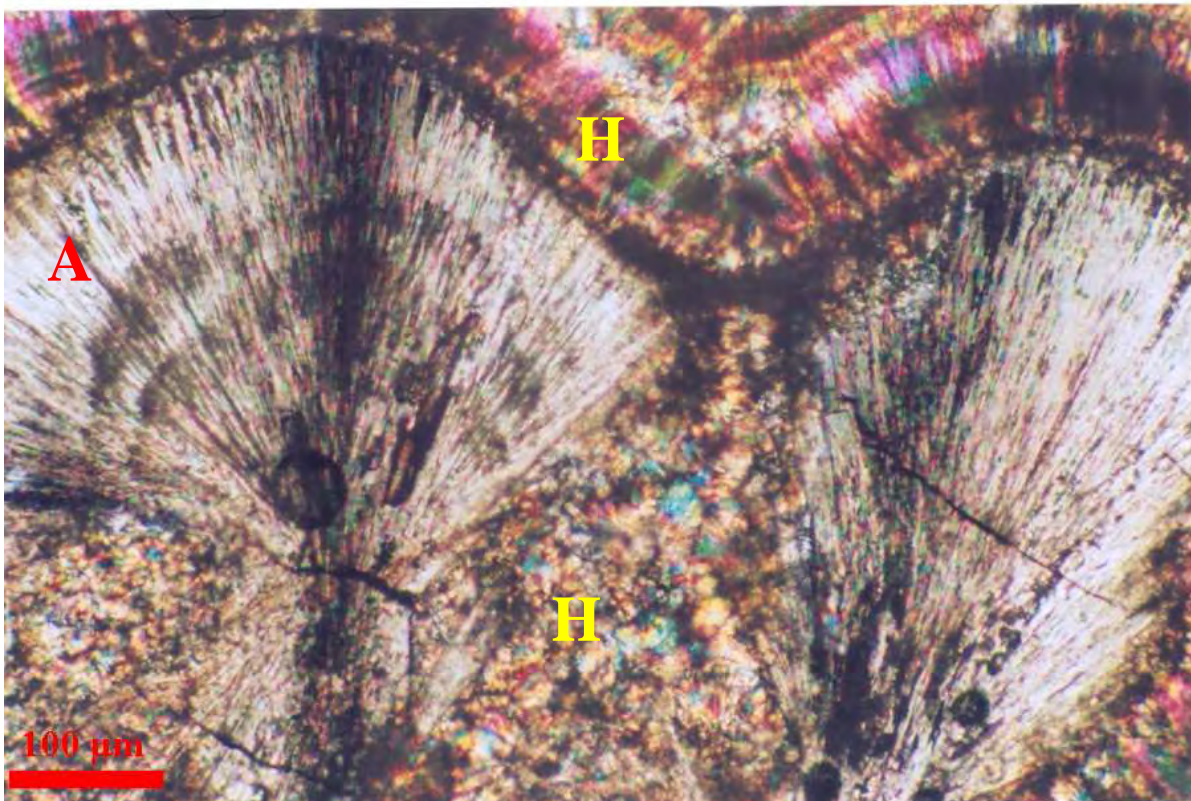
**Fig. 3-38b.** Sequenza di calcite, aragonite ed hemimorphite nel campione SGV13. Vista con N.I.



**Fig. 3-39.** Sequenza di calcite, aragonite ed hemimorphite nel campione SGV13. Si noti che sopra lo strato di aragonite si è formato un deposito di hemimorphite che s'interrompe in corrispondenza della sporgenza, dove si è formata nuovamente calcite. Vista con N.I.



**Fig. 3-40.** Sequenza di calcite, aragonite ed hemimorphite nel campione SGV13. Si noti che sopra lo strato di aragonite si è formato un deposito di hemimorphite che s'interrompe in corrispondenza della sporgenza, dove si è formata nuovamente calcite, forse mista ad aragonite. Vista con N.P.

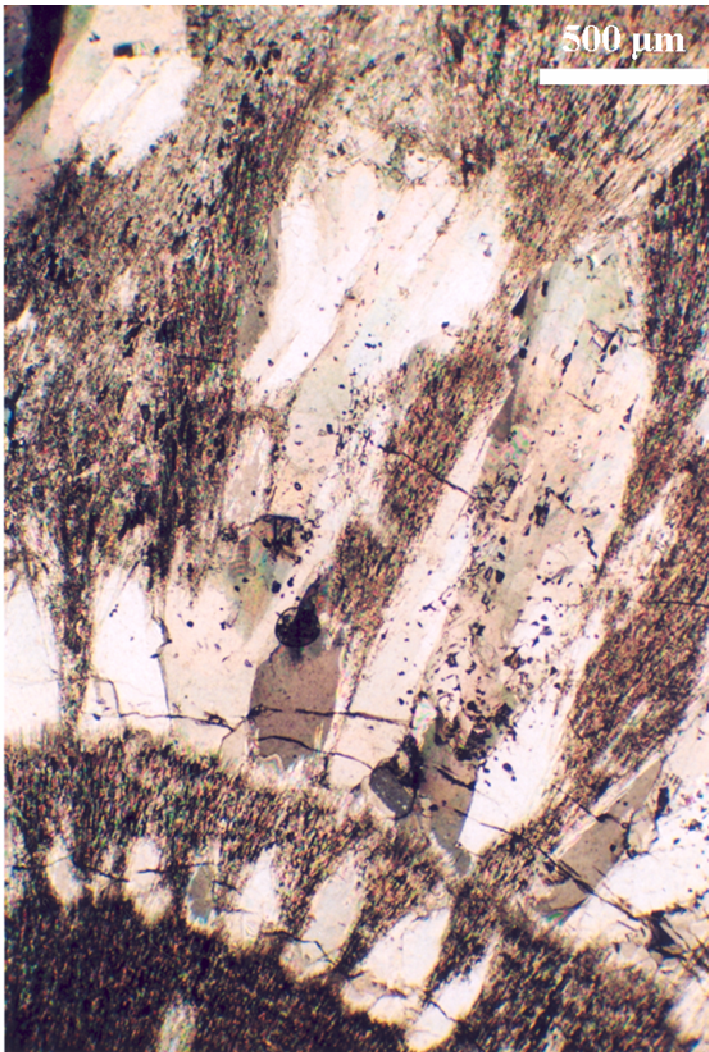


**Fig. 3-41.** Cristalli sferulitici di aragonite crescenti contemporaneamente a cristalli di hemimorphite. Vista con N.I.

Nel campione SOR6 gli strati più spessi sono quelli di aragonite, e l'hemimorphite è subordinata alla calcite. Anche in questo campione si osserva la sequenza già notata nel campione SGV13H, ovvero: calcite - aragonite – hemimorphite. In questo caso però, la transizione dall'aragonite all'hemimorphite avviene gradualmente e attraverso uno stadio in cui entrambe le fasi sembrano precipitare, in una zona che potremmo definire “mista”. In questo stadio di crescita si è verificata la nucleazione di alcuni cristalli di aragonite che sviluppandosi evolvono in sferuliti, come mostra la fig. 3-41. Sembrerebbe che gli individui sferulitici di aragonite competano indirettamente per lo spazio di crescita senza addossarsi l'un l'altro. In particolare, i subindividui che crescono più velocemente sono quelli che si allungano verso lo spazio libero, mentre quelli sfavoriti dalla regola geometrica sembrano rallentare. Ciò è più evidente nella sferulite di destra, che in effetti ricorderebbe una sferoidalite. Dei piccoli cristalli di hemimorphite si sono formati nel frattempo tra i cristalli sferulitici di aragonite. Da notare che i cristallini di hemimorphite, almeno in un primo momento, non hanno avuto origine davanti ai subindividui di aragonite favoriti dalla regola geometrica ma solo davanti a quelli sfavoriti. Ammesso che i cristalli di hemimorphite si siano formati contemporaneamente alle sferuliti di aragonite, essi difatti precipitavano



preferenzialmente lungo i fianchi delle sferuliti e non sopra di esse. Ciò ha permesso all'aragonite di continuare a crescere verso lo spazio libero. A un certo punto però le condizioni ambientali si sono evolute definitivamente a favore dell'hemimorphite lungo tutta la superficie del fronte di crescita e si è così formato lo strato di hemimorphite che sovrasta la zona mista. L'osservazione più interessante riguarda però proprio la zona mista, che rappresenta una zona limite o di passaggio da un ambiente favorevole alla genesi dell'aragonite ad uno favorevole alla genesi dell'hemimorphite. Nella zona mista infatti l'ambiente è già favorevole alla precipitazione di hemimorphite nelle zone più coperte e depresse, mentre non lo è ancora nelle protrusioni, dove prevale la crescita di aragonite. Come già notato nel campione SGV13H quindi, ancora una volta sembrerebbe che la precipitazione di hemimorphite sia influenzata dalla posizione del subambiente genetico lungo il substrato. In particolare, ancora una volta l'hemimorphite sembra essere sfavorita su una sporgenza e favorita su una depressione nei confronti del carbonato di calcio.

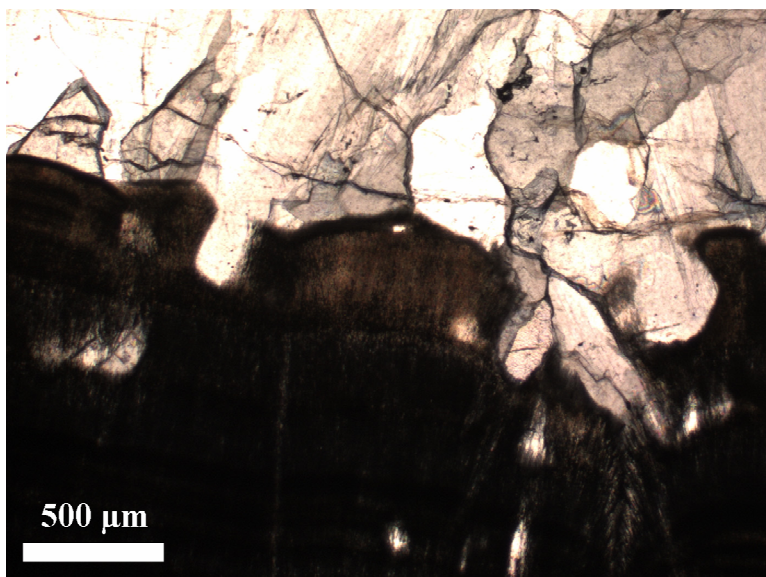


**Fig. 3-42.** Co-crescite di aragonite e calcite. Vista con N.P.

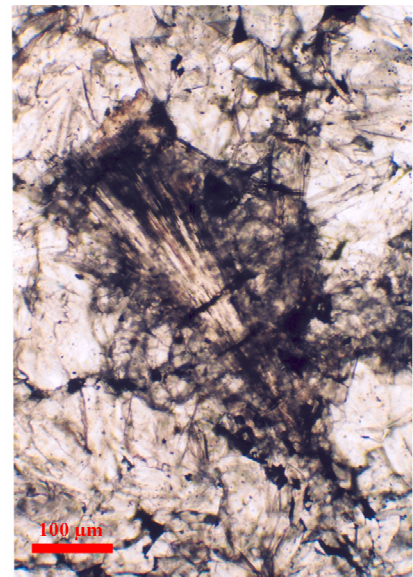
Crescite contemporanee nel tempo di due fasi sono state osservate non solo in questo campione. A volte è infatti possibile notare anche co-crescite di calcite ed aragonite. In fig. 3-42, ad esempio, che fa riferimento alla sezione sottile di una stalagmite, si osservano degli individui di calcite che crescono contemporaneamente a sferuliti di aragonite, con le quali competono per lo spazio di crescita. Si tratta presumibilmente di condizioni ambientali limite in cui nessuna delle due fasi prevale sull'altra, ma sono comunque situazioni raramente osservate. Nella maggior parte dei casi le variazioni ambientali risultano più brusche e comportano alternanze più nette tra strati di calcite e di aragonite (fig. 3-23a; fig. 3-23b).

In genere però, quelle che sembrano co-crescite di calcite ed aragonite risultano essere in realtà dei fenomeni di sostituzione di una fase mineralogica con un'altra. Negli speleotemi osservati in sezione sottile si hanno evidenze di neomorfismo di calcite (fase stabile) su aragonite (fase metastabile). Non sono invece state mai osservate sostituzioni di calcite con aragonite, eventualità molto più rara (Cabrol, 1978). La calcite secondaria dal punto di vista petrografico si distingue da quella primaria perché non è caratterizzata da una struttura allungata, parallelo colonnare o fibrosa, ma si presenta a mosaico. Inoltre la calcite secondaria è a contatto con l'aragonite, da cui deriva, lungo superfici irregolari e non lungo strati di crescita, come quella primaria. In alcuni casi il *replacement* procede da uno strato di calcite primaria verso lo strato di aragonite a diretto contatto ma anche in questa eventualità la superficie tra le due fasi diventa irregolare fig. 3-43. Gli individui di calcite secondaria possono presentare la tipica sfaldatura romboedrica ma per il resto si presentano intatti, senza subire cioè il fenomeno dello *splitting*. Questo suggerisce tra l'altro che lo *splitting* è un fenomeno legato alla crescita rapida del cristallo, essendo i fenomeni di *replacement* alquanto lenti. Un altro carattere diagnostico della calcite secondaria è la presenza di relitti del minerale precursore, nella fattispecie aragonite. Relitti di aragonite in calcite secondaria sono mostrati nelle fig. 3-44 e 3-45. In alcuni campioni il neomorfismo è evidente anche tramite una vista macroscopica su sezioni di speleotemi. Tuttavia non è possibile prescindere da un'analisi microscopica, come dimostra la stalagmite IZ3, la cui calcite basale poteva inizialmente sembrare secondaria, data la sua collocazione e i suoi limiti geometrici con la limitrofa aragonite (fig. 3-46). La realizzazione di una sezione sottile e lo studio di questo campione in microscopia ottica ha evidenziato la presenza di individui allungati, quasi fibrosi, che sembrano crescere (come nel caso della fig. 3-42) nello stesso strato insieme a individui di aragonite (fig. 3-47). Nei casi incerti può essere d'aiuto un'indagine diffrattometrica ed in particolare lo studio degli *shift* dei picchi. Risulta infatti alquanto evidente che le calciti secondarie presentano in genere uno spostamento del picco rispetto alle calciti primarie. In

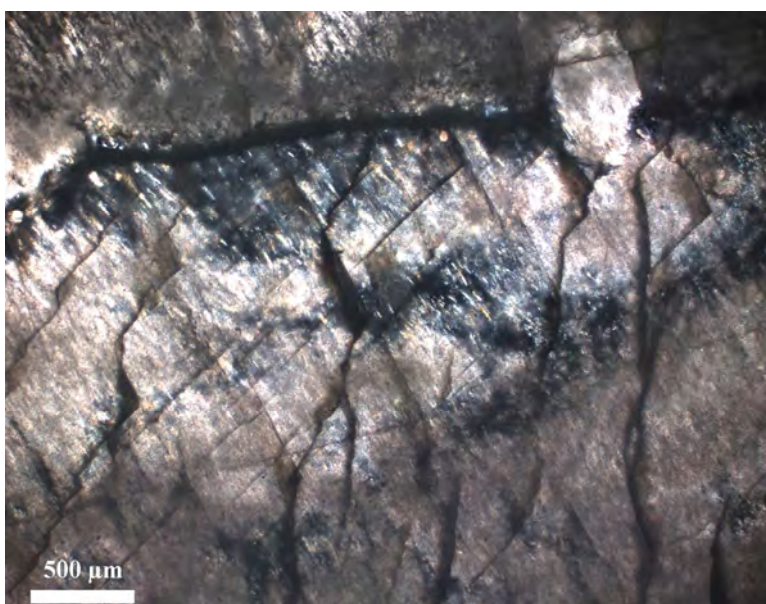
fig. 3-48 può essere osservato lo *shift* dei picchi relativi alla famiglia di piani  $(10\bar{1}4)$  per una tipica calcite secondaria ed una tipica calcite primaria di Is Zuddas. Si osserva che i minori valori dell'angolo  $2\theta$  contraddistinguono proprio la calcite che dal punto di vista petrografico risulta di origine secondaria. Anche nella rappresentazione grafica di fig. 3-4 le calciti all'estrema sinistra, rappresentate dai due punti di forma circolare, le quali sono caratterizzate dai più bassi valori dell'angolo  $2\theta$ , sono in realtà delle calciti secondarie. Tali osservazioni possono essere spiegate con un minore contenuto in Mg delle calciti secondarie rispetto a quelle primarie. Le analisi chimiche effettuate al riguardo verranno descritte con maggiore dettaglio nel capitolo successivo.



**Fig. 3-43.** Neomorfismo di calcite su aragonite. Vista con N.I.



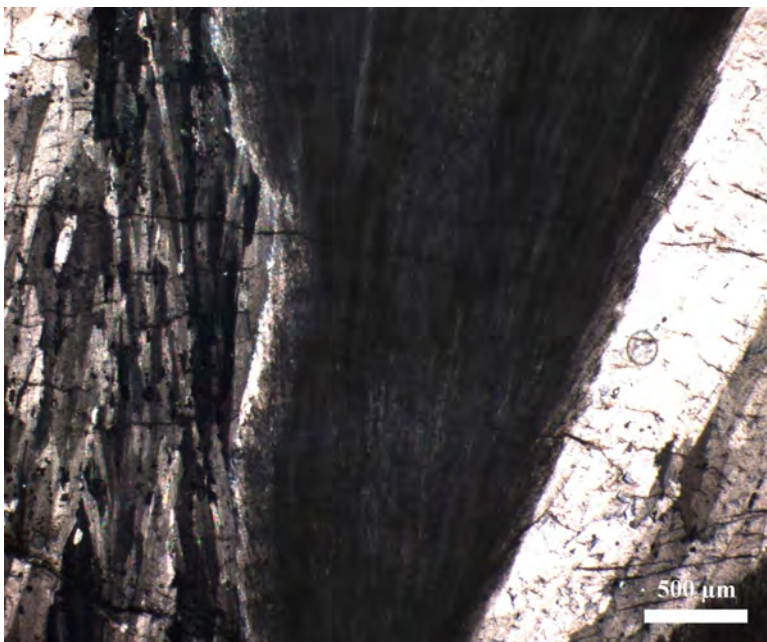
**Fig. 3-44.** Relitto di aragonite nella calcite secondaria. Visto con N.P.



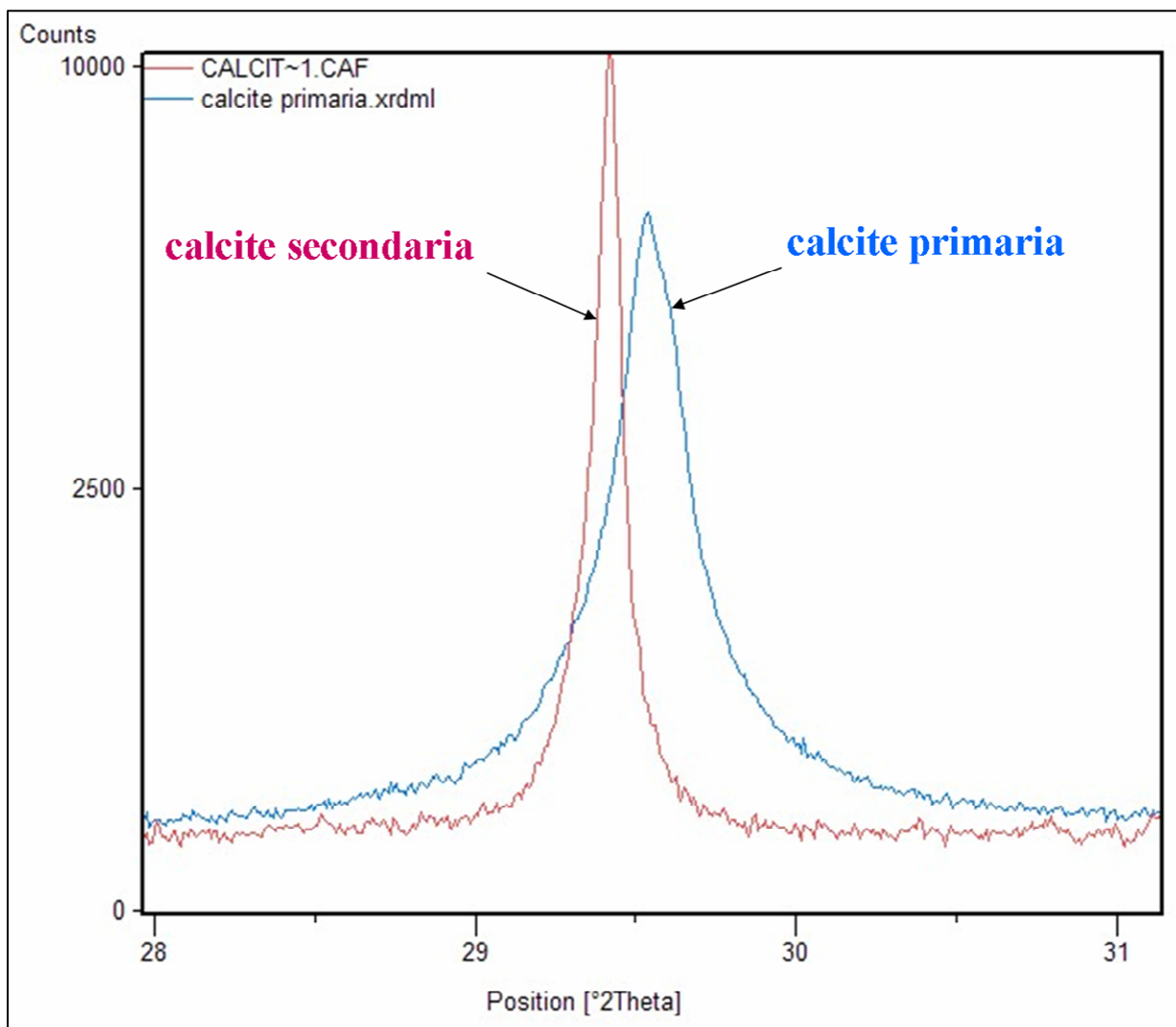
**Fig. 3-45.** Calcite secondaria con relitti di aragonite. Vista con N.P.



**Fig. 3-46.** Sezione del campione di aragonite IZ3. La calcite alla base è primaria ed è cresciuta contemporaneamente all'aragonite limitrofa.



**Fig. 3-47.** Co-crescite di calcite ed aragonite nella stalagmite IZ3. Vista con N.I.



**Fig. 3-48.** Shift tra il picco principale di una calcite primaria e di una calcite secondaria.

Infine sulla base delle osservazioni fatte tramite microscopio ottico, è anche possibile riportare alcune considerazioni circa la morfologia degli aggregati interattivi, meglio noti come eccentriche (Cap. 1). Osservando la superficie di alcune eccentriche aragonitiche di Is Zuddas (IZ12), si nota che sono costituite da innumerevoli cristalli aghiformi con assi di allungamento divergenti rispetto alla direzione dell'eccentrica (fig. 3-49). Ancora una volta però questi cristalli non rappresentano degli individui cristallini ma dei subindividui derivanti dallo *splitting* di cristalli più grandi, fittamente suddivisi. In genere, le eccentriche, se non sono monocristalline, sono costituite da due soli cristalli, qualche volta da 3 e più raramente da 4 o 5 (Hill & Self, 2003). I cristalli quindi sono pochi anche se la loro scomposizione in subindividui dà l'illusione che ce ne siano molti di più. Il canale delle eccentriche è situato in corrispondenza delle zone di contatto fra questi cristalli e dalla forma della sua sezione in genere è possibile determinare il numero di individui affiancati costituenti l'eccentrica. Così,

se l'eccentrica è una co-crescita di 5 individui cristallini, essa presenta un canale a sezione pentagonale; se gli individui sono 4 o 3 il canale ha sezione rispettivamente quadrata o triangolare; mentre nel caso in cui l'eccentrica sia costituita da due soli cristalli affiancati essa presenta la sezione del canalicolo a forma di stretta fessura lenticolare (fig. 3-50).



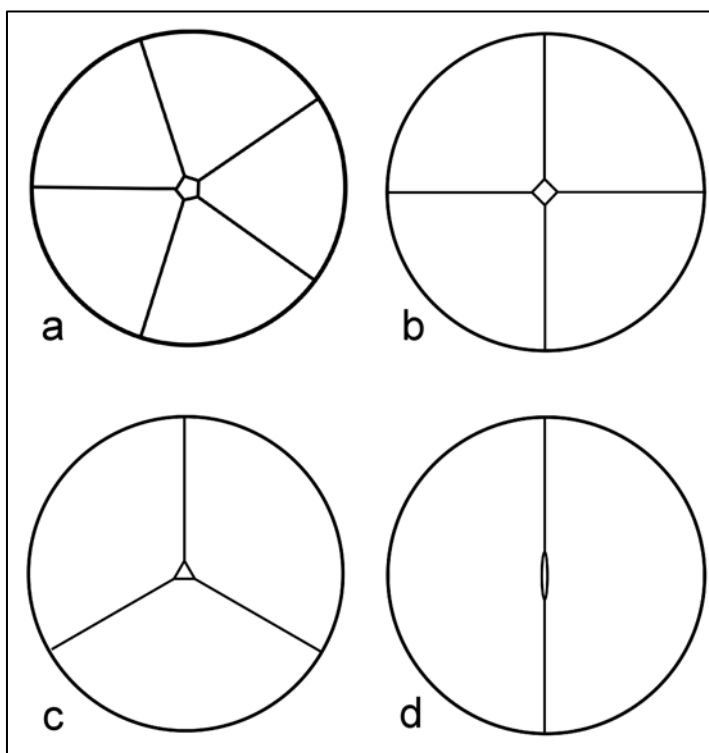
**Fig. 3-49.** Peduncolo di un'eccentrica di Is Zuddas. Si osservino i subindividui della superficie, divergenti rispetto all'asse dell'eccentrica.

Gli individui cristallini hanno il loro asse di maggiore allungamento orientato nella direzione dell'asse dell'eccentrica e quindi anche lungo la direzione del canale capillare. Il fatto che l'asse dei cristalli possa mantenersi costantemente parallelo alla direzione di crescita dell'eccentrica anche quando l'eccentrica curva, è reso possibile proprio dallo *splitting*. Infatti l'apertura a ventaglio del cristallo in questione, fa sì che in tutte le direzioni ci siano subindividui in grado di crescere nella direzione del proprio asse.

Un'eccentrica di aragonite quindi, altro non è che un aggregato di pochi individui cristallini ciascuno dei quali rappresenta una sequenza spaziale di settori di sferuliti. In questo caso si parla di settori sferulitici perché l'alimentazione del cristallo è caratterizzata da una forte componente direzionale. Il cristallo non può evolvere in una sferulite in quanto gli viene a

mancare l'alimentazione da tutte le direzioni. È noto infatti che la sorgente di alimentazione in un'eccentrica è rappresentata dall'orifizio del canalicolo, situato nell'estremità apicale.

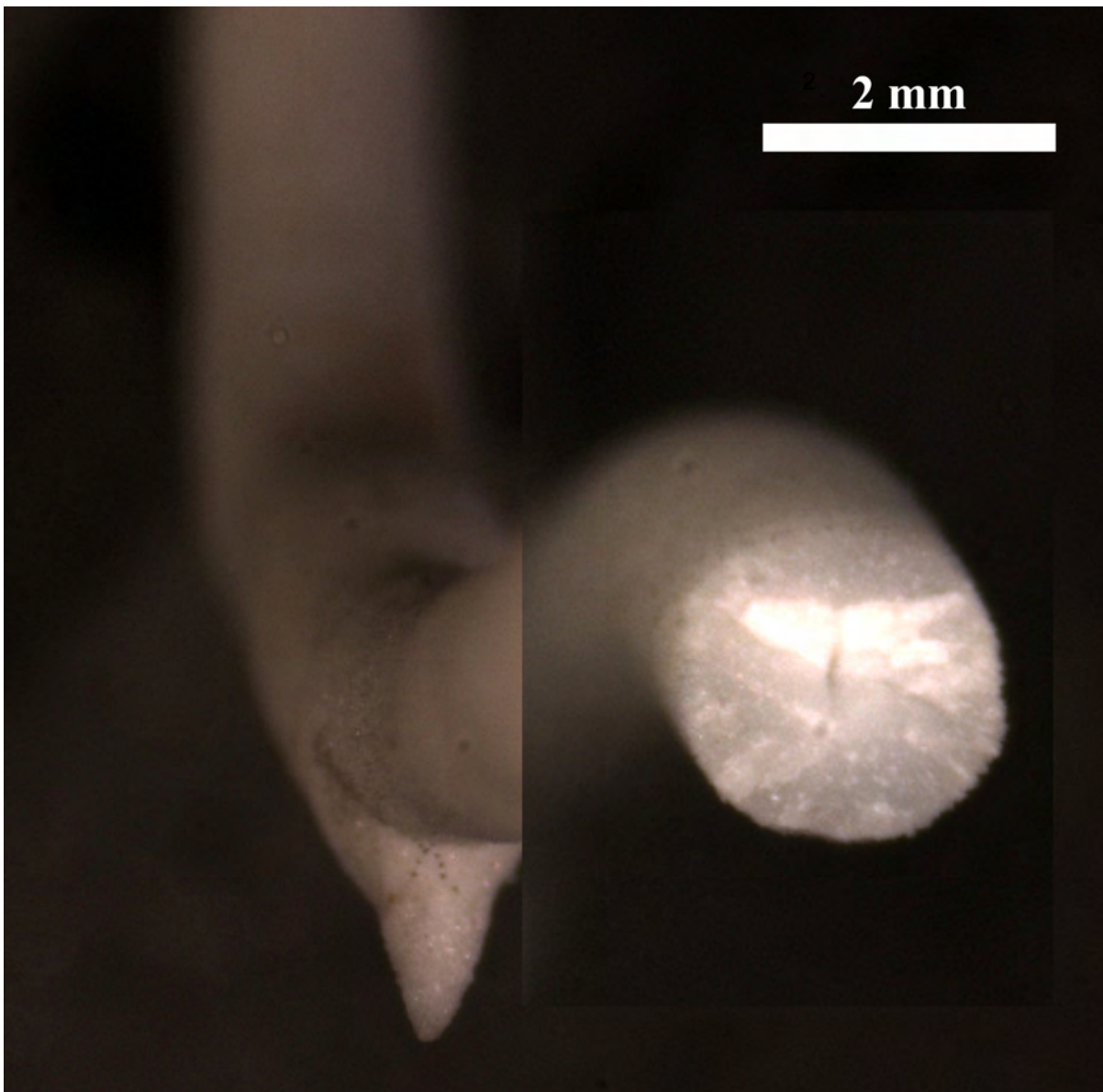
La soluzione alimentante che diffonde per capillarità dall'apertura del canale non si trova a contatto con una superficie del solido sempre uguale, ma mutevole nel tempo, per cui anche la sua distribuzione sull'apice sarà variabile. Le piccole ed imprevedibili variazioni locali che riguardano il punto bagnato (effetto *random*) favoriscono tassi di crescita differenti attorno all'orifizio. Questo comporta cambiamenti nella direzione di crescita per l'aggregato nel suo insieme che in genere tende a curvare verso il settore meno sviluppato. Non è quindi necessario invocare presenza di correnti d'aria o impurità per spiegare la curvatura di tali eccentriche. È del tutto normale attendersi che un fronte di cristalli irregolare in crescita ed in fase di *splitting* debba mutare continuamente la sua morfologia nel tempo.



**Fig. 3-50.** Rappresentazione semplificata di sezioni perpendicolari all'asse di eccentriche costituite da 5 (a), 4 (b), 3 (c) e 2 (d) individui cristallini affiancati (modificato da Self & Hill, 2003).

Questa è la ragione per la quale le eccentriche si sviluppano in un modo casuale e disordinato. Tuttavia è possibile riconoscere alcune eccentriche che nei loro percorsi di crescita sembrano seguire un certo criterio. Ciò che contraddistingue queste ultime è il fatto che quando curvano oppure si ramificano o riconfluiscono in un unico ramo, tendono a farlo sempre descrivendo traiettorie lungo uno stesso piano. Osservando sezioni perpendicolari all'asse di crescita di diverse eccentriche di Is Zuddas, risulta evidente, inoltre, che solo per queste particolari

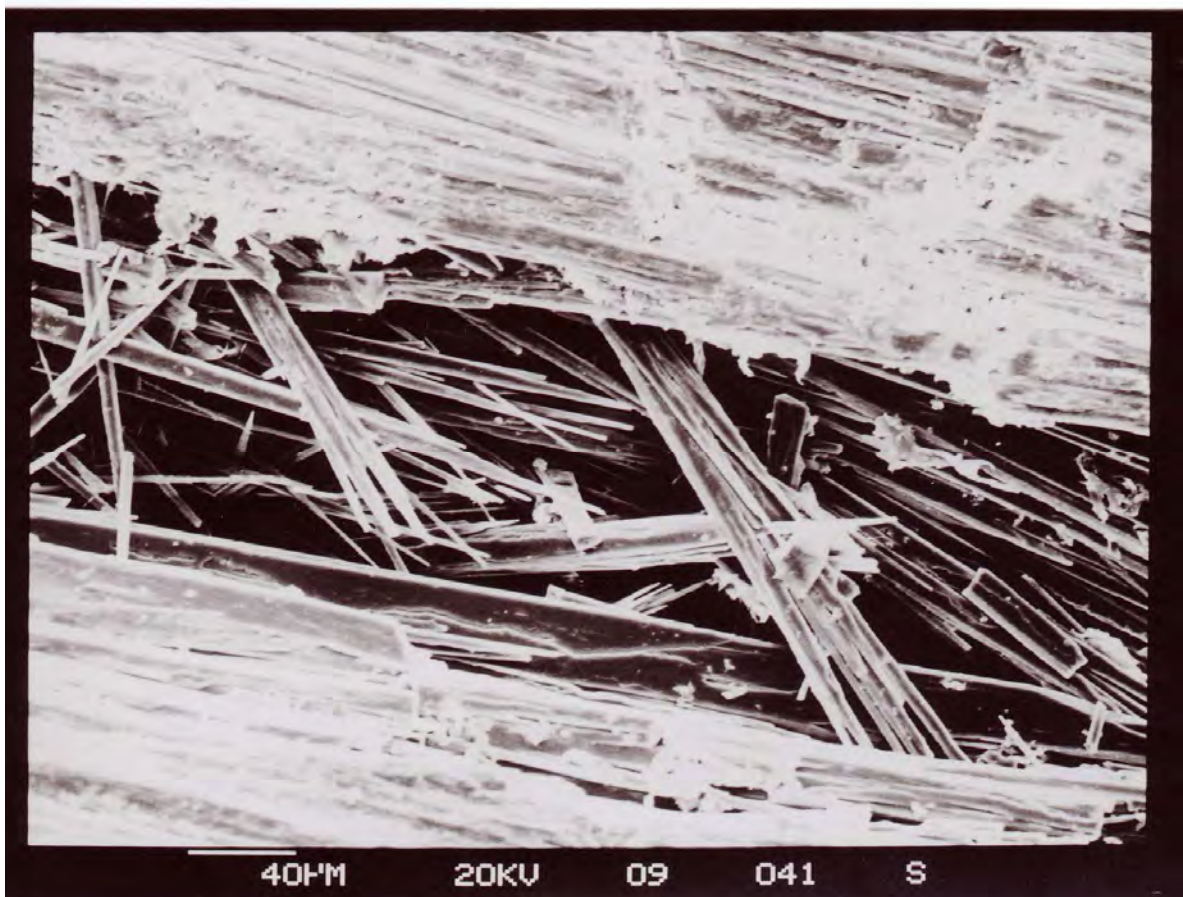
eccentriche il profilo del canalicolo interno presenta forma lenticolare. Ciò induce a ritenere che queste eccentriche siano delle co-crescite di due soli individui cristallini. L'osservazione che però si è rivelata più importante per comprendere il meccanismo di curvatura e biforcazione in tali eccentriche è stata la seguente: il piano lungo il quale risulta impostato l'asse maggiore della fessura lenticolare corrisponde esattamente al piano lungo il quale si sviluppano le ramificazioni, le riconfluenze e le semplici curvature dell'eccentrica (Fig. 3-51). Molte eccentriche di Is Zuddas sarebbero pertanto del tutto analoghe a quelle studiate e descritte da Slyotov (1985).



**Fig. 3-51.** Sovrapposizione di due foto scattate al microscopio ottico relative a due differenti messe a fuoco della medesima eccentrica (IZ12). Si noti come il piano lungo il quale avvengono ramificazioni e curvature corrisponda esattamente a quello lungo il quale è impostata la fessura lenticolare del canalicolo.



Supponendo che la biforcazione dell'eccentrica derivi da uno sbarramento dell'orifizio del canalicolo, con conseguente genesi di due canalicoli, è più probabile che lo sbarramento sia posizionato lungo l'asse minore della fessura lenticolare, piuttosto che lungo l'asse maggiore. Di conseguenza è logico attendersi la formazione di 2 orifizi giacenti nel piano della fessura, dai quali possono avere origine 2 rami divergenti lungo quel piano, esattamente come avviene in molte eccentriche di Is Zuddas. Spesso uno dei due rami in cui l'eccentrica si è ramificata abortisce più o meno rapidamente. Il fatto che anche le semplici curvature dell'eccentrica avvengano lungo il piano della fessura lenticolare, suggerisce che in realtà una semplice curvatura altro non è che un caso particolare di biforcazione. In tal caso infatti, uno dei due rami abortisce quasi subito, ancor prima di essere visibile. In effetti capita spesso di vedere un'eccentrica che ha curvato in una direzione e che proprio in prossimità della curva presenta un piccolo ramoscello abortito curvante nella direzione opposta (Fig. 3-51).



**Fig. 3-52.** Foto scattata al SEM in elettroni secondari, mostrante il canalicolo di un'eccentrica in sezione longitudinale alla stessa. Si noti come i subindividui divergono all'interno del canalicolo incrociandosi e formando sbarramenti.

Per quanto riguarda la causa della parziale ostruzione dell'orifizio di un'eccentrica, facciamo notare che non è assolutamente necessario invocare la presenza di impurità nelle soluzioni acquose. Sono infatti gli stessi subindividui cristallini di aragonite in cui risulta suddiviso un singolo individuo (effetto *splitting*) che, divergendo nel lume dell'orifizio, creano le premesse perché tali sbarramenti possano avere luogo. Ciò è confermato da alcune foto scattate al SEM (Fig. 3-52), le quali evidenziano l'interno di canalicoli relativi a differenti eccentriche di Is Zuddas. In ogni caso minuscoli aghetti di aragonite (subindividui) attraversano il canale da parte a parte o si incrociano vicendevolmente al suo interno. Huff (1940), che riuscì a produrre eccentriche artificiali in laboratorio, aveva dimostrato che affinché possano formarsi tali concrezioni non è necessaria la presenza di impurità, essendo queste ultime assenti nelle soluzioni acquose che egli utilizzò per realizzare l'esperimento.

Facciamo notare infine che quando le eccentriche non mostrano la tendenza a ramificarsi o a curvare in un determinato piano, descrivendo traiettorie assolutamente casuali nello spazio, esse sembrano co-crescite di più di due individui cristallini. Ciò è suggerito dal fatto che in tal caso non presentano un canale a forma lenticolare ma triangolare o comunque sub-circolare. Ammesso che anche per queste eccentriche l'ostruzione parziale dell'orifizio rappresenti la principale causa di curvatura, sarebbe del tutto ovvio il loro andamento casuale. Infatti in questa eventualità la morfologia del canalicolo non è tale da favorire una giacitura preferenziale del piano di ramificazione, in quanto uno sbarramento potrebbe avere luogo con eguale probabilità in differenti direzioni del piano perpendicolare all'asse dell'eccentrica.

## CAPITOLO 4 – ELEMENTI MINORI E IN TRACCE

### 4.1 PROCEDURE ANALITICHE

Lo studio degli elementi minori o in tracce sui campioni solidi può risultare molto utile per risalire alle condizioni ambientali sotto cui le varie fasi mineralogiche si formano e per comprendere le tendenze evolutive che accompagnano i cambiamenti di fase nel tempo.

Viene qui descritta la composizione chimica delle fasi mineralogiche per le quali è stato possibile ricavare subcampioni monofasici in quantità sufficiente ad effettuare le analisi. L'analisi degli elementi in tracce non è stata effettuata nè sulle fasi minori, data la scarsa quantità di queste, nè sulle fasi presenti esclusivamente in subcampioni polifasici, come la protodolomite. La separazione della protodolomite dall'aragonite e dalla calcite magnesifera non è stata infatti possibile attraverso l'ausilio di un *dental drill*, visto che in tutte le polveri ottenute la protodolomite risulta sempre associata ad almeno un'altra fase (aragonite).

La maggior parte dei campioni sottoposti ad analisi degli elementi in tracce sono stati studiati tramite *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS). Tale strumentazione, installata presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Cagliari, è costituita da un ICP-MS del tipo Perkin Elmer Elan DRC-e accoppiato con un sistema Laser Nd:YAG, della New Wave Research, che lavora ad una lunghezza d'onda di 213 nm. Tutte le analisi sono state acquisite impostando una frequenza di 10 Hz, un'energia di output pari a 0.28 mJ ed uno spot di 50 µm. Come "carrier gas" all'interno della camera d'ablazione è stato utilizzato l'elio, il quale si mescola all'argon (makeup gas) prima di essere immesso nel sistema ICP. La calibrazione è stata effettuata tramite gli standard sintetici NIST612 e NIST610.

L'elaborazione dei dati, relativi alle concentrazioni di 38 elementi per ciascun punto analisi è stata compiuta attraverso il programma GLITTER (Van Achterbergh et al., 2001). Quale standard interno è stato utilizzato il Ca per calcite ed aragonite ed il Si per l'hemimorphite. A tale scopo le concentrazioni di CaO ed SiO<sub>2</sub> sono state misurate per ciascun punto analisi tramite un sistema WDS (*Wavelength Dispersive System*) JEOL JXA 8600 in uso presso il Department of Geology della UGA (Georgia, USA).

La qualità delle analisi effettuate tramite LA-ICP-MS è stata monitorata per ciascuna seduta analitica attraverso l'impiego dello standard certificato BCR-2.

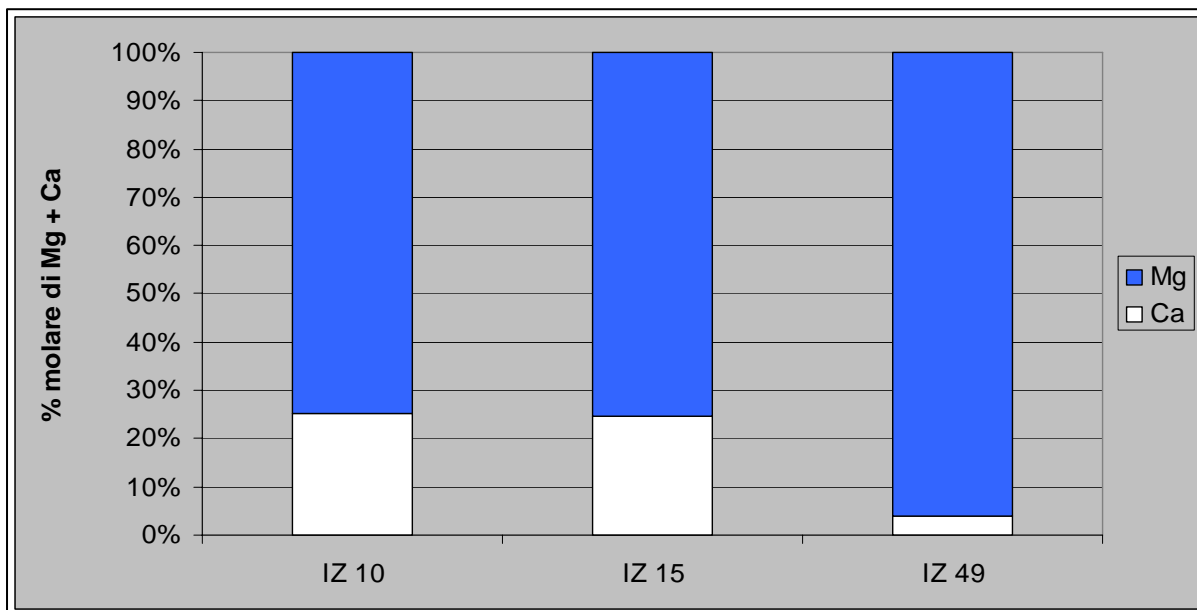
In aggiunta alla metodologia LA-ICPMS è stata anche impiegata per alcuni campioni l'analisi chimica per via umida. In questo caso alcune polveri di campioni monofasici sono state

disciolte tramite attacco acido. Le soluzioni ottenute sono state lasciate evaporare e successivamente portate a volume onde poter essere analizzate attraverso ICP-OES. Per i carbonati (calcite, aragonite, huntite ed hydromagnesite) l'attacco acido è stato effettuato tramite acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) mentre per campioni di hemimorphite si è reso necessario il ricorso ad acido fluoridrico (HF). Il processo di digestione è stato favorito tramite l'ausilio di un mineralizzatore. Anche in questo caso il limite di rilevabilità (DL) è stato calcolato sulla base del segnale prodotto dalla soluzione "bianco" registrato più volte durante la sessione analitica. Tutte le operazioni sono state realizzate presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Cagliari.

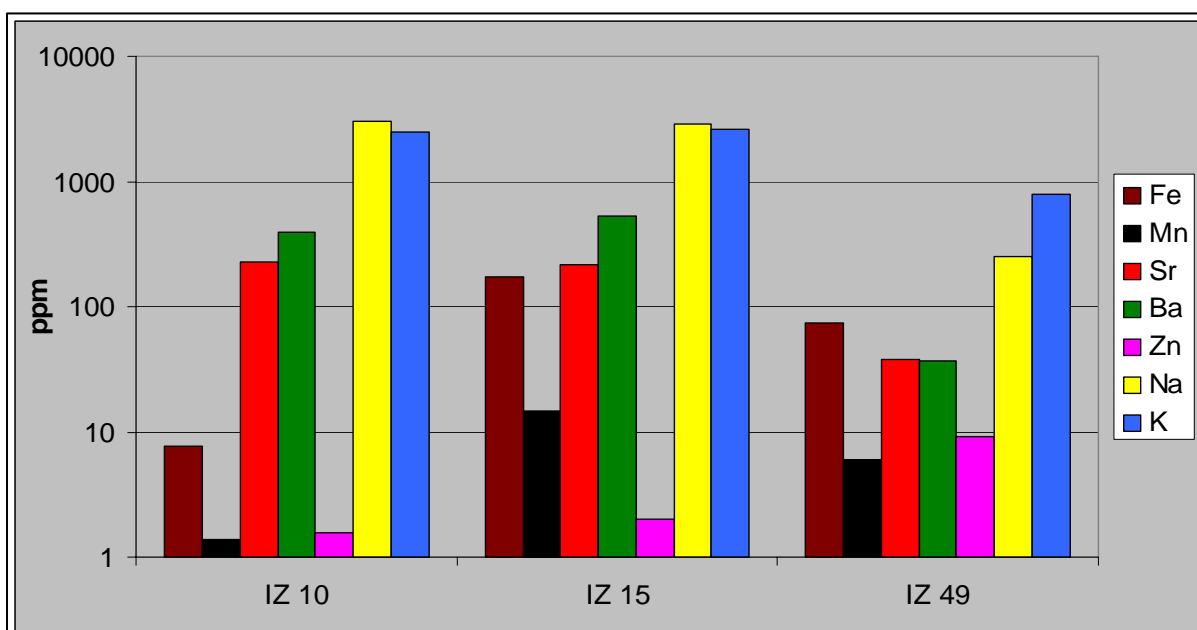
## **4.2 RISULTATI**

### **4.2.1 Huntite e Hydromagnesite**

Le analisi chimiche di due campioni monofasici di huntite (IZ10 e IZ15) e di un campione di hydromagnesite (IZ49) effettuate tramite ICP-OES vengono riportate in fig. 4-1 e 4-2. Da notare però che il campione IZ49 conteneva tracce di aragonite e calcite, come da analisi XRD (fig. 3-2). A differenza dell'huntite infatti non è stata individuata hydromagnesite pura. Questo si nota anche dalla fig. 4-1 che mette in evidenza percentuali molari in Ca quasi del 5%. Per quanto riguarda l'huntite invece il rapporto Mg/Ca è pari a 3, per cui perfettamente corrispondente a quello della fase pura. In fig. 4-2 le concentrazioni di vari elementi presenti sono espresse per i tre campioni in ppm. Da questi dati risulta che i cationi a maggiore raggio ionico ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ ) tendono ad essere incorporati più facilmente nell'huntite che nell'hydromagnesite, mentre lo stesso non si può dire per i cationi a minore raggio ionico. Lo Zn in entrambi i campioni di huntite è meno concentrato rispetto al campione di hydromagnesite, il Fe ed il Mn in un campione di huntite sono meno concentrati che nel campione di hydromagnesite. Tale fatto sembra dovuto alla presenza di un sito cationico più spazioso, quello del Ca, che favorisce nell'huntite l'incorporazione di ioni a maggiore raggio ionico. Questi dati, tuttavia, sono ancora troppo preliminari per poter trarre conclusioni di carattere generale. Per completezza le concentrazioni in ppm delle tre fasi di moonmilk illustrate vengono riportate in tab. 4-1.



**Fig. 4-1.** Percentuali molari di Mg e Ca in un campione di hydromagnesite (IZ49) e due campioni di huntite (IZ10 e IZ15) determinate tramite ICP-OES.



**Fig. 4-2.** Concentrazioni in ppm di vari elementi, in un campione di hydromagnesite (IZ49) e due campioni di huntite (IZ10 e IZ15) determinate tramite ICP-OES.

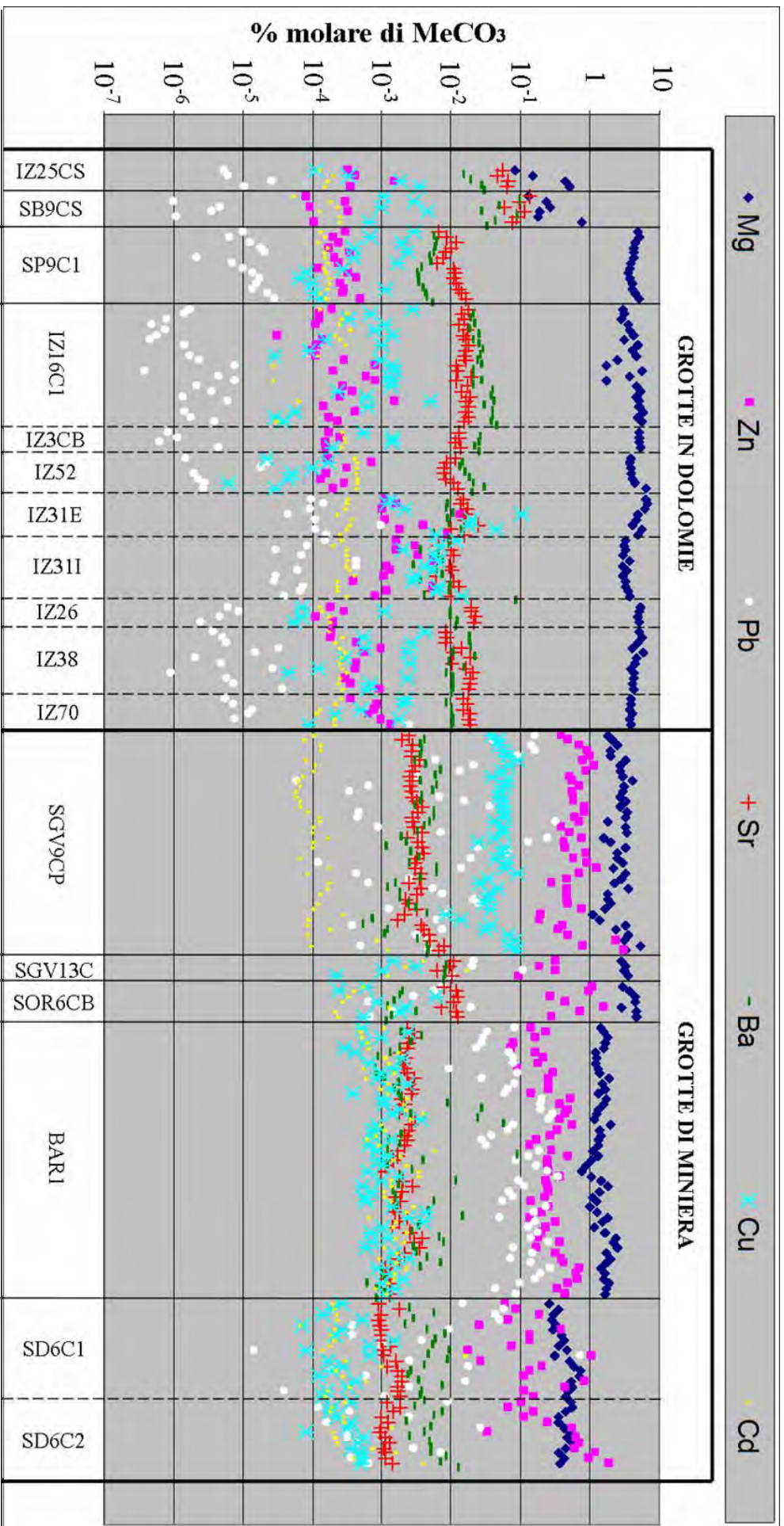
Campione	Fase	Ca	Mg	Fe	Mn	Sr	Ba	Zn	Pb	Na	K
IZ 10	Huntite	109975	196593	8	1	230	396	2	4	3022	2469
IZ 15	Huntite	94323	175158	175	15	216	529	2	2	2911	2620
IZ 49	Hydromagnesite	17029	244364	74	6	38	37	9	23	251	798

**Tab. 4-1.** Concentrazioni in ppm di vari elementi, in un campione di hydromagnesite (IZ49) e due campioni di huntite (IZ10 e IZ15) determinate tramite ICP-OES.

#### 4.2.2 Calcite

Il principale fra gli elementi minori della calcite è il Mg che raggiunge le massime concentrazioni a Is Zuddas e Su Benatzu, dove le calciti presentano concentrazioni molari di  $\text{MgCO}_3$  mediamente comprese tra il 4-5% e fino ad un massimo del 6.5% (IZ52CM). Questo intervallo è più ristretto rispetto a quello che si desume dall'analisi dello *shift* dei picchi dei diffrattogrammi (fig. 3-4). Ciò però è semplicemente dovuto al fatto che le calciti più magnesifere costituiscono miscele polifasiche, per le quali non è stato possibile determinare la concentrazione in Mg attraverso analisi chimiche. Per quanto riguarda invece i campioni monofasici di calcite sottoposti sia ad analisi chimiche tramite *Laser Ablation* sia ad analisi diffrattometrica, bisogna tener conto del fatto che le analisi diffrattometriche sono state realizzate su circa 15 mg di polvere prelevate con *dental drill*. Le analisi chimiche effettuate con *Laser Ablation* riguardano invece una quantità di campione molto minore, considerato che lo *spot* usato è di 50  $\mu\text{m}$ . Così la concentrazione molare del 6.5% in  $\text{MgCO}_3$  rinvenuta nel campione IZ52CM non può essere rappresentativa dell'intero strato di quel campione ma di una piccola porzione dello stesso e non può essere confrontata con il valore determinato in fig. 3-4, che fa riferimento ad una maggiore quantità dello stesso campione (valore medio). Come verrà evidenziato meglio in seguito, le analisi tramite *Laser Ablation* hanno infatti permesso di rilevare variazioni in  $\text{MgCO}_3$  fino al 3% nel medesimo subcampione.

Nelle grotte di miniera le concentrazioni in Mg sono mediamente minori rispetto ad Is Zuddas-Su Benatzu, mentre risulta sensibilmente maggiore la concentrazione in Zn. Ciò dipende naturalmente dalla disponibilità di questo elemento nelle acque, derivante dall'ossidazione dei solfuri ed in particolare della sphalerite ( $\text{ZnS}$ ). A Is Zuddas e Su Benatzu, dove non sono segnalati giacimenti piombo-zinciferi, le concentrazioni in Zn non superano i 100 ppm, mentre il Pb può raggiungere al massimo 9 ppm. Da notare però che, salvo rare eccezioni, il Mg è mediamente maggiore dello Zn anche nelle grotte di miniera. Le concentrazioni di  $\text{ZnCO}_3$  infatti variano qui per lo più tra lo 0.1% e 1.1% mentre il  $\text{MgCO}_3$  risulta nella maggior parte dei casi maggiore del 1%. In alcuni casi, come ad esempio nella cavità di Sa Duchessa, la calcite può risultare più ricca in Zn che in Mg, il che è però dovuto ad un impoverimento medio in Mg rispetto ad altre cavità che ad un arricchimento in Zn. Le concentrazioni in Zn infatti nelle calciti delle grotte di miniera sono abbastanza stabili e comprese nell'intervallo sopra indicato. Il Mg invece varia in un intervallo più ampio passando dal 6% circa della grotta di Is Zuddas, avente rocce incassanti dolomitiche, fino allo 0.25% a Sa Duchessa, avente rocce incassanti calcaree. Anche il contenuto in Mg negli speleotemi è quindi legato alla sua disponibilità nelle rocce incassanti. Quanto sopra detto si



**Fig. 4-3.** Quadro riassuntivo delle concentrazioni degli elementi minori o in tracce nelle calciti, determinate tramite Laser Ablation-ICPMS.

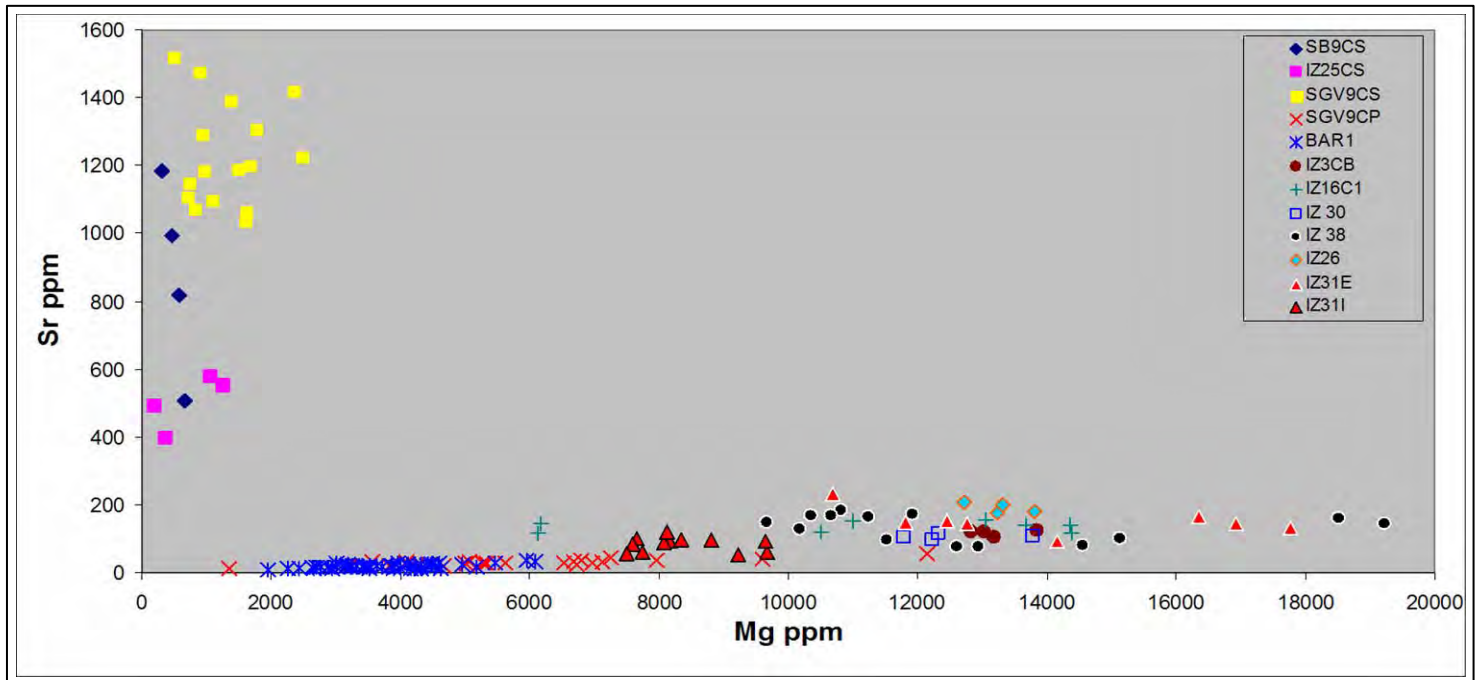
può osservare nel grafico di fig. 4-3 che riassume tutte le analisi chimiche effettuate su campioni monofasici di calcite tramite LA-ICPMS. I valori vengono riportati in scala logaritmica così da poter confrontare contemporaneamente le concentrazioni di diversi elementi. Oltre che per Mg e Zn vengono indicate le percentuali molari di Pb, Ba, Sr, Cu e Cd. Ciascun punto fa riferimento ad una analisi puntuale effettuata su un microvolume di calcite (diametro di 40-50  $\mu\text{m}$ ). I punti compresi nei campi delimitati dalle linee verticali tratteggiate fanno riferimento a campioni diversi della stessa cavità mentre le linee verticali continue separano campioni di cavità diverse. La linea spessa separa i campioni di grotte di miniera (a destra) dalle altre (a sinistra). Dal grafico in questione si nota che nelle grotte di miniera i cationi maggiormente incorporati nella calcite dopo il Mg e lo Zn sono il Pb ed il Cu, i quali derivano come lo Zn dall'ossidazione di solfuri. Il Pb, derivante prevalentemente dall'ossidazione della galena (PbS), raggiunge le maggiori concentrazioni nella cavità di Barega (fino a 7450 ppm, pari allo 0,34% di moli di Pb sul totale dei cationi) mentre il Cu è massimo nella calcite della crovassa azzurra di S. Giovanni dove varia tra 54 e 594 ppm. Tale calcite contiene una quantità di rame mediamente superiore rispetto all'aragonite azzurra dello stesso campione, tuttavia la calcite non è azzurra. Se quindi la colorazione azzurra fosse dovuta alla presenza di Cu, nell'aragonite sembrerebbero sufficienti quantità di rame inferiori rispetto alla calcite per impartire la colorazione. Un campione di calcite azzurra (SGV10) analizzato al SEM non deve la sua colorazione all'eventuale Cu nella struttura della calcite ma, come si è visto, ad inclusioni di aurichalcite (fig. 3-16).

Da notare infine che nelle grotte di miniera le concentrazioni di Sr e Ba nelle calciti risultano mediamente inferiori rispetto ad Is Zuddas - Su Benatzu.

Una forte anomalia nella distribuzione degli elementi emerge nei campioni di Is Zuddas e Su Benatzu all'estrema sinistra del grafico di fig. 4-3 rispetto ai rimanenti campioni. Nei campioni di sinistra si nota infatti un brusco impoverimento in Mg ed un contemporaneo incremento di Ba e Sr. I campioni in questione sono rappresentati da calciti che dal punto di vista petrografico sembrano avere un'origine secondaria. In fig. 4-4 vengono riportati graficamente i risultati riguardanti uno studio più dettagliato sulle calciti, al fine di evidenziare eventuali differenze geochemiche tra calciti primarie e secondarie. Da tale grafico emerge una netta separazione tra due tipologie di calciti sulla base delle concentrazioni in Sr e Mg. Tutte le calciti che dalle osservazioni al microscopio ottico polarizzatore sembrano avere un'origine secondaria ricadono fra il gruppo di punti in alto a sinistra, mentre quelle che sembrano avere un'origine primaria si collocano nella zona bassa lungo un ampio *range* di variazione in Mg. Questi dati confermano quindi quanto suggerito dallo spostamento dei



picchi nei diffrattogrammi, in quanto effettivamente risulta che le calciti secondarie presentano concentrazioni in Mg basse e mediamente inferiori rispetto a quelle primarie.



**Fig. 4-4.** Differenza tra calciti primarie e secondarie sulla base delle concentrazioni in Sr e Mg.

I processi di ricristallizzazione si verificano con estrema lentezza ed in condizioni di sovrasaturazione molto bassa rispetto alla calcite. Se così non fosse infatti, non potrebbe essere possibile la contemporanea dissoluzione dell'aragonite, che può essere disciolta e sostituita da calcite perché più solubile di quest'ultima. In tali condizioni, prossime all'equilibrio, il coefficiente di ripartizione del Mg nella calcite ( $D_{Mg}$ ) dovrebbe essere sensibilmente minore e quindi minore dovrebbe essere l'incorporamento di Mg. Questa conclusione è logica in linea generale se si considera che il coefficiente di ripartizione di un elemento in un solido tende a discostarsi dall'unità o per riduzione della temperatura, o per riduzione di R (velocità di precipitazione). Il  $D_{Mg}$  rispetto alla calcite è minore di 1, per cui il Mg è in ogni caso preferenzialmente escluso dalla calcite. Il fatto che all'aumentare di R il Mg venga tanto più facilmente incorporato (incremento del  $D_{Mg}$ ), non è mai stato confermato dagli esperimenti di laboratorio (Mucci & Morse, 1983; Mucci, 1987; Morse & Bender, 1990; Burton & Walter, 1991; Huang & Fairchild, 2001). Probabilmente però questo dipende dal fatto che in laboratorio non sono riproducibili le velocità di crescita che si manifestano nei sistemi naturali, specie quelli diagenetici. In laboratorio inoltre l'intervallo di variabilità di R è

probabilmente troppo limitato da poter evidenziare la variazione del coefficiente di ripartizione in funzione di tale parametro. I coefficienti di ripartizione stimati per i sistemi naturali, calcolati da vari autori (per esempio Railsback, 1999), confermano invece che in ambienti caratterizzati da maggiori velocità di crescita il  $D_{Mg}$  è maggiore e che i minori valori contraddistinguono calciti di ricristallizzazione o diagenetiche. Da questo punto di vista i dati della fig. 4-4 combinati con le osservazioni in microscopia ottica sono in linea con tale ipotesi. Il fatto che le calciti secondarie risultino arricchite in Sr può essere invece spiegato considerando che lo Sr è un elemento comunemente presente nell'aragonite, per cui viene ereditato in certa misura dalla calcite di sostituzione, specie se la ricristallizzazione avviene in un sistema chiuso. Non è chiaro però fino a che punto tale incremento in Sr sia dovuto all'effettiva presenza dell'elemento nella calcite secondaria o alla presenza di minuscoli relitti di aragonite. In ogni caso la concentrazione in Sr è un ottimo carattere diagnostico per distinguere le calciti primarie da quelle secondarie.

La rappresentazione di fig. 4-4 può aiutare a comprendere l'origine incerta di alcune calciti, come ad esempio quella dei coni di Is Zuddas, i quali, presentandosi come pseudoaggregati, non si possono studiare facilmente in sezione sottile. A giudicare dalla collocazione che i punti analisi relativi al cono subacqueo di calcite assumono nel grafico Sr-Mg, sembrerebbe che il cono sia costituito da calcite primaria (punti triangolari rossi in fig. 4-4 come riportato in legenda). Sarebbe quindi da escludere in tal caso un cambiamento di fase dovuto al passaggio dalla superficie al fondo della pozza come suggerito da Caddeo et al., 2007. A tale proposito si osserva anche che la zona esterna del cono (IZ31E) è più ricca in Mg rispetto alla zona interna (IZ31I). Ciò suggerisce che le *rafts* flottanti che si sono formate sulla superficie della pozza erano man mano più magnesifere nel tempo, fino a che in uno stadio conclusivo sono precipitate *rafts* di aragonite, rinvenute sul fondo a seguito del ritiro delle acque.

Anche per quanto riguarda la calcite della stalagmite IZ3, si può dire che essa si colloca nel gruppo delle calciti primarie (fig. 4-4), confermando che la calcite allungata, o fibrosa, è sempre primaria e che può crescere insieme all'aragonite. L'osservazione che le calciti primarie, differentemente da quelle secondarie, siano caratterizzate da *splitting*, suggerisce che maggiori velocità di crescita favoriscono il fenomeno. Calciti primarie senza *splitting* sono comunque anche conosciute, come ad esempio nel campione BAR1, dove però la concentrazione molare in  $MgCO_3$  si mantiene al di sotto del 2.5%. Lo *splitting* quindi, nel caso della calcite, potrebbe essere favorito a sua volta dalla presenza del Mg.

### 4.2.3 Aragonite

Contrariamente a quanto osservato per le calciti, nelle aragoniti di Is Zuddas e Su Benatzu le concentrazioni in Sr e Ba non sono maggiori rispetto alle grotte di miniera. Si osservi a tale proposito il grafico di fig. 4-5, relativo a campioni di aragonite e costruito in maniera analoga al grafico di fig. 4-3. In questo caso mancano campioni della cavità di Barega, nella quale l'aragonite non è stata rinvenuta, e sono descritti un maggior numero di campioni di S. Giovanni e di S'Oreri. Nell'aragonite, come previsto, lo Sr ed il Ba hanno concentrazioni superiori a quelle della calcite e possono raggiungere rispettivamente 3190 ppm (a S'Oreri) e 2640 ppm (a S. Giovanni). Il Mg, al contrario, nell'aragonite risulta alquanto scarso, specie se si confronta con il suo contenuto nella calcite. Solitamente il Mg rimane al di sotto di 100 ppm anche se nelle aragoniti di Is Zuddas e Su Benatzu spesso si mantiene al di sopra di tale valore e risulta quindi più abbondante. Se si considera la quantità in moli di Mg, nelle aragoniti di Is Zuddas risultano addirittura percentuali paragonabili a quelle di Sr e Ba. Le aragoniti che si formano a Is Zuddas sembrerebbero quindi precipitare da acque più ricche in Mg rispetto alle aragoniti delle grotte di miniera. Questa sembra la logica conseguenza del fatto che la quantità media di Mg presente nelle acque dei sistemi carsici dolomitici è mediamente superiore, come suggerito anche dalla distribuzione del Mg nelle calciti. Anche lo Zn ed il Cu, come previsto, sono meno concentrati nell'aragonite che nella calcite, tuttavia il decremento medio in Zn e Cu dalla calcite all'aragonite risulta alquanto minore rispetto al decremento in Mg. Nell'aragonite delle grotte di miniera la percentuale molare di Zn oscilla attorno allo 0.1%, con un minimo di 0.03% ed un massimo di 0.47%. Nell'aragonite del campione SGV9, il Cu varia tra 66 e 180 ppm (contro concentrazioni comprese tra 54 e 594 ppm nella calcite dello stesso campione) ed è abbastanza elevato da giustificare la colorazione azzurra. Secondo gli studi effettuati da Cabrol (1978) sulle aragoniti del sud della Francia, la colorazione azzurra si riscontra per concentrazioni di Cu comprese tra 50 e 100 ppm. A tale proposito si osserva che negli altri tre campioni della cavità di S. Giovanni (SGV15, SGV12 e SGV11) il primo è azzurro, il secondo è verde ed il terzo è bianco. Come si può osservare dal grafico di fig. 4-5 il campione azzurro (SGV15) ha concentrazioni in rame simili al campione SGV9, con variazioni tra 52 e 190 ppm. Nel campione verde (SGV12) le concentrazioni in Cu sono leggermente inferiori, variando tra 37 e 86 ppm mentre nel campione bianco (SGV11) si attestano su valori ancora inferiori, fra 9 ed 11 ppm. Questi dati confermano quindi le osservazioni di Cabrol (1978). Anche la concentrazione in Zn in realtà tende a diminuire nel campione SGV11 rispetto agli altri campioni colorati. Lo Zn tuttavia non è annoverato tra gli ioni cromofori in quanto possiede l'orbitale "d" completo (White, 1997). Un eventuale ruolo

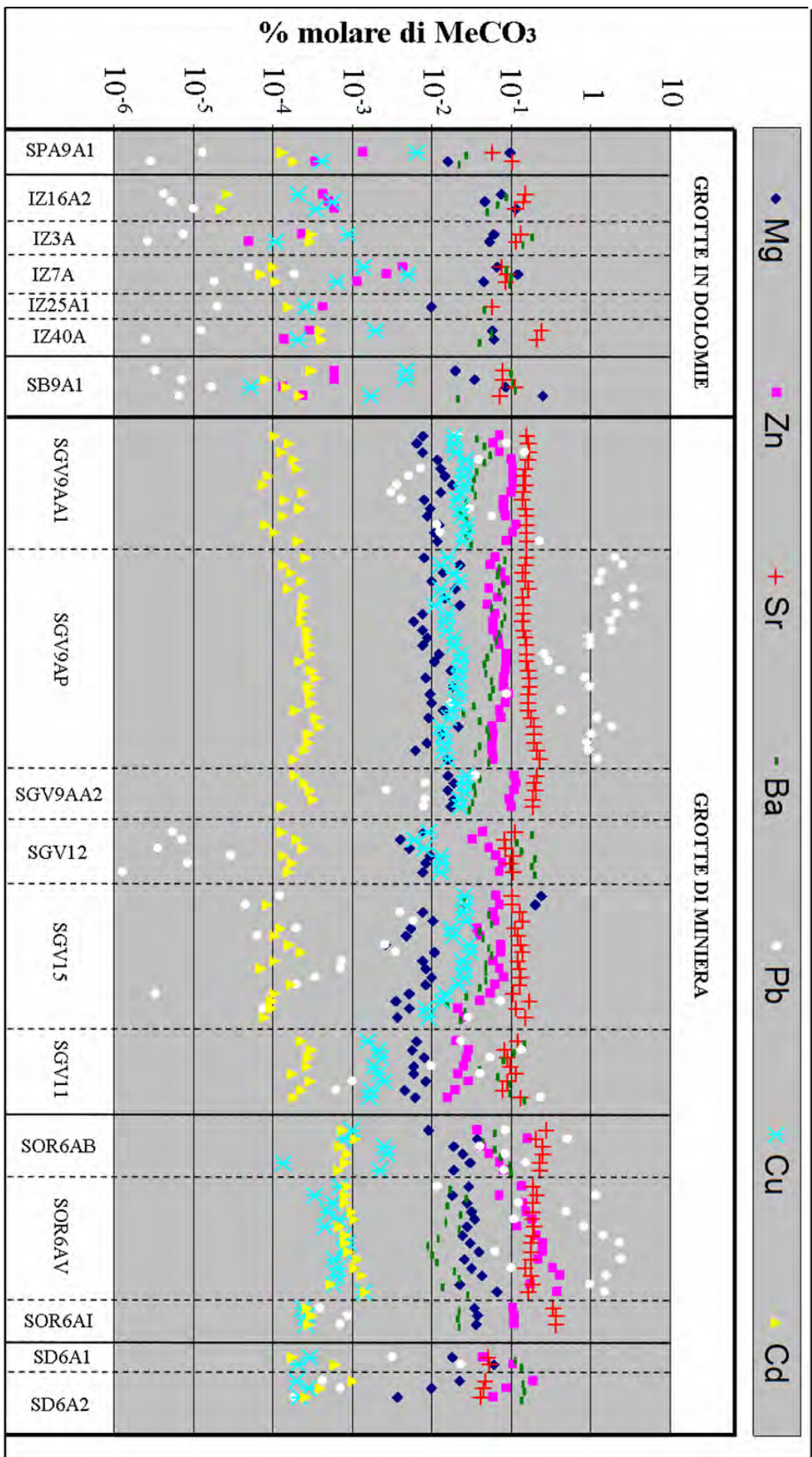


Fig. 4-5. Quadro riassuntivo delle concentrazioni degli elementi minori o in tracce nelle aragonite, determinate tramite Laser Ablation-ICPMS.

dello Zn nella colorazione potrebbe essere legato a distorsioni reticolari indotte dalla sua presenza con possibile formazione di centri di colore. Si nota però che l'aragonite particolarmente ricca in Zn, come quella del campione SD6 che contiene le più elevate concentrazioni di tale elemento, è bianca. In questa aragonite al contrario, il Cu è scarso (5 ppm). Anche a S. Giovanni Miniera quindi, come nelle cavità del sud della Francia, la colorazione azzurra dell'aragonite sembrerebbe attribuibile alla presenza di rame. Tuttavia la presenza di rame nell'aragonite sembra una condizione necessaria ma non sufficiente ad impartire il colore, dal momento che tutte le aragoniti azzurre analizzate contengono rame oltre 50 ppm ma non tutte le aragoniti che contengono rame (anche oltre 100 ppm) sono risultate azzurre, come ad esempio gli strati bianchi di SGV9AP.

Il catione che raggiunge le maggiori concentrazioni molari nell'aragonite, superando di gran lunga anche  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$ , è però il  $\text{Pb}^{2+}$ . L'aragonite infatti nei campioni studiati può arrivare ad essere costituita da una percentuale molare di  $\text{PbCO}_3$  pari al 3.36%. Tale valore è stato misurato su uno strato di aragonite plumbifera del campione SGV9 (subcampione SGV9AP). Concentrazioni notevoli in Pb contraddistinguono anche strati aragonitici di colate della crovassa di S'Orieri (SOR6AV) dove le moli di Pb raggiungono il 2.3% del totale. Da rimarcare il fatto che sia nello strato di aragonite plumbifera di S'Orieri che in quello di S. Giovanni, fanno la loro comparsa dei cristalli di cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ). Il fenomeno è particolarmente evidente nell'aragonite plumbifera di S. Giovanni (fig. 4-5). Alla tipica temperatura ambiente di cavità carsiche (circa 14-20° C), la miscibilità fra l'aragonite e la cerussite risulta infatti alquanto parziale. Sembrerebbe che per una certa concentrazione in Pb nelle soluzioni acquose alimentanti, si verifichi la precipitazione di due fasi distinte: aragonite leggermente plumbifera e cerussite calcica. Secondo questi dati la comparsa della cerussite si verifica per concentrazioni molari di Pb nell'aragonite intorno al 3%.

Dall'osservazione del grafico di fig. 4-5 emerge inoltre chiaramente che il Pb è un elemento molto variabile. Sia nel campione SOR6 sia nel campione SGV9, in cui l'aragonite può contenere più del 2% di Pb (subcampioni SOR6AV, SGV9AP), è anche presente aragonite contenente Pb in poche decine di ppm (subcampioni SOR6AI e SGV9AA1).

Da rimarcare inoltre che all'interno degli stessi strati di aragonite plumbifera, sia nel campione SGV9 che nel campione SOR6, sono evidenziabili al SEM (in modalità *backscattered*) continue variazioni in Pb con la presenza di orizzonti a maggiore concentrazione corrispondenti alle aree più luminose.

#### 4.2.4 Hemimorphite

Da quanto risulta dalle analisi diffrattometriche sulle polveri, l'hemimorphite costituisce campioni o subcampioni monofasici. Tali campioni, studiati tramite LA-ICPMS, sono: SGV13H, SD2 e SOR1. Quest'ultimo costituisce il campione di una colata che può essere ulteriormente differenziato in diversi subcampioni, corrispondenti ad altrettanti straterelli di diverso colore. Alcuni di questi, di aspetto eterogeneo perchè costituiti da una fitta alternanza di lamine diverse, sono stati indicati SOR1M e differenziati dagli strati omogenei più spessi. Questi ultimi sono: SOR1W, SOR1B e SOR1A. Il subcampione SOR1A, in realtà, non è hemimorphite ma un silicato amorfo di Zn di colore tendente al verde-azzurro, caratterizzato da una notevole fratturazione, a cui si è già fatto cenno. SOR1W costituisce due strati di hemimorphite cristallina bianca rispettivamente al letto e al tetto della sequenza. SOR1B costituisce invece uno strato di hemimorphite marrone che segue SOR1W (fig. 4-6).

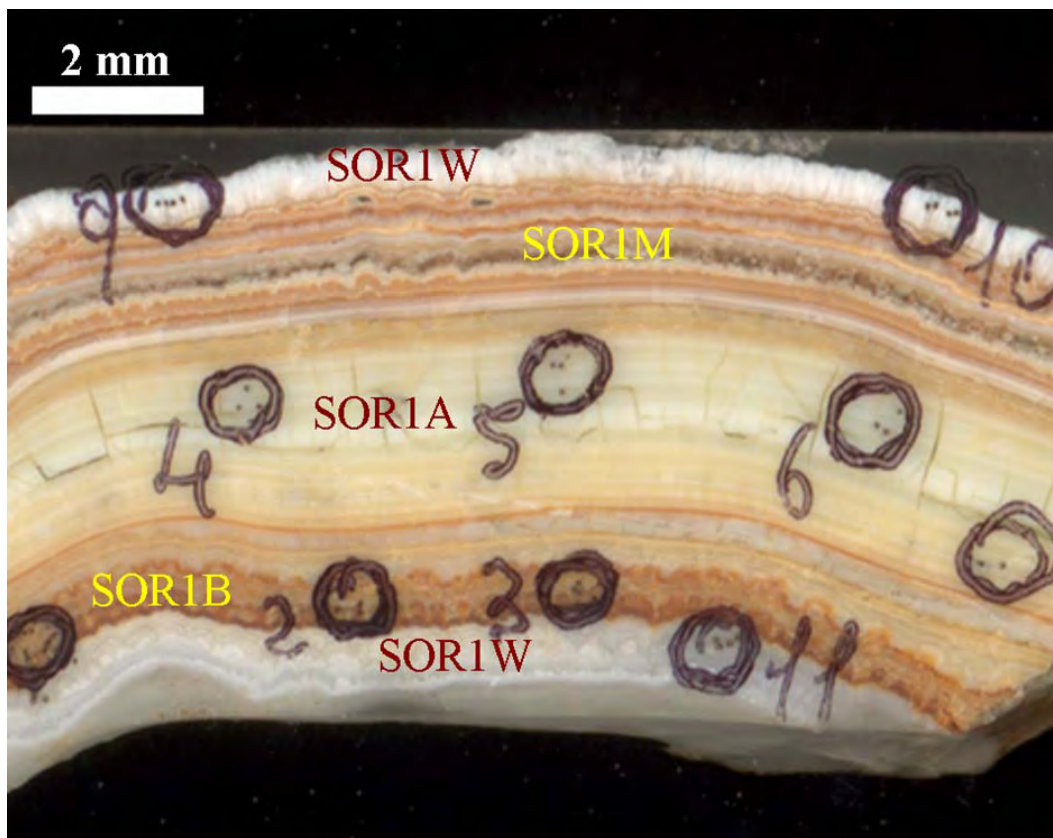
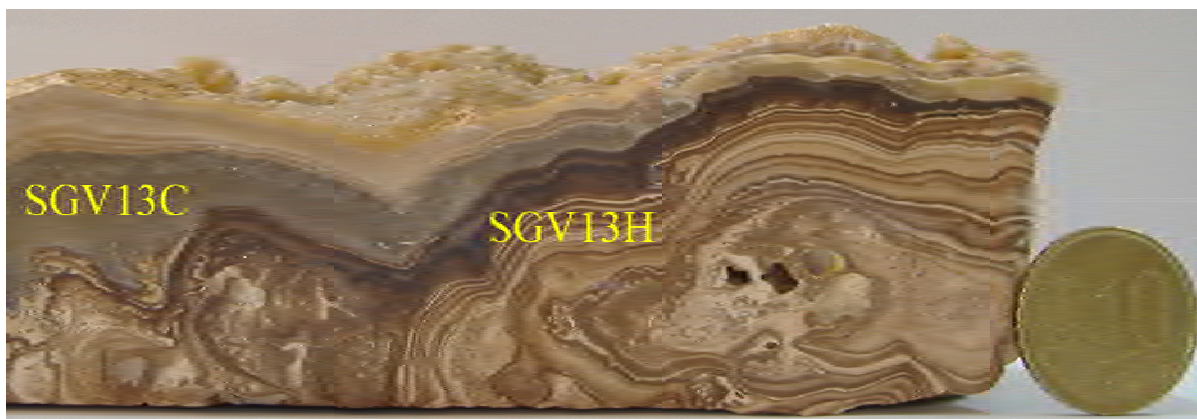


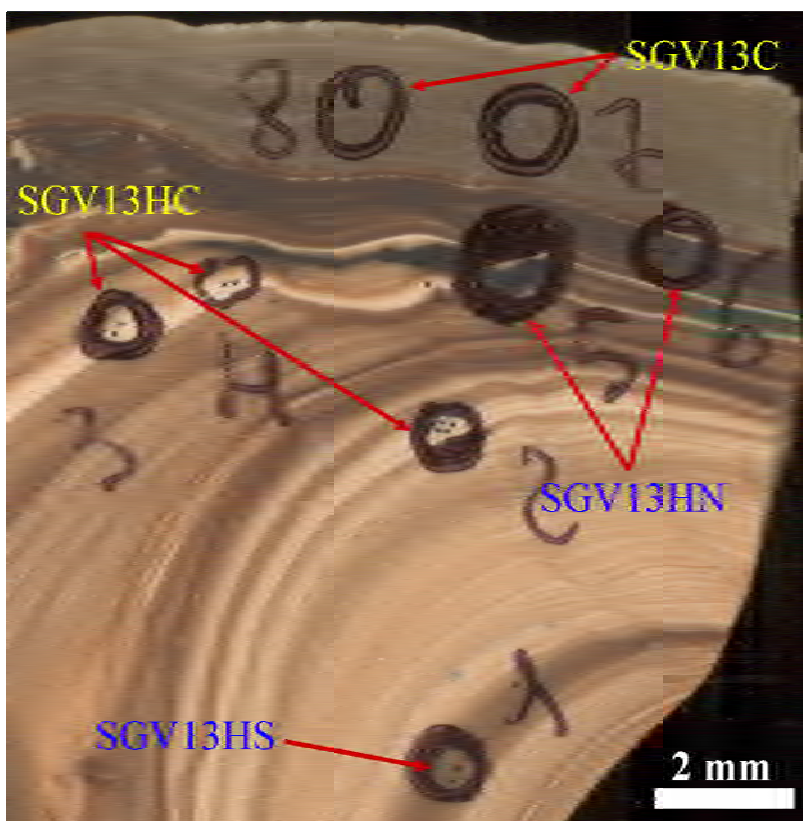
Fig. 4-6. Campione SOR6 e subcampioni.

Il campione SGV13H è invece un subcampione del campione stalattitico SGV13 che risulta costituito da uno strato esterno di calcite (subcampione SGV13C) e da una zona centrale di

hemimorphite (subcampione SGV13H). Il campione SGV13H a sua volta è costituito da un'alternanza di strati di hemimorphite con diverse tonalità di colore, variabili tra il marrone molto chiaro ed il marrone molto scuro, fino al nero (fig. 4-7). Gli strati chiari vengono identificati come SGV13HC, quelli scuri come SGV13HS e quelli neri SGV13HN (fig. 4-8). Anche il campione SD2 (fig. 4-9) è costituito da un'alternanza di strati di hemimorphite più o meno scuri.



**Fig. 4-7.** Campione SGV13 e subcampioni.



**Fig. 4-8.** Dettaglio del campione SGV13. Sono anche visibili i crateri dei punti analisi.



Fig. 4-9. Campione SD2.

In fig. 4-10 è riportato un grafico riassuntivo che permette di confrontare diversi elementi minori o in tracce rivelati tramite LA-ICPMS nei campioni di hemimorphite sopra descritti. È possibile differenziare i tre campioni provenienti da diverse cavità tramite le linee verticali continue ed i diversi subcampioni per ciascun campione tramite le linee verticali tratteggiate. La scala usata è logaritmica e permette di visualizzare un gran numero di elementi, la cui concentrazione viene espressa in ppm. Come si può notare, a differenza di calcite ed aragonite, l'hemimorphite presenta un notevole assortimento di elementi minori o in tracce. Tra gli elementi che possono mostrare concentrazioni superiori a 10 ppm (non tutti riportati in fig. 4-10), oltre naturalmente allo Zn ed al Si, vengono annoverati: Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Rb, Sr, Ag, Cd, Sn, Ba e Pb. Altri elementi che superano la concentrazione di 10 ppb sono: Li, Sc, Co, Y, Zr, Nb, Nd, Sm, Cs, La, Au, Th e U. Nella rappresentazione grafica di fig. 4-10 si osserva che fra i principali elementi minori presenti ci sono l'Al ed il Fe. I tre campioni marroni (SGV13H, SOR1B ed SD2) sono i campioni che evidenziano le maggiori concentrazioni in Fe e Mn. In tali campioni le concentrazioni in Fe non sono mai inferiori a 1730 ppm mentre non superano mai 224 ppm nei campioni che non presentano colorazione marrone. Inoltre il Fe risulta covariante con l'Al ed il Mn lungo l'intero *set* di dati. Considerato che negli ambienti di grotta il  $Fe^{2+}$  è generalmente ossidato a  $Fe^{3+}$  e che in questa forma esso ha un comportamento geochimico simile a quello dell' $Al^{3+}$ , la covarianza di Fe ed Al suggerisce la presenza di una fase minoritaria finemente dispersa, non diagnosticata attraverso XRD e costituita da idrossidi di Fe ed Al. Queste osservazioni deporrebbero a favore di un effetto cromatico indotto dalla presenza di impurità di Fe. La relazione con il colore è alquanto evidente anche per quanto riguarda il Mn che risulta particolarmente concentrato in corrispondenza di alcune aree molto scure o nere, sia in SGV13HN che in SD2 (fig. 4-10).



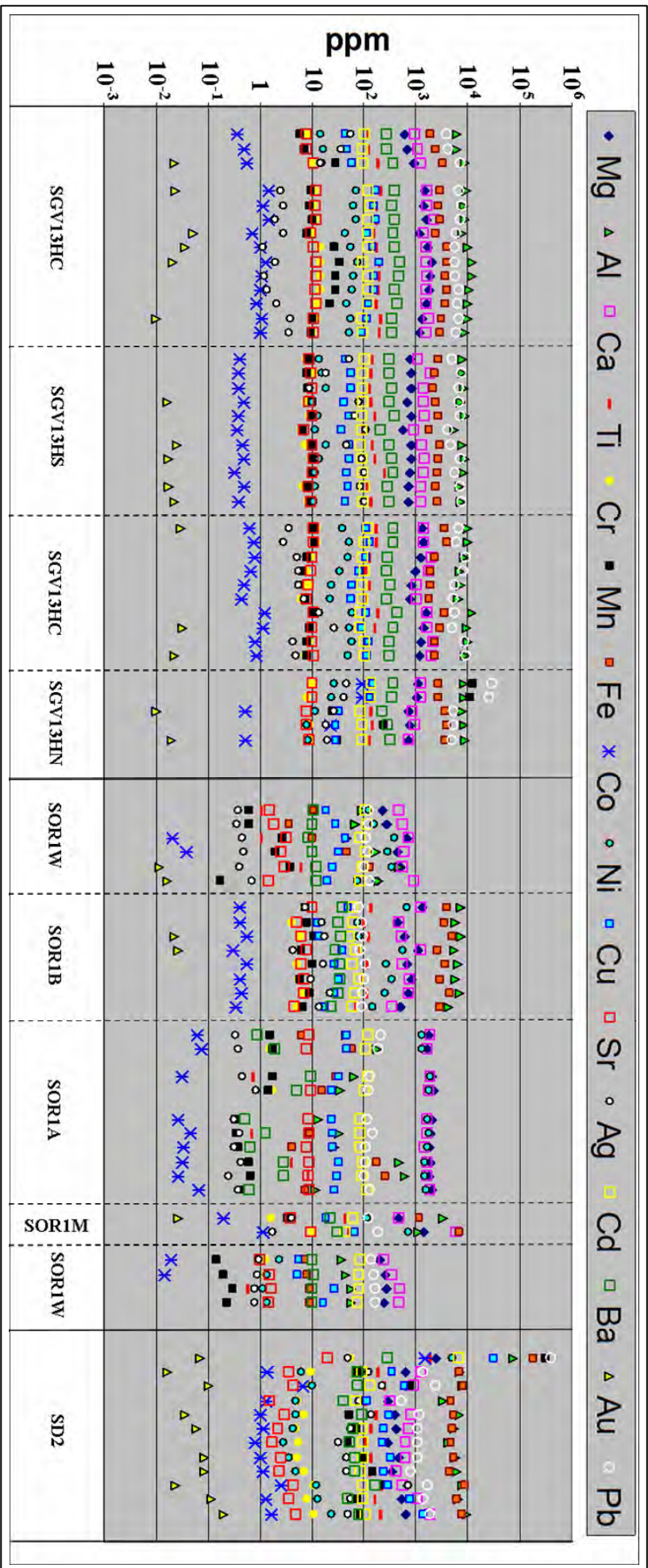


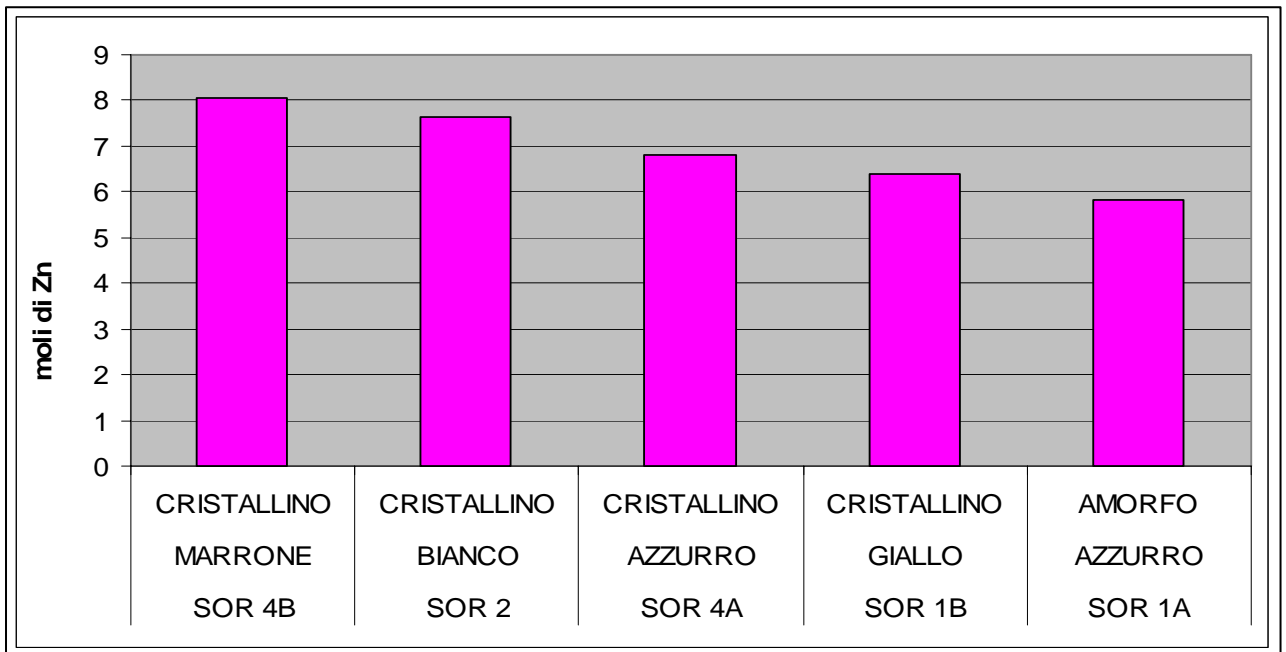
Fig. 4-10. Quadro riassuntivo delle concentrazioni degli elementi minori o in tracce nelle hemimorphiti, determinate tramite Laser Ablation-ICP-MS.

Per quanto riguarda invece la fitta alternanza fra bande marroni chiare e scure, ovvero le diverse tonalità di marrone del campione SGV13H, non emerge alcuna relazione con le concentrazioni in Fe e Mn. Emerge solo un sensibile incremento di Mn nelle zone nere.

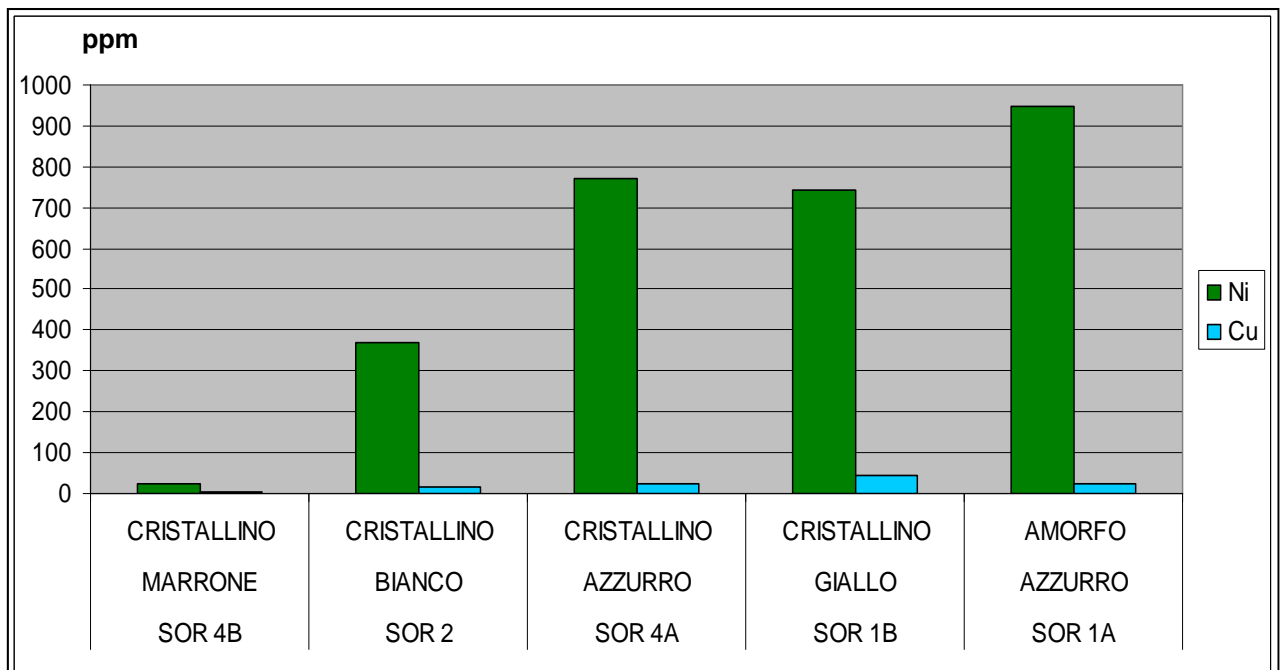
Per quanto riguarda invece lo strato amorfo SOR1A, l'impoverimento in Zn rispetto agli strati di hemimorphite cristallina, già suggerito dalle analisi EDX al SEM, è confermato dalle analisi tramite *Laser Ablation*. Nello strato amorfo, infatti, sono stati osservati rapporti molari Zn/Si pari ad appena 0.5, ben al di sotto rispetto al valore stechiometrico proprio dell'hemimorphite (che risulta pari a 2). L'impoverimento in Zn è anche confermato da analisi chimiche ottenute analizzando queste fasi solide per via umida in ICP-OES, dopo digestione acida. I risultati di tali analisi evidenziano che nel silicato amorfo il contenuto in Zn è inferiore a quello delle hemimorphiti della medesima cavità. In fig. 4-11 le concentrazioni in Zn delle hemimorphiti della crovassa di S'Oleri sono state disposte nello stesso ordine dei rispettivi diffrattogrammi di fig. 3-1. Dal confronto tra la fig. 4-11 e la fig. 3-1 sembrerebbe che al decrescere della cristallinità, appena percettibile nelle fasi cristalline, verso la fase amorfa, vi sia una riduzione della concentrazione in Zn. I valori minimi della concentrazione in Zn corrispondono al campione SOR1A, mentre quello massimo è proprio dell'hemimorphite, il cui diffrattogramma evidenzia una maggiore nettezza dei picchi (SOR4B). Tuttavia anche nell'hemimorphite più ricca in Zn la concentrazione in Zn è minore rispetto alla concentrazione stechiometrica che ci si potrebbe aspettare nel caso di una hemimorphite pura. (51.21 % anziché 54.29 % in peso). Le numerose analisi effettuate attraverso LA-ICPMS hanno mostrato in effetti un ampio intervallo del rapporto Zn/Si. Il campione SGV13H presenta rapporti molari Zn/Si compresi tra 2 ed 1.2 che sono i più elevati; i campioni SD2 e SOR1 mostrano invece rapporti Zn/Si inferiori, compresi tra 1 e 0.5. Le analisi in ICP-OES hanno anche registrato delle concentrazioni in Ni sensibilmente maggiori nello strato amorfo del campione SOR1 rispetto agli strati cristallini (fig. 4-12). La fig. 4-10 conferma tale dato anche nelle analisi tramite *Laser Ablation*.

Campione	Ni	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Cu	Zn
SOR 4B	24	20	11	3	189	18	4	512145
SOR 2	369	35	52	3	1156	23	14	485815
SOR 4A	772	40	42	1	57	6	24	432703
SOR 1B	741	68	48	1	2386	6	46	406132
SOR 1A	948	107	69	1	100	3	23	370121

**Tab. 4-2.** Concentrazioni in ppm di alcuni metalli nelle hemimorphiti di S'Oleri, ottenute tramite ICP-OES. Da questi dati sono stati ricavati gli istogrammi di fig. 4-11 e fig 4-12.



**Fig. 4-11.** Moli di Zn determinate tramite ICP-OES in diversi campioni della Crovassa di S'Oreri. I campioni vengono riportati da sinistra a destra nello stesso ordine dei rispettivi diffrattogrammi di fig. 3-1.



**Fig. 4-12.** Concentrazione in ppm di Ni e Cu per diverse hemimorphiti della crovassa di S'Oreri.

### **4.3 ANALISI DI DETTAGLIO DELLE VARIAZIONI DEGLI ELEMENTI**

#### **4.3.1 Introduzione**

Come si è visto nelle figg 3-4 e 4-4, le calciti primarie possono contenere quantità variabili di Mg. La variabilità è osservabile, se pur in misura minore, anche all'interno del medesimo campione. Ciò emerge in particolare dall'osservazione della fig. 4-3 dove si notano variazioni della percentuale molare di  $MgCO_3$  fino al 4% all'interno dello stesso campione (IZ16). Dalla fig. 4-3 si nota inoltre che le variazioni riguardano anche altri elementi quali Zn, Sr e Ba.

In questo paragrafo vengono riportati i risultati ottenuti effettuando un'indagine più dettagliata delle variazioni degli elementi minori o in tracce lungo gli strati di crescita dei singoli speleotemi. Questo allo scopo di mettere in evidenza le correlazioni esistenti fra i vari elementi e le tendenze di variazione nel tempo attraverso cui è possibile acquisire informazioni circa le variazioni delle condizioni ambientali.

Inoltre, l'indagine delle variazioni di certi elementi lungo traverse realizzate al passaggio di fase calcite-aragonite consente di indagare circa l'eventuale ruolo inibitore esercitato da tali elementi sulla crescita della calcite a vantaggio dell'aragonite.

La concentrazione di un elemento nella calcite dipende da diversi fattori, come la temperatura, la concentrazione nella soluzione acquosa o la velocità di crescita del cristallo. L'effetto della temperatura in ambienti di grotta ha però probabilmente un effetto marginale e trascurabile, visto che questo parametro si mantiene pressoché costante nel tempo (Railsback et al., 1996; Huang et al., 2001). Al contrario, la velocità di precipitazione può influenzare il coefficiente di ripartizione ed in modo diverso a seconda dell'elemento considerato. Per quanto riguarda il Mg tuttavia, come abbiamo visto, gli esperimenti di laboratorio negano che l'incorporamento nella calcite sia influenzato dalla velocità di crescita (Mucci & Morse, 1983; Mucci, 1987; Morse & Bender, 1990; Burton & Walter, 1991; Huang & Fairchild, 2001). Il coefficiente di ripartizione dello Sr al contrario, come mostrano diversi esperimenti, aumenta all'aumentare della velocità di crescita (Lorens, 1981; Mucci & Morse, 1983; Tesoriero & Pankow, 1996; Huang & Fairchild, 2001). Per quanto riguarda il Mg quindi, a meno che non si considerino variazioni molto ampie della velocità di precipitazione  $R$  (*precipitation rate*), il contenuto di Mg nella calcite è sostanzialmente attribuibile al rapporto Mg/Ca in soluzione. A tale proposito si consideri la fig. 4-13, che riassume una serie di risultati sperimentali ottenuti da diversi autori nel secolo scorso. Il grafico, tratto da De Choudens-Sanchez & Gonzales (2009), mette in evidenza che all'aumentare del rapporto Mg/Ca in soluzione, il contenuto in

Mg nella calcite aumenta, anche se per valori del rapporto Mg/Ca < 7 tale aumento non è lineare.

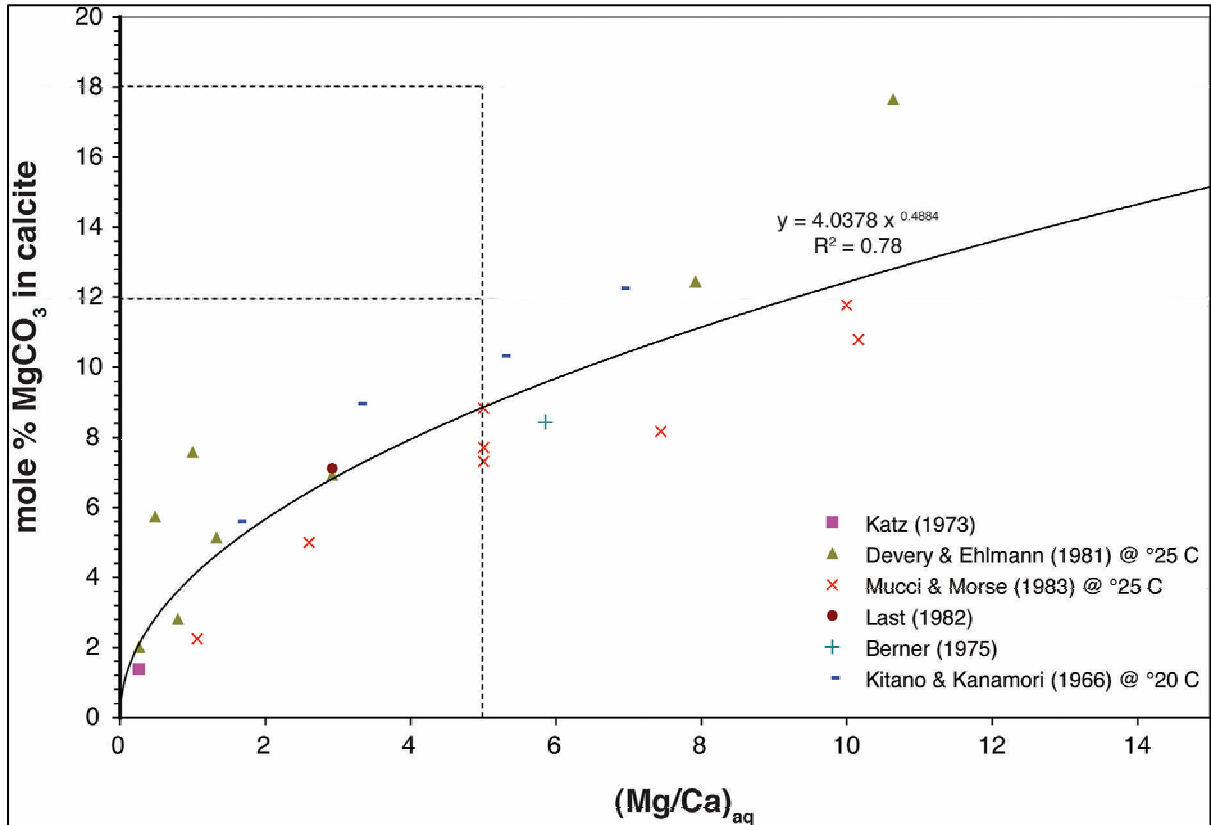


Fig. 4-13. Variazione della percentuale molare in MgCO<sub>3</sub> nella calcite, in funzione del rapporto Mg/Ca nella soluzione di origine (da Choudens-Sanchez & Gonzales, 2009).

Per il Mg quindi, un aumento della concentrazione lungo una traversa perpendicolare agli strati di crescita della calcite registra un aumento temporale del rapporto Mg/Ca nelle soluzioni acquose da cui la calcite precipita. Se lungo lo strato di calcite dovesse emergere una tendenza di variazione in Mg rappresentativo di un corrispondente *trend* di variazione nella soluzione acquosa, prolungando tale *trend* verso un seguente strato di aragonite, sarebbe quindi possibile prevedere i rapporti Mg/Ca nelle soluzioni da cui precipita aragonite. Confrontando il rapporto Mg/Ca delle acque da cui precipita aragonite con quello da cui precipita calcite è quindi possibile valutare un eventuale ruolo inibitore del Mg sulla formazione della calcite. Non è ovviamente possibile invece mettere direttamente in relazione le variazioni della concentrazione in Mg da uno strato di calcite ad uno di aragonite con una corrispondente variazione nella soluzione acquosa, data la notevole differenza del coefficiente di ripartizione fra i due polimorfi.

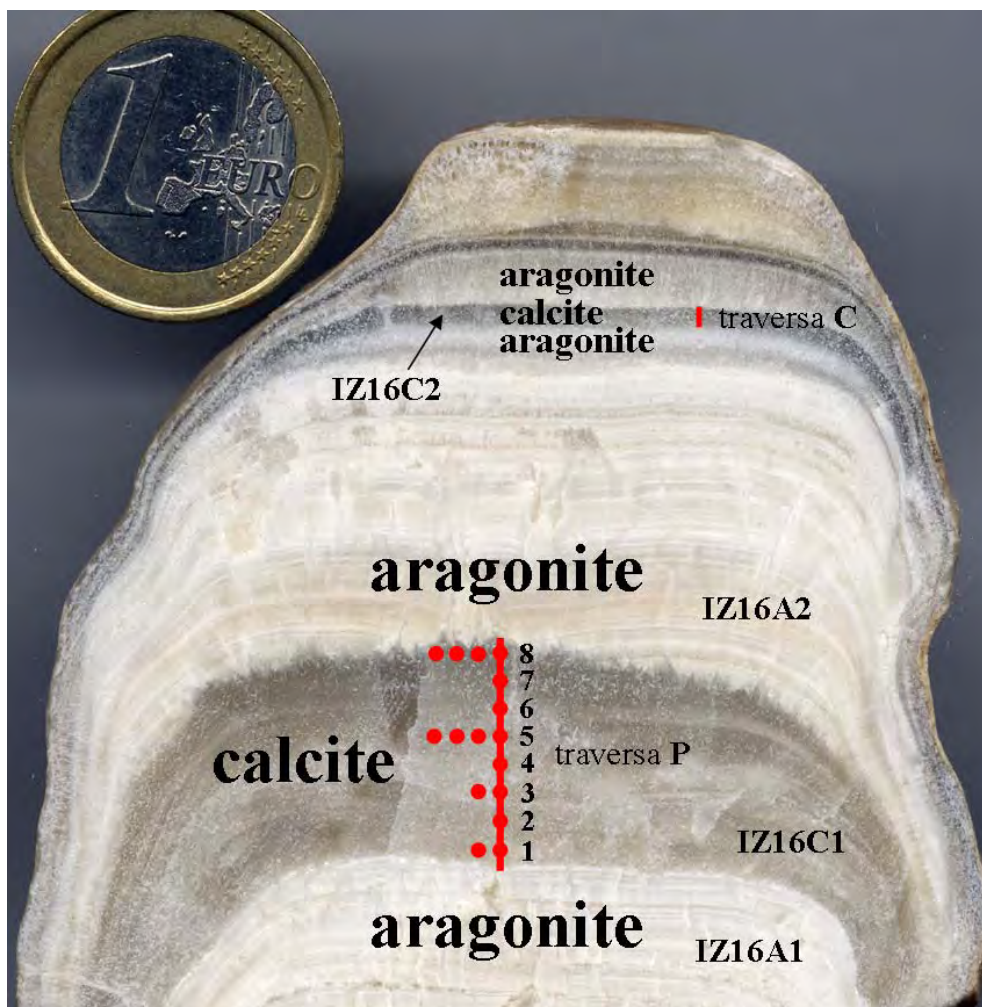
Bisogna tenere conto però del fatto che un effetto di inibizione da parte di uno ione, a parità di altre condizioni, è presumibilmente legato alla sua abbondanza. Nel caso degli speleotemi studiati, un'indagine di questo tipo può quindi risultare di particolare interesse sugli elementi che si sono rivelati più comuni, come il Mg e lo Zn (fig. 4-3). L'andamento degli altri elementi verrà tuttavia preso in considerazione onde trarre indicazioni circa l'evoluzione nel tempo delle soluzioni acquose e dell'ambiente deposizionale.

Nel seguito verranno descritti uno per uno i campioni sottoposti a questo tipo di indagine. I risultati sono stati ottenuti mediante l'impiego di *Laser Ablation-ICPMS*.

#### **4.3.2 Campione IZ16**

Il campione IZ 16 è una stalagmite di Is Zuddas costituita da un'alternanza di strati di aragonite e di calcite primaria (fig. 4-14). Il campione risulta prevalentemente costituito da aragonite, ma sono di tanto in tanto ben distinguibili degli strati di calcite. Su questo campione le indagini si sono concentrate sugli strati di calcite; qualche punto analisi è stato ottenuto anche nell'aragonite. In particolare sono state realizzate due traverse, dette P e C. La prima (più lunga) percorre per intero lo strato di calcite a maggior spessore (1.6 cm), lungo l'asse della stalagmite. La seconda è perpendicolare allo strato di calcite sottile (1.6 mm) nella zona superiore della stalagmite, in posizione decentrata rispetto all'asse.

I punti analisi lungo ogni traversa sono stati realizzati alla stessa distanza l'uno dall'altro ma tale distanza è diversa per le due traverse. Nella traversa P i punti sono distanziati di 2 mm, nella traversa C di 160  $\mu$ m. I vari punti analisi sono stati nominati con dei numeri che seguono la lettera indicante la traversa. Tali punti sono stati realizzati dal basso verso l'alto e numerati secondo il verso di realizzazione (fig. 4-14). I punti allineati lungo la traversa risultano posizionati ciascuno su un livello diverso, corrispondente ad un diverso periodo di formazione o un diverso orizzonte del deposito. Il livello viene quindi identificato dal numero che segue la lettera identificante la traversa. Quando sono stati realizzati più punti analisi lungo uno stesso livello (o orizzonte), costituito da deposito coevo, questi sono stati differenziati con delle lettere, il cui ordine è in funzione della distanza dall'asse della traversa. Ad esempio, in corrispondenza del livello 3 della traversa P sono stati realizzati due punti analisi scostati lateralmente l'uno rispetto all'altro, per cui il punto analisi sull'asse della traversa viene detto P3a, mentre quello spostato lateralmente lungo lo stesso livello è detto P3b. Sui livelli 1, 3, 5 ed 8 della traversa P sono state realizzate più analisi laterali, sugli altri solamente una (fig. 4-14).



**Fig. 4-14.** Sezione della stalagmite IZ16 con tutti i dettagli circa la localizzazione dei subcampioni e dei punti analisi.

I risultati relativi alle due traverse P e C per quanto riguarda l'elemento più abbondante, vale a dire il Mg, vengono riportati rispettivamente nelle figg. 4-15a e 4-16a. I punti analisi vengono riportati in ascisse, da sinistra verso destra secondo il verso di realizzazione della traversa. I valori delle concentrazioni corrispondenti vengono riportati in ordinate e sono espressi in percentuali molari di  $\text{MgCO}_3$ . Nelle figg. 4-15b e 4-16b invece, i risultati vengono riportati in ppm ed in scala logaritmica, onde confrontare il Mg con altri elementi in tracce di interesse, quali Sr, Ba, Na e P. In fig. 17a, 17b e 17c vengono riportati i dati della traversa P relativi ai 4 livelli (1, 3, 5 e 8) in ciascuno dei quali sono state effettuate più analisi.

Da questi grafici si nota che per quanto riguarda il Mg è presente un *trend* di aumento lungo entrambi gli strati di calcite studiati. Nello strato più spesso, in cui i punti analisi sono maggiormente spazati (2 mm tra due punti successivi), si osserva inizialmente una diminuzione della concentrazione in Mg dal livello 1 (oltre 4%  $\text{MgCO}_3$ ) ai livelli 2 e 3, dove è raggiunto un minimo della concentrazione (2.5%  $\text{MgCO}_3$ ). Segue una tendenza all'aumento

del Mg fino al raggiungimento di un massimo con percentuale molare di Mg pari al 5.59%. Questo massimo è localizzato proprio in corrispondenza della parte terminale dello strato calcitico, appena sotto lo strato di aragonite sovrastante (fig. 4-15a). Lungo lo strato più sottile invece, il punto della traversa appena precedente lo strato aragonitico (livello 10) non è quello più concentrato in Mg ma risulta il secondo, con una percentuale in  $MgCO_3$  pari al 4.75% contro il 4.96% del punto al livello 8. Tuttavia, anche in questo strato sottile è presente un *trend* di aumento in Mg verso lo strato di aragonite, con valori mediamente più bassi localizzati nella prima metà della traversa.

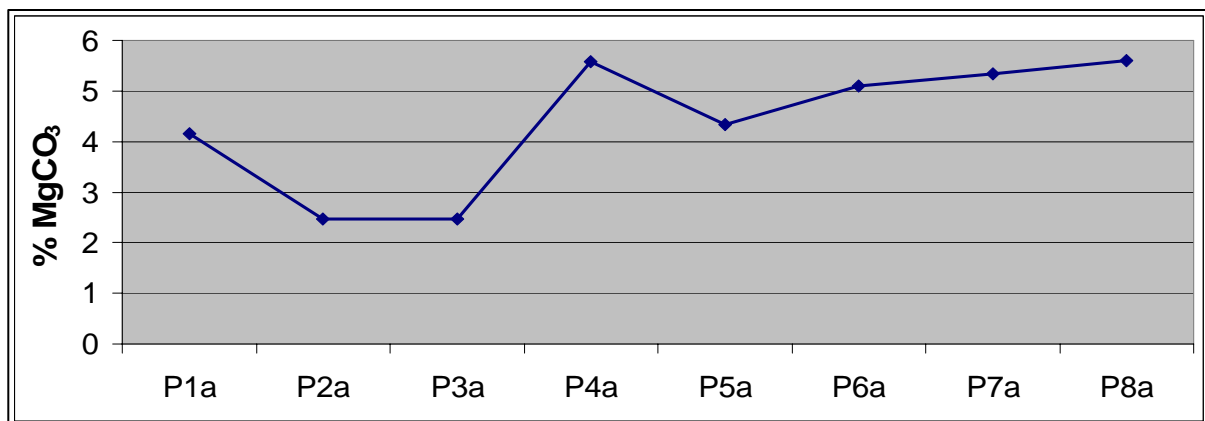


Fig. 4-15a. Percentuale molare del Mg lungo la traversa P.

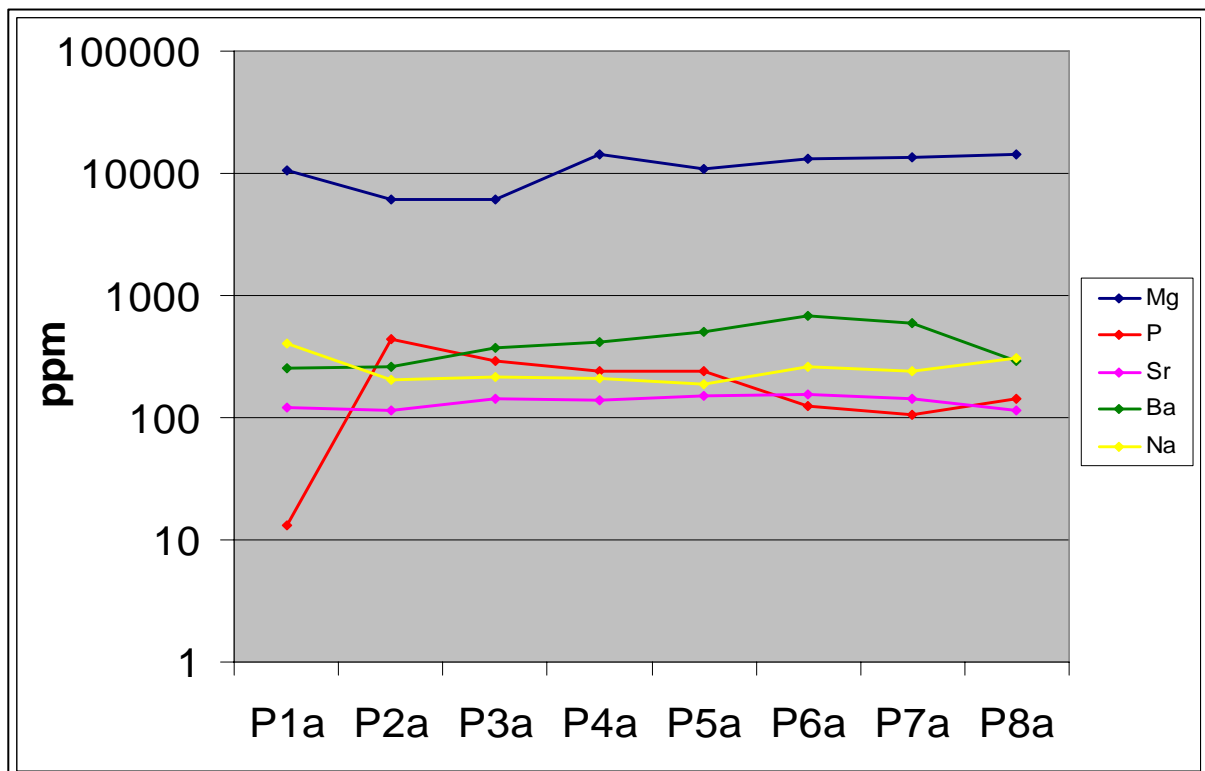


Fig. 4-15b. Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo la traversa P.



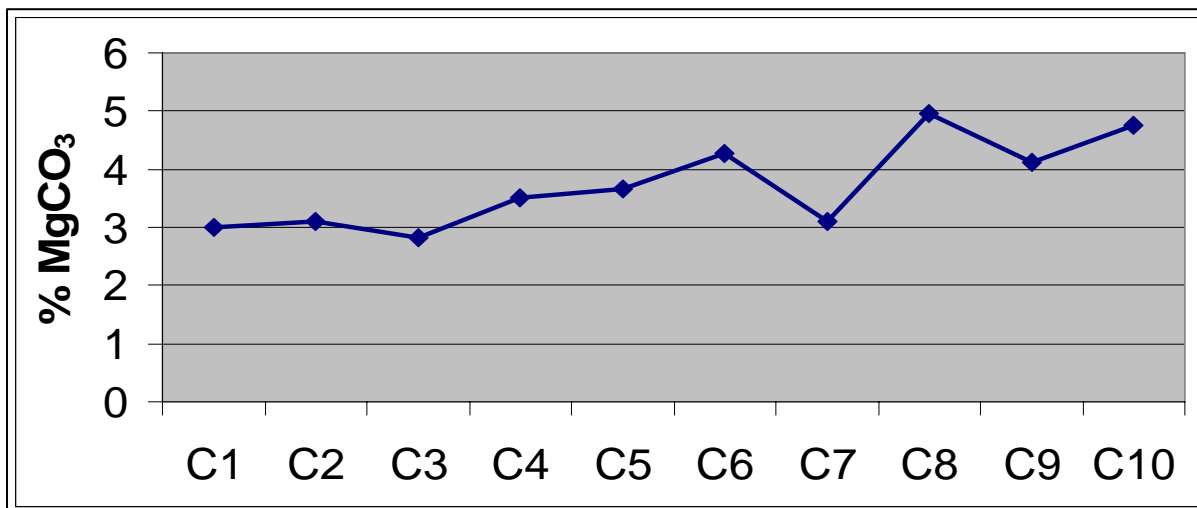


Fig. 4-16a. Percentuale molare del Mg lungo la traversa C.

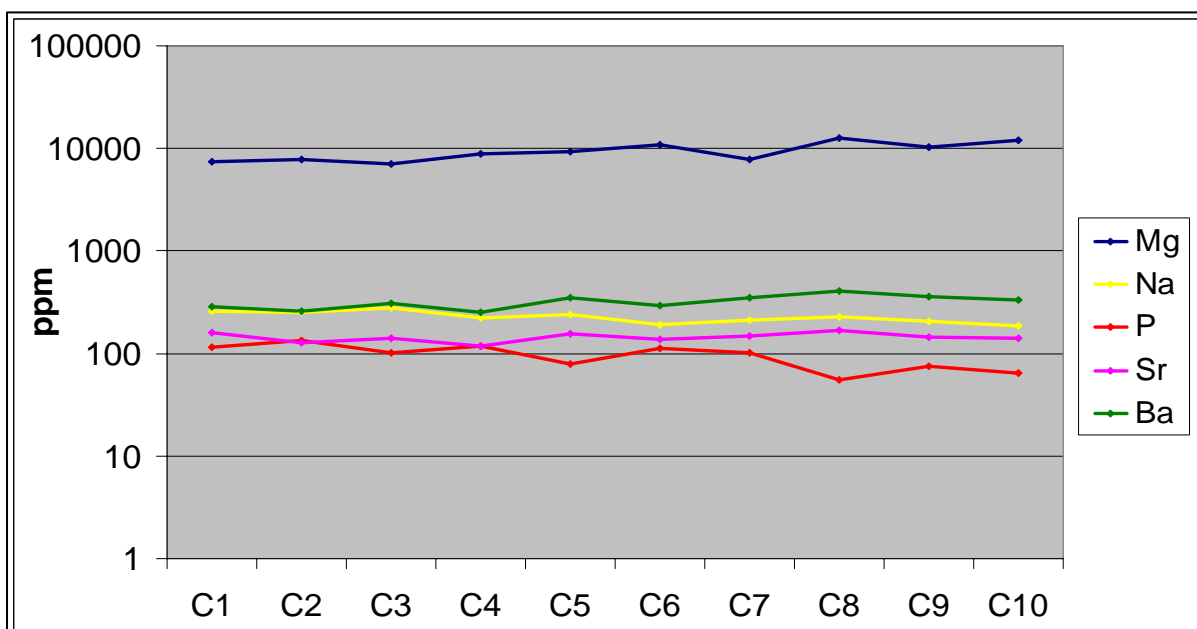
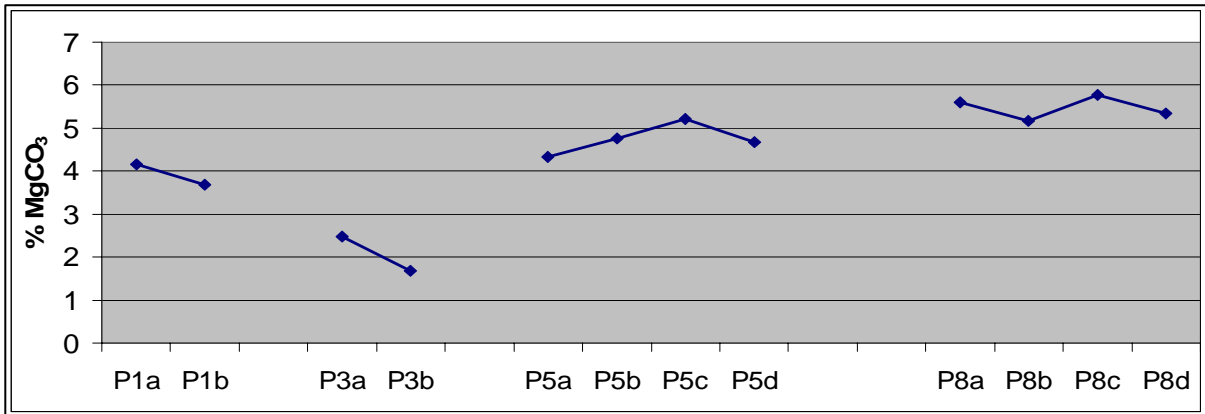


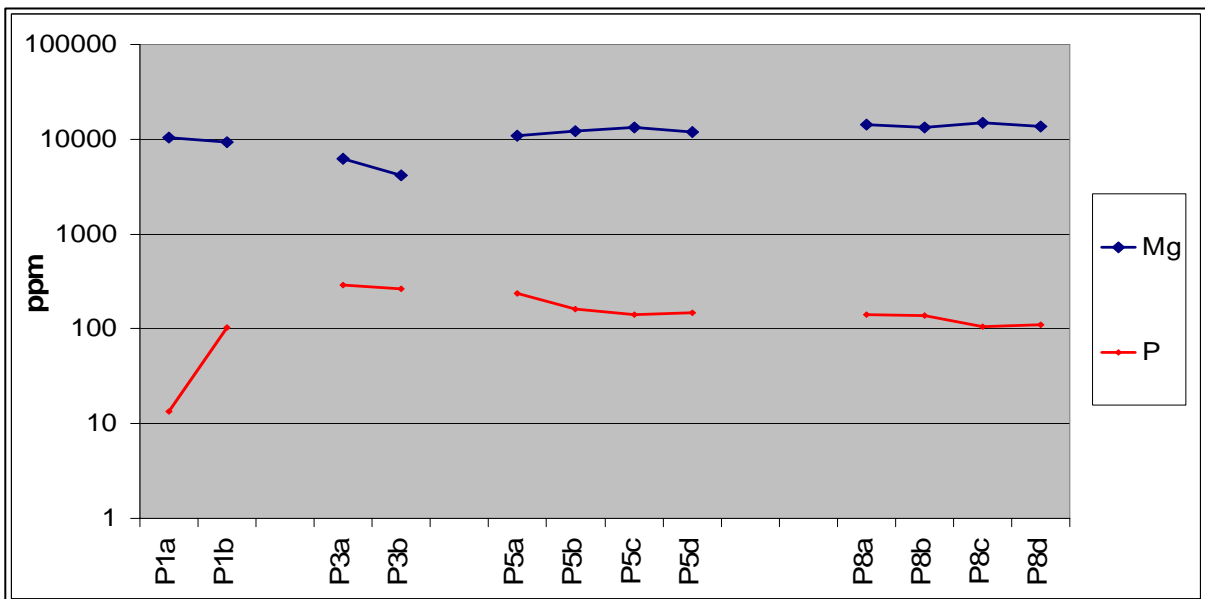
Fig. 4-16b. Confronto in scala logaritmica, della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo la traversa C.

Il dato di fig. 4-15a è confermato da quello di fig. 4-17a, in cui si nota una diminuzione di concentrazione tra la coppia di analisi del livello 1 verso la coppia del livello 3 e successivamente un primo aumento verso il gruppo di analisi del livello 5 ed un secondo ulteriore aumento verso il gruppo del livello 8. Nel livello 8, appena precedente l'aragonite, è quindi confermata la presenza di calcite maggiormente magnesifera. La massima percentuale molare in Mg misurata è di 5.77 (punto P8c).

Per quanto riguarda gli elementi in tracce, risulta estremamente interessante il comportamento del fosforo (P) il quale evidenzia una chiara anticorrelazione con il Mg. Dall'osservazione delle figg. 4-15b, 4-16b e 4-17b si evince che quando nella calcite il Mg tende ad aumentare, il P tende a diminuire, e viceversa.



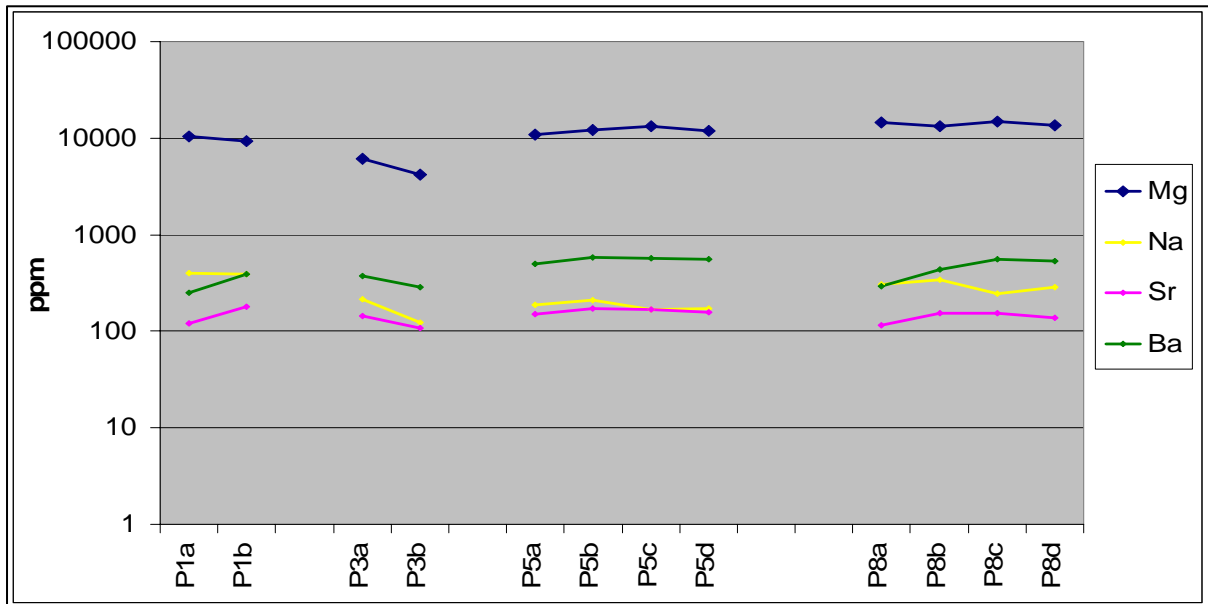
**Fig. 4-17a.** Percentuale molare del Mg lungo i livelli 1, 3, 5 e 8 della traversa P, su ciascuno dei quali è stata effettuata più di un'analisi.



**Fig. 4-17b.** Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e P lungo i livelli 1, 3, 5 e 8 della traversa P, su ciascuno dei quali è stata effettuata più di un'analisi.

Il Na, lo Sr ed il Ba sembrano invece mostrare una certa covarianza con il Mg, ma il Ba e lo Sr evidenziano una tendenza all'anticorrelazione con il Mg in corrispondenza delle più elevate concentrazioni di quest'ultimo. Dalle figg. 4-15b, 4-16b e 4-17c, infatti, si nota che sia

lo Sr che il Ba sembrano essere covarianti con il Mg anche se nel tratto terminale dello strato calcitico sono caratterizzati da un'inversione di tendenza e diminuiscono la loro concentrazione.



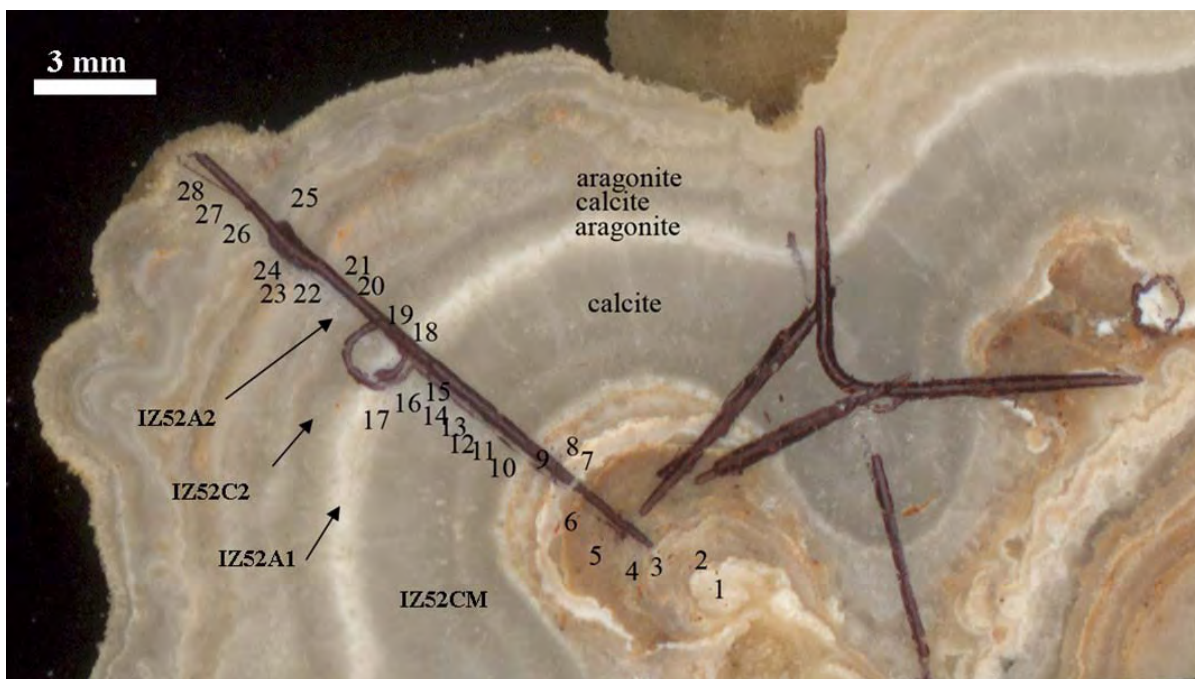
**Fig. 4-17c.** Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo i livelli 1, 3, 5 e 8 della traversa P, su ciascuno dei quali è stata effettuata più di un'analisi.

### 4.3.3 Campione IZ52

Il campione IZ52 è una stalattite di Is Zuddas che risulta costituita da un'alternanza di aggregati massivi e di aggregati ramificati, tanto da evidenziare una morfologia a tratti coralloide.

Lungo una sezione orizzontale della stalattite è stato individuato uno strato di calcite cristallina primaria dello spessore di 3.2 mm che rappresenta un tipico aggregato massivo. Tale strato, infatti, innestandosi sopra il precedente aggregato ramificato, riduce le irregolarità morfologiche della superficie della stalattite (fig. 4-18). Lungo la sezione orizzontale della stalattite è stata realizzata una traversa di punti analisi, detta T, secondo la linea di fig. 4-18 dove sono indicati i numeri che rappresentano i diversi livelli della traversa. Oltre all'aggregato cristallino massivo di calcite, la traversa in questione include degli aggregati coralloidi sottostanti e sovrastanti. In questo caso però il tratto della traversa che ci interessa prendere in considerazione è quello compreso tra il livello 10 ed il livello 20. Questo segmento include tutti i punti analisi relativi allo strato più spesso di calcite cristallina (T10-T16), posizionati ad una distanza di 200  $\mu\text{m}$ , e in aggiunta 4 punti analisi (T17, T18, T19 e

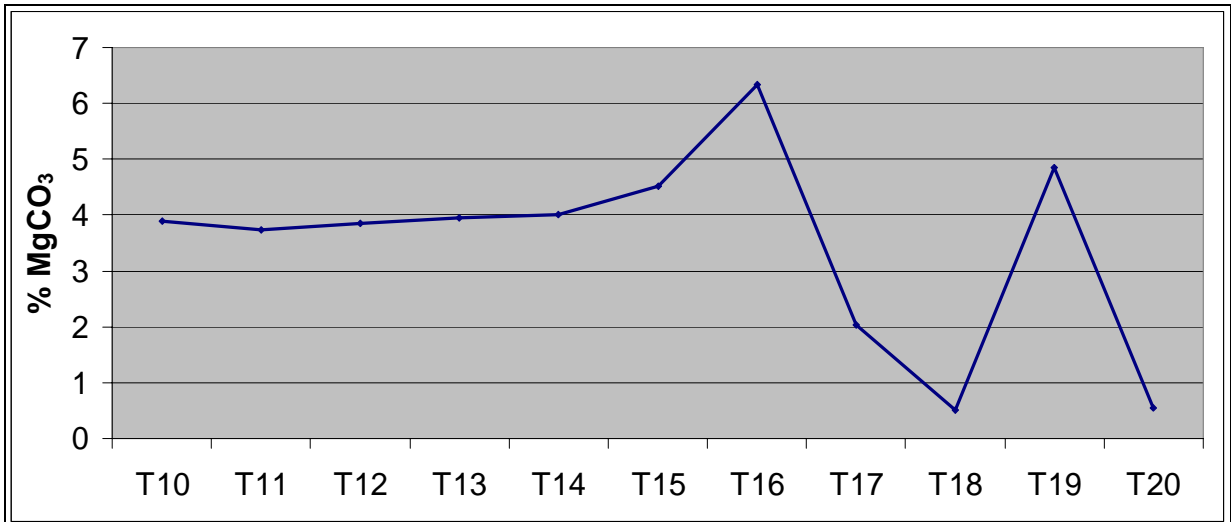
T20) variamente spaziate lungo strati successivi. Tali strati sono costituiti da un sottile orizzonte di aragonite (0.6 mm) immediatamente seguente lo strato spesso di calcite, un successivo strato di calcite (circa 1 mm) ed infine un ulteriore sottilissimo orizzonte di aragonite (100  $\mu\text{m}$ ). Da notare che i punti analisi sui livelli 17, 18, 19 e 20 sono più spaziate rispetto ai punti analisi sullo strato spesso di calcite. I crateri lasciati dall'ablazione laser sono appena visibili in fig. 4-18 e consentono di individuare la posizione esatta dei punti analisi su ciascun livello. Si può notare che il punto T18 e il punto T20 ricadono rispettivamente nei due orizzonti bianchi aragonitici cui s'interpone lo strato grigio di calcite. Su questo ricade infatti l'analisi T19. L'analisi T17 invece ricade nella zona di transizione fra lo strato spesso di calcite e il primo orizzonte di aragonite.



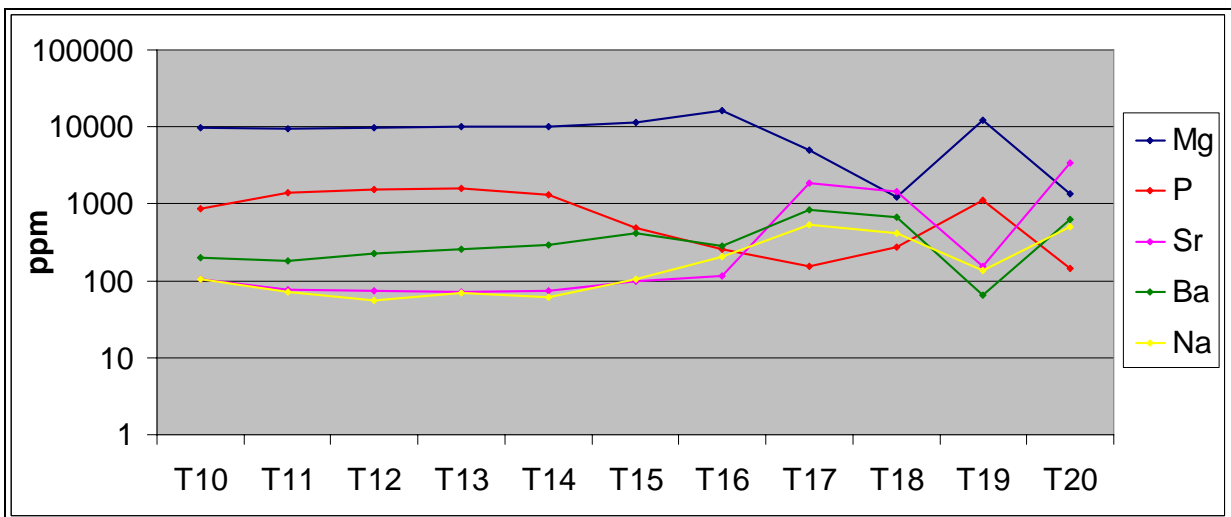
**Fig. 4-18.** Dettaglio della fettina del campione IZ52 sulla quale è stata realizzata la traversa T.

I risultati relativi all'intero intervallo T10-T20 della traversa T sono riportati nelle fig. 4-19a e 4-19b. Nella prima è riportato l'andamento del solo Mg in percentuale molare, nella seconda, vengono riportate in ppm ed in scala logaritmica le concentrazioni di vari elementi, onde favorirne un confronto.

Ancora una volta, la massima concentrazione in Mg caratterizza l'ultimo punto del tratto della traversa sullo strato di calcite (livello 16), ovvero il livello immediatamente precedente la comparsa di aragonite. In questo caso la percentuale in Mg misurata ammonta però a ben il 6.33% per cui risulta maggiore rispetto alle calciti più magnesifere del campione IZ16. Il fatto



**Fig. 4-19a.** Percentuale molare del Mg lungo la traversa T. Nei punti T17, T18 e T20 c'è aragonite, in tutti gli altri solo calcite.



**Fig. 4-19b.** Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo la traversa T.

che il punto analisi T16 sia l'ultimo dello strato di calcite è evidente considerando la composizione chimica del solido nel punto analisi immediatamente successivo (T17). L'analisi T17 evidenzia infatti una brusca riduzione in Mg accompagnata da repentini incrementi in Sr e in Ba. Al livello 17, quindi, comincia a precipitare aragonite. Tuttavia il livello 17 potrebbe rappresentare un livello intermedio tra lo strato di sola calcite e l'orizzonte di sola aragonite in quanto la concentrazione in Mg è ancora abbastanza elevata da suggerire la presenza di piccole quantità di calcite magnesifera. La transizione all'orizzonte di aragonite può invece considerarsi completata in corrispondenza del punto T18, dove si osserva un'ulteriore riduzione in Mg. Le concentrazioni in Sr e Ba rimangono elevate nel punto T18, a conferma che continua a precipitare aragonite, anche se diminuiscono leggermente rispetto al

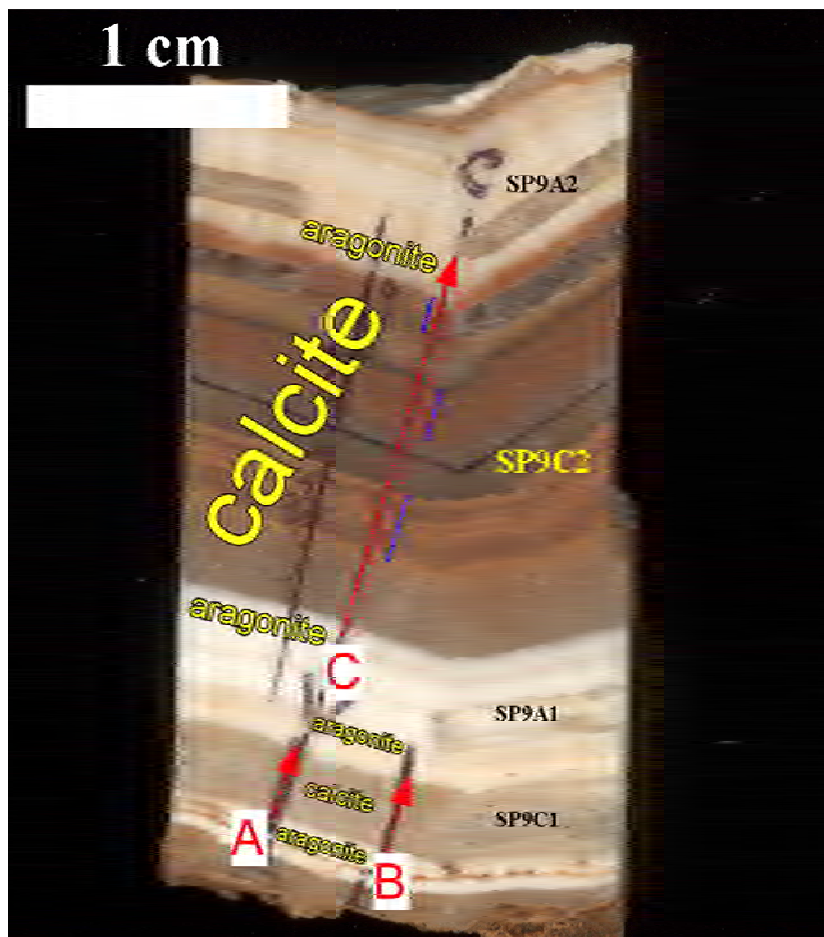
punto precedente. La diminuzione di Ba e Sr suggerisce una diminuzione di tali elementi nella soluzione da cui precipita aragonite rispetto alla soluzione da cui precipitava calcite. Infatti Sr e Ba hanno un coefficiente di ripartizione maggiore di 1 rispetto all'aragonite ma minore di 1 rispetto alla calcite quindi i rapporti Sr/Ca e Ba/Ca tendono a diminuire in una soluzione da cui precipiti aragonite. I passaggi al successivo strato di calcite (livello 19) e poi al seguente orizzonte di aragonite (livello 20) sono indicati dalle brusche variazioni in Sr, Ba e Mg. I primi due diminuiscono infatti da T18 a T19 ed aumentano in T20, mentre il Mg ha un andamento esattamente opposto. Si noti che in corrispondenza dello strato calcitico, al livello 19, la percentuale molare in Mg è poco inferiore al 5%, il che segnala la presenza di soluzioni comunque ricche in Mg e di un ambiente limite tra condizioni favorevoli alternativamente a l'una o l'altra fase. Di fatti nel punto successivo si rinviene ancora aragonite. Tutti questi dati confermano quanto già osservato nella stalagmite IZ16, secondo cui delle soluzioni man mano più ricche in Mg sembrerebbero favorire la precipitazione di aragonite. Per quanto riguarda l'andamento del Ba, come già osservato nella stalagmite IZ16, diminuisce nel livello più prossimo all'aragonite. Anche lo Sr, tuttavia, aumenta meno la sua concentrazione nell'ultimo tratto dello strato di calcite (dal punto T15 al punto T16) di quanto non faccia nel livello inferiore (dal punto T14 al punto T15) mentre invece l'incremento in Mg è massimo nell'ultimo tratto.

Alquanto interessante risulta ancora una volta l'andamento del P. Rispetto a quanto visto nella stalagmite IZ16 è confermata l'anticorrelazione con il Mg nella calcite. Osservando infatti l'intervallo T10-T16 di fig. 4-19b (che fa riferimento appunto allo strato più spesso di calcite) si nota che ad una diminuzione del Mg corrisponde un incremento del P e viceversa. Inoltre si nota che al passaggio calcite-aragonite (dal punto T16 al punto T17), il P continua a diminuire, per cui il trend di riduzione in P che comincia nello strato di calcite prosegue nell'aragonite, dove raggiunge un minimo di 155 ppm (T17). Il successivo punto analisi (T18) sullo strato di aragonite evidenzia un lieve incremento in P (278 ppm), ovvero un'inversione di tendenza ed è seguito da un livello in cui precipita nuovamente calcite (T19) dove viene raggiunto un nuovo massimo in P (1111 ppm). Nel livello ancora successivo, dove ricompare l'aragonite, il P diminuisce nuovamente toccando un nuovo minimo (145 ppm). Si nota inoltre che al passaggio di fase (sia calcite-aragonite sia aragonite-calcite) non c'è più un'anticorrelazione tra Mg e P ma bensì una covarianza dei due elementi. Il che può essere attribuito al fatto che le variazioni in Mg in una stessa fase possono essere l'espressione delle variazioni in Mg nella soluzione acquosa ma nei passaggi di fase le variazioni in Mg dipendono fortemente dal tipo di fase che precipita. Così una riduzione della concentrazione in Mg da

uno strato di calcite ad uno di aragonite è dovuto alla scarsa possibilità per il Mg di essere incorporato nell'aragonite e non certo al fatto che c'è meno Mg nella soluzione. Anzi probabilmente è vero il contrario, visto che è proprio l'elevato rapporto Mg/Ca in soluzione che determina, come sembrerebbe, la precipitazione di aragonite. La variazione in Mg nel solido è quindi concorde con la variazione in Mg nella soluzione fintanto che si considera la stessa fase ma da un polimorfo all'altro la variazione in Mg è discorde alla variazione del Mg in soluzione. Visto che, secondo questi dati il Mg risulta anti-covariante rispetto al P nella medesima fase ma covariante nelle transizioni di fase, sembrerebbe che le variazioni in P nel solido siano concordi con le variazioni in P nel liquido anche nei passaggi di fase.

#### 4.3.4 Campione SP9

Il campione SP9 è il frammento di una cortina rinvenuto sul pavimento della cavità “Lo Spaghetto”, presso Is Zuddas. A differenza del precedente campione stalattitico, questo è costituito da un'alternanza di soli aggregati massivi ed ha una morfologia superficiale regolare. È caratterizzato da un'alternanza di strati di diversi colori, dal bianco al grigio a varie tonalità di marrone. Alcuni strati sono costituiti da aragonite ma quelli di calcite risultano in tal caso più spessi e numerosi.



**Fig. 4-20a.** Dettaglio della fettina del campione SP9 sulla quale sono state realizzate le traverse A, B e C.

Lungo una sezione longitudinale di questo speleotema sono state realizzate tre traverse, dette A, B e C. La posizione delle traverse è illustrata in fig. 4-20a. La traversa C è stata realizzata lungo una più spessa successione di strati di calcite a colori variabili, fra due strati di aragonite, ed avente uno spessore di 15 mm. Le traverse A e B riguardano invece uno strato di calcite incolore dello spessore di 3 mm, interposto fra due strati di aragonite.



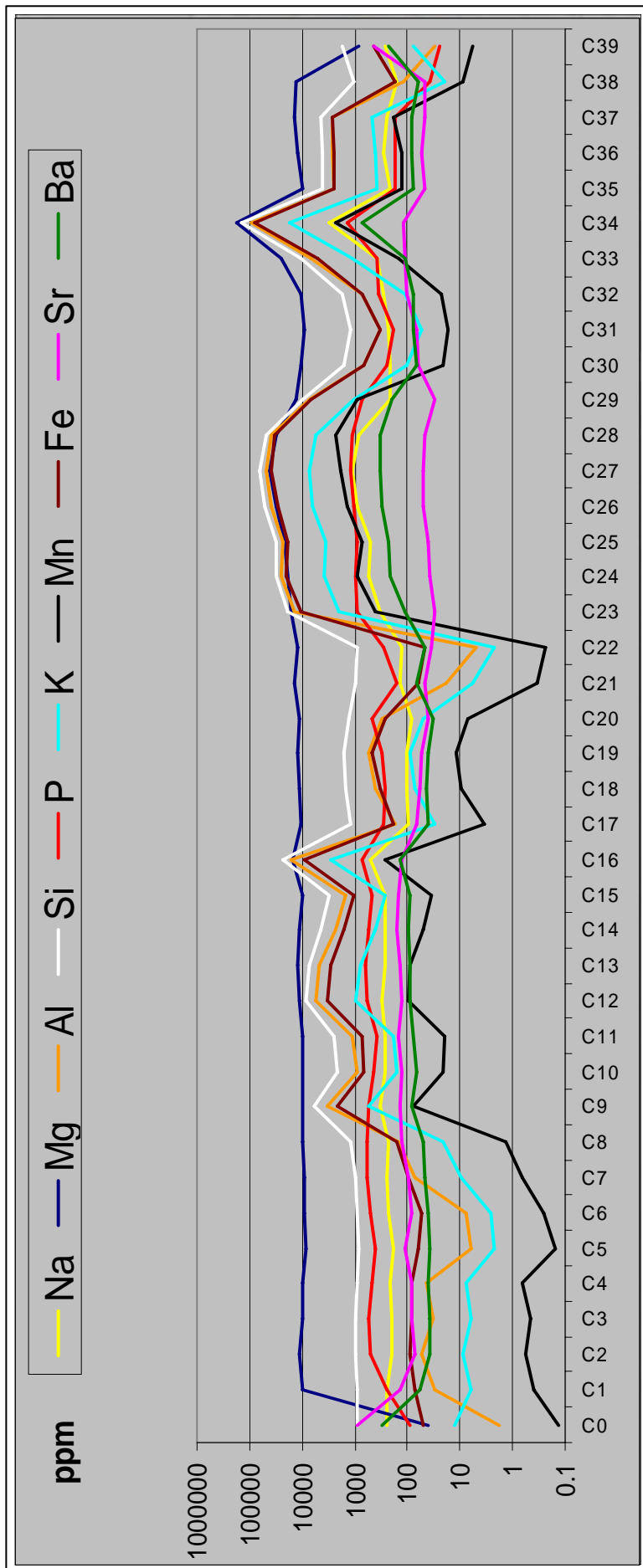
Fig. 4-20b.  
Traversa C



La traversa C è costituita da punti analisi lungo l'intero strato di calcite ed include anche un punto analisi nello strato aragonitico alla base ed uno a tetto dello strato calcitico. I 41 punti analisi allineati lungo 14,35 cm della traversa C hanno una distanza costante pari a 350  $\mu\text{m}$ .

Nella fig. 4-20b, che è un ingrandimento della fig. 4-20a, dovrebbe essere possibile, almeno nelle zone scure, distinguere i crateri da ablazione laser, aventi un diametro di 50  $\mu\text{m}$ , in ogni caso la loro posizione è indicata dai numeri. I segmenti blu stanno ad indicare degli intervalli in cui la calcite presenta una maggiore colorazione, rappresentata da varie tonalità di marrone. Tali intervalli, come si può notare dalla fig. 4-20b, sono i seguenti: C9-C16, C23-C29 e C33-C37.

I risultati relativi alla traversa C sono riportati in fig. 4-21. Questa volta non si osserva un *trend* di incremento in Mg verso l'aragonite, tanto meno si può dire che il punto appena precedente lo strato di aragonite (C38) presenti la più elevata concentrazione in Mg, benché in esso sia pari al 4.96% di  $\text{MgCO}_3$ . Inoltre, fatta eccezione per la prima e l'ultima analisi, che sono state effettuate sull'aragonite, la percentuale molare in Mg varia dal 3.43% fino al 41.25%. Questi valori molto elevati osservati per il Mg lungo questa successione di strati lungo la calcite, e la colorazione intensa da essi esibita, confermano però la presenza di impurità. Ciò è evidente in fig. 4-21, in cui la presenza di altre fasi si evince dalle elevate concentrazioni di elementi quali Si, Al, Fe, K e Mn, i quali inoltre risultano covarianti. Il fatto che anche il Mg risulti covariante con tali elementi proprio in corrispondenza dei punti in cui esso raggiunge le maggiori concentrazioni, dimostra che lungo questa traversa il Mg non deriva solo dalla calcite ma è presente nelle fasi estranee. Si nota inoltre che sono presenti tre intervalli in cui la concentrazione delle impurità risulta maggiore, i quali corrispondono perfettamente con i tre intervalli precedentemente individuati dai segmenti blu in fig. 4-20b. A giudicare dagli elementi costituenti, si può ritenere che le impurità nella calcite siano rappresentate da una frazione argillosa detritica che include oltre a silice e minerali argillosi, anche idrossidi di Fe che in tal caso sembrano essere responsabili della colorazione. Esiste infatti una buona correlazione tra la presenza in Fe ed il colore esibito dai vari strati di calcite, e negli strati marroni il Fe può arrivare a oltre 80 ppm. Si è notato che la presenza della frazione argillosa detritica, proprio perché facilmente riconoscibile dalla colorazione, mostra la tendenza ad essere inclusa più spesso nella calcite che nell'aragonite. Gli aggregati di aragonite a Is Zuddas si presentano infatti raramente colorati e generalmente sono bianchi, mentre la calcite, come dimostra anche questo campione, è spesso colorata. Se la presenza della frazione detritica è legata a condizioni idrodinamiche più favorevoli al suo trasporto, come ad esempio una maggiore portata d'acqua, ancora una volta sarebbe possibile associare



**Fig. 4-21.** Confronto in scala logaritmica delle concentrazioni di vari elementi minori o in tracce lungo la traversa C.

la presenza di calcite a condizioni mediamente più umide. A tale proposito è interessante osservare lungo questa traversa il comportamento del P. Il P in fig. 4-21 è rappresentato dalla linea rossa e mostra una buona covarianza con la frazione detritica. Tale elemento, inoltre, come nei campioni già descritti, tende a diminuire nella parte terminale della traversa, raggiungendo il valore minimo nell'aragonite. Relativamente all'ultimo tratto, verso l'aragonite, anche il Mg mostra un leggero *trend* di aumento che a questo punto, nell'ottica della valutazione di un effetto inibitore, acquista più valore, considerato il contemporaneo decremento della frazione detritica e del Mg di disturbo nella stessa direzione.

Da rimarcare infine che il Na ed il Ba, a differenza dello Sr, mostrano una covarianza con la frazione detritica. Inoltre, Sr e Ba presentano una lieve diminuzione proprio in corrispondenza della calcite più prossima all'aragonite.

La necessità di indagare ulteriormente sull'esistenza di tendenze nella variazione del Mg nella calcite giustifica la scelta in questo campione dello strato più chiaro per la realizzazione delle due traverse A e B. Questo strato infatti, spesso circa 3 mm, è costituito da calcite quasi pura e dovrebbe consentire di mettere in evidenza tali tendenze. La traversa A è costituita da 14 punti analisi su 14 livelli lungo l'intero spessore dello strato di calcite, posti a distanza di 200  $\mu\text{m}$  l'uno dall'altro. La traversa B, oltre a coprire per intero lo strato di calcite con 14 punti, include anche un punto analisi nell'aragonite immediatamente precedente ed uno nell'aragonite immediatamente successiva per un totale di 16 punti. Inoltre, in corrispondenza dei livelli 6, 9, 12 e 14 della traversa B sono state effettuate più analisi lateralmente. I risultati sono riassunti nelle fig. 4-22a e 4-22b per quanto riguarda la traversa A e nelle fig. 4-23a, 4-23b, 4-24a e 4-24b per quanto riguarda la traversa B. Si può dire che i dati ottenuti per le due traverse sono concordanti. In entrambe le traverse, le concentrazioni più elevate di Mg si rinvenivano alle estremità della sequenza di punti analisi, vale a dire nelle zone della calcite più prossime all'aragonite. Le minime concentrazioni caratterizzano invece la calcite della zona centrale. Sia nella traversa A che nella traversa B è quindi riconoscibile un *trend* a concavità verso l'alto, consistente in una iniziale diminuzione in Mg seguita da un incremento, dopo il raggiungimento di un valore minimo (3.42% per A e 3.50% per B). I valori massimi raggiunti ai due estremi delle traverse ammontano a circa il 5% in  $\text{MgCO}_3$ . Le figure di confronto fra i vari elementi mettono in mostra nella calcite un'anti-correlazione tra Mg e P con un *trend* di quest'ultimo rappresentato da una curva a concavità verso il basso. Come nei campioni IZ16 ed IZ52, si osserva inoltre una covarianza dei due elementi in corrispondenza delle transizioni di fase (aragonite-calcite e calcite-aragonite). C'è da rimarcare inoltre la sostanziale covarianza di Ba e Sr con il Mg, con una inversione di

tendenza e leggeri decrementi di Sr e Ba nell'ultimo tratto, almeno per quanto riguarda la traversa A. Nella traversa B invece la covarianza del Ba e dello Sr con il Mg si osserva anche nel tratto conclusivo. Questa discrepanza potrebbe però essere attribuita ad una maggiore vicinanza del punto A14 al limite calcite-aragonite rispetto al punto B14, dato l'andamento non perfettamente regolare di tale limite. Da questo punto di vista consideriamo quindi più attendibile il dato della traversa A, anche perché in linea con quello degli altri campioni.

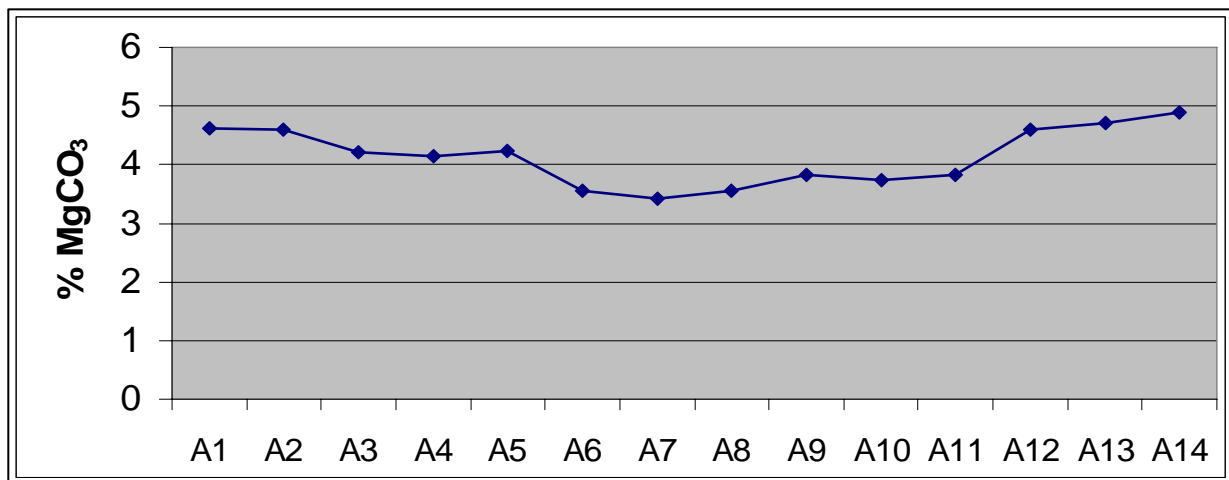


Fig. 4-22a. Percentuale molare del Mg lungo la traversa A.

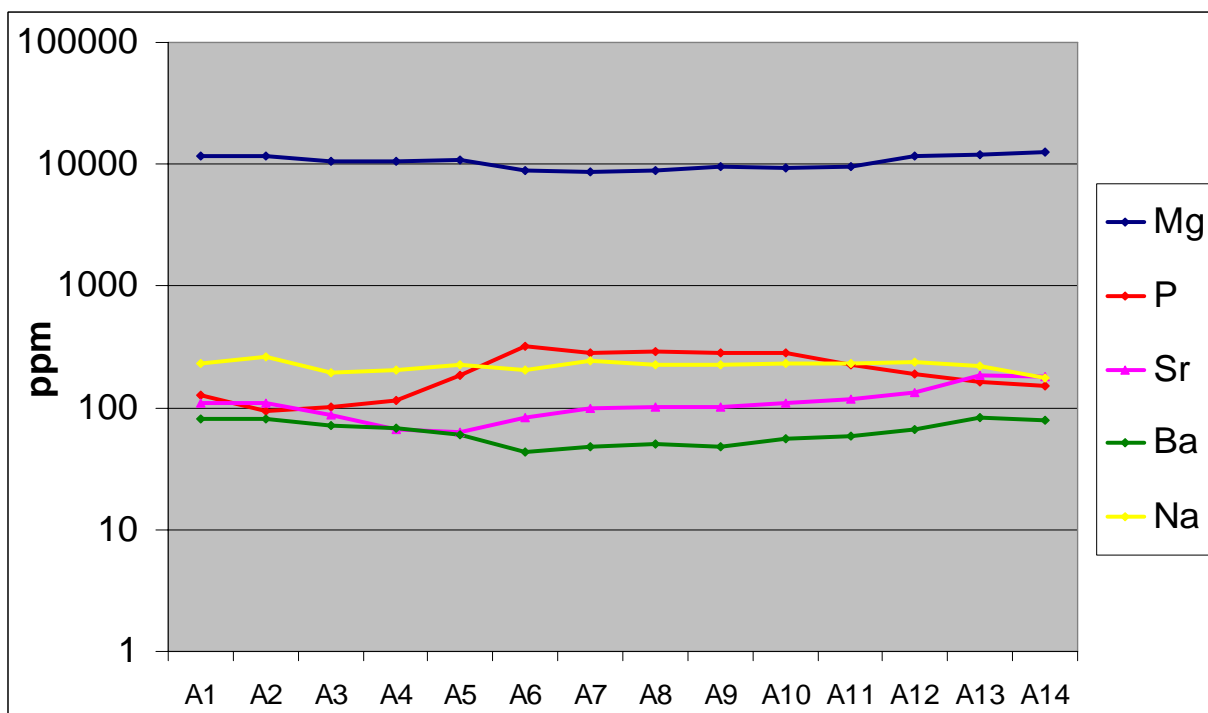


Fig. 4-22b. Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo la traversa A.

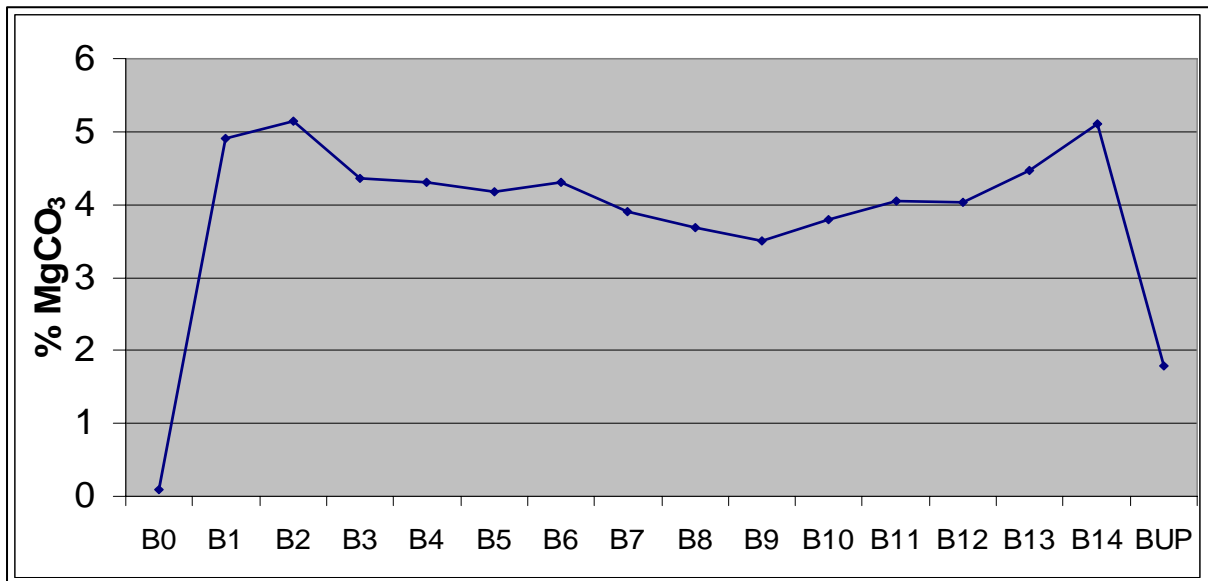


Fig. 4-23a. Percentuale molare del Mg lungo la traversa B.

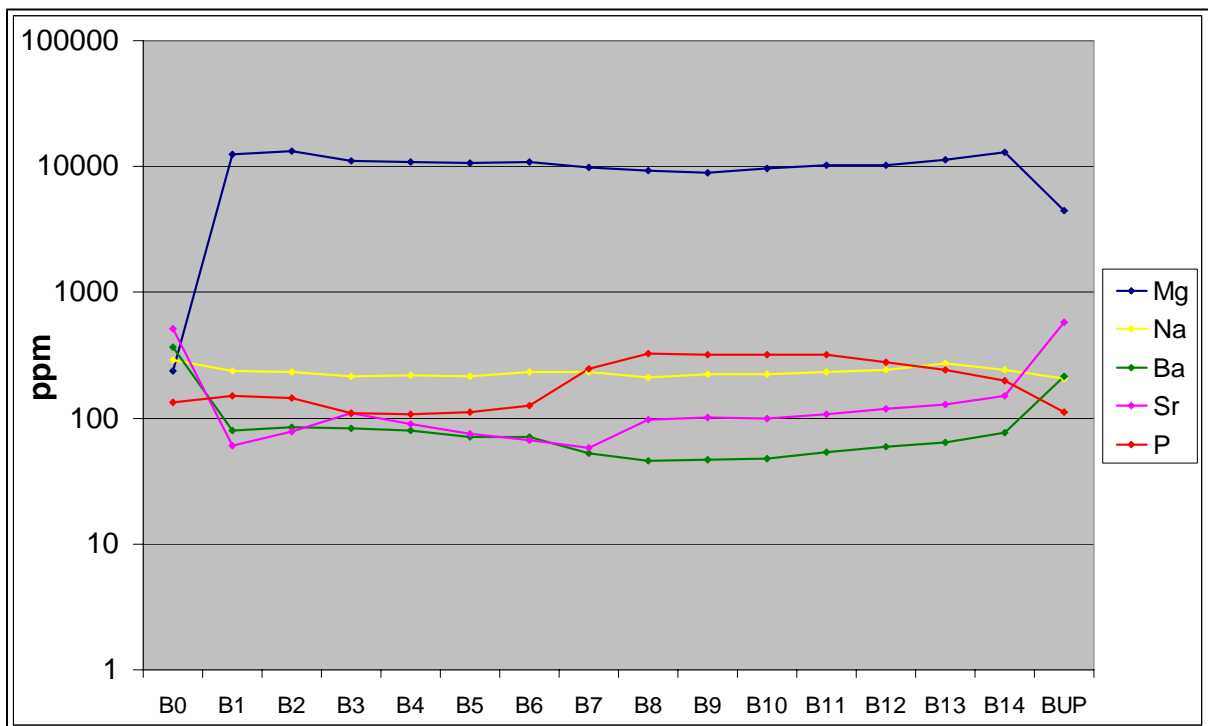
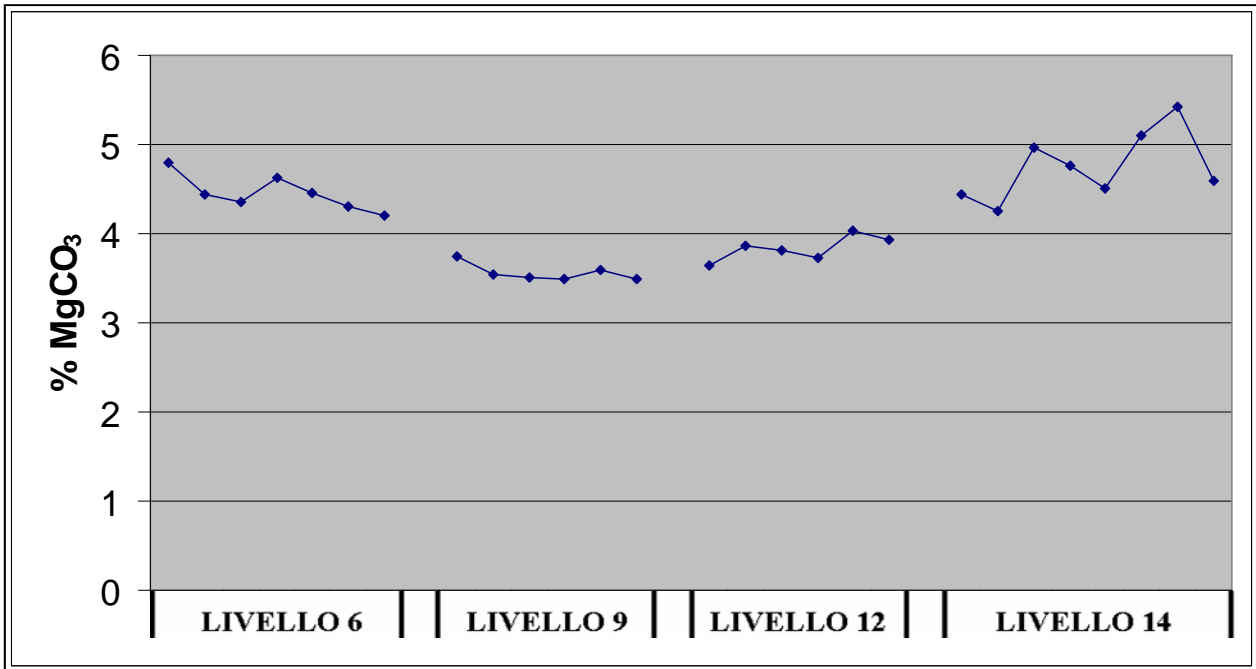
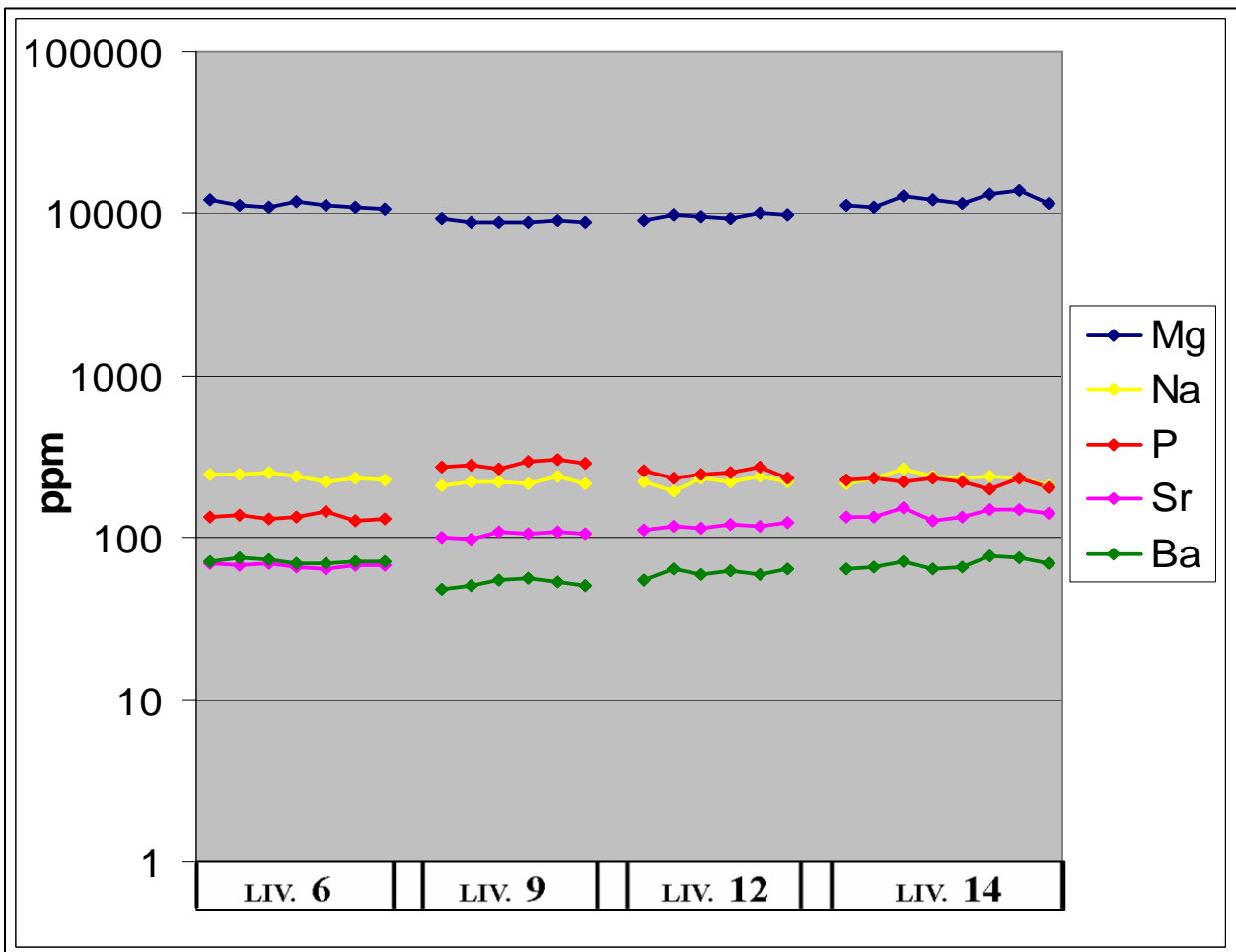


Fig. 4-23b. Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo la traversa B.



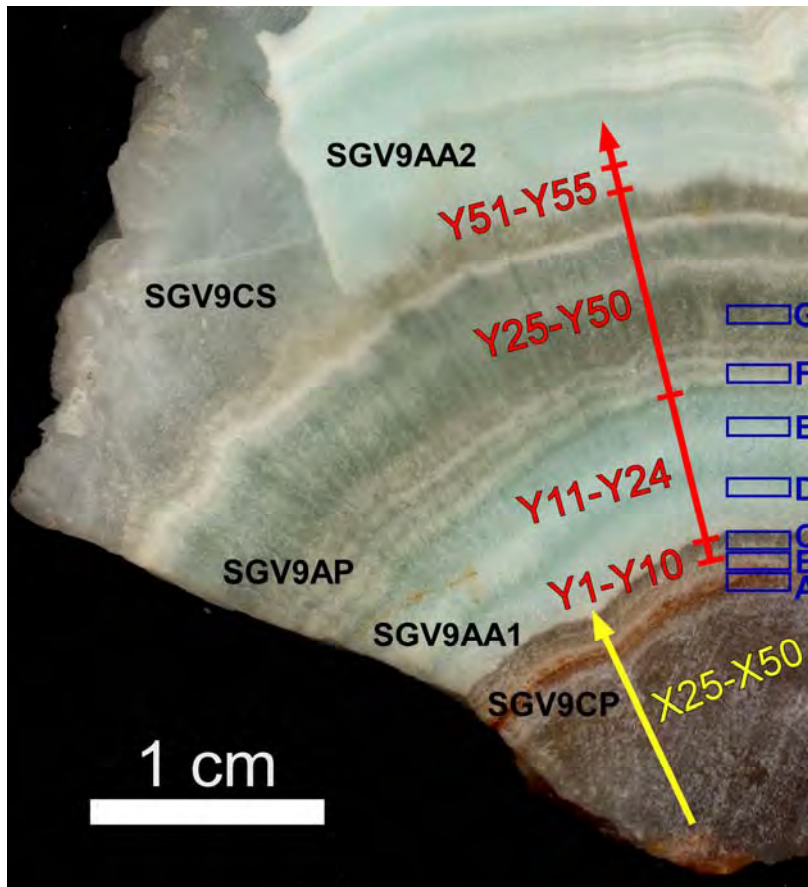
**Fig. 4-24a.** Percentuale molare del Mg lungo i livelli 6, 9, 12 e 14 della traversa B, su ciascuno dei quali è stata effettuata più di un'analisi.



**Fig. 4-24b.** Confronto in scala logaritmica della concentrazione in Mg e vari elementi in tracce lungo i livelli 6, 9, 12 e 14 della traversa B, su ciascuno dei quali è stata effettuata più di un'analisi.

#### 4.3.5 Campione SGV9

Il campione SGV9 è un frammento di colata proveniente dalla crovassa azzurra di S. Giovanni Miniera. Il campione è costituito da uno strato basale di calcite, spesso circa 1.5 cm, cui segue uno strato di aragonite. Quest'ultimo può essere a sua volta suddiviso in tre strati sia in funzione della sua colorazione sia della sua composizione chimica (fig. 4-25). Come hanno dimostrato le analisi al SEM/EDX infatti, il secondo strato è caratterizzato da concentrazioni in Pb alquanto maggiori rispetto al primo ed al terzo (in fig. 3-14 è mostrato il passaggio tra il primo ed il secondo). Nel seguito distingueremo questi tre sottostrati di aragonite identificandoli con le lettere AA1 (aragonite azzurra del primo sottostrato), AP (aragonite plumbifera costituente il secondo sottostrato) e AA2 (aragonite azzurra del terzo strato). Da notare che in prossimità della parte alta del campione, a sinistra in fig. 4-25, è presente una zona di calcite. Le indagini petrografiche e chimiche hanno evidenziato che si tratta di calcite secondaria (punti triangolari gialli in fig. 4-4), derivante dalla sostituzione di parte dell'aragonite azzurra AA2. Nel seguito identificheremo lo strato basale di calcite primaria con le lettere CP (calcite primaria) e la porzione di calcite secondaria con le lettere CS (calcite secondaria).



**Fig. 4-25.** Campione SGV9 con localizzazione dei subcampioni e delle traverse X ed Y. I rettangoli e i punti blu indicano le aree di prelievo per analisi isotopiche.

In fig. 4-25 oltre ad essere illustrate tutte le aree appena descritte vengono anche indicate le posizioni di due traverse realizzate su questo campione, dette X ed Y. La prima percorre l'intero strato di calcite primaria lungo la direzione di crescita, dal substrato fino allo strato AA1 (escluso). Tale traversa è costituita da 43 punti aventi un passo (distanza tra un punto e quello successivo) pari a 250  $\mu\text{m}$ . La seconda traversa (Y) percorre la parte superiore dello strato di calcite primaria e prosegue lungo l'aragonite, includendo per intero gli strati AA1 ed AP nonché un breve tratto del terzo sottostrato di aragonite (AA2). La traversa Y è suddivisibile in 4 intervalli. L'intervallo Y1-Y10 è rappresentato da 10 punti nella parte terminale dello strato CP aventi un passo di 100  $\mu\text{m}$ . Gli intervalli Y11-Y24, Y25-Y50 e Y51-Y55 sono invece rappresentati da punti con un passo pari a 350  $\mu\text{m}$  e fanno riferimento rispettivamente agli strati AA1, AP e AA2.

I risultati relativi alla traversa X vengono riassunti nelle figure 4-26a e 4-26b. Nella prima vengono riportate le percentuali molari degli elementi minori presenti, nella seconda le concentrazioni in ppm degli elementi minori ed in tracce in scala logaritmica onde consentirne un diretto confronto.

Si osserva che lungo lo strato di calcite la concentrazione molare in Mg presenta un andamento variabile, fatta eccezione per l'intervallo rappresentato dagli ultimi 6 punti. Considerando l'intervallo X1-X36, si osserva un *trend* abbastanza regolare nella zona centrale, leggermente in salita nella parte iniziale e leggermente in discesa nella parte finale, con percentuali in Mg mai inferiori al 1% e mai superiori al 4%. Invece nell'intervallo superiore della traversa (X38-X43), si osserva un *trend* in aumento del Mg, anche se il valore massimo (oltre il 5%) viene raggiunto nel penultimo punto (X42) e non nell'ultimo, dove ridiminuisce al 3%.

Anche l'andamento della concentrazione in Zn è interessata da maggiori variazioni nel tratto superiore della traversa, dove si osserva una tendenza all'incremento. In particolare negli ultimi tre punti la concentrazione in Zn per almeno due volte risulta doppia rispetto ai valori assunti nei precedenti 40 punti. Il valore massimo per lo Zn ammonta al 3% e corrisponde proprio all'ultimo punto della traversa.

In alcuni punti, lungo la traversa X, si notano dei massimi relativi della concentrazione in Pb (X4, X15, X18, X21, X24, X27) che si accompagnano generalmente a dei massimi relativi in Zn.



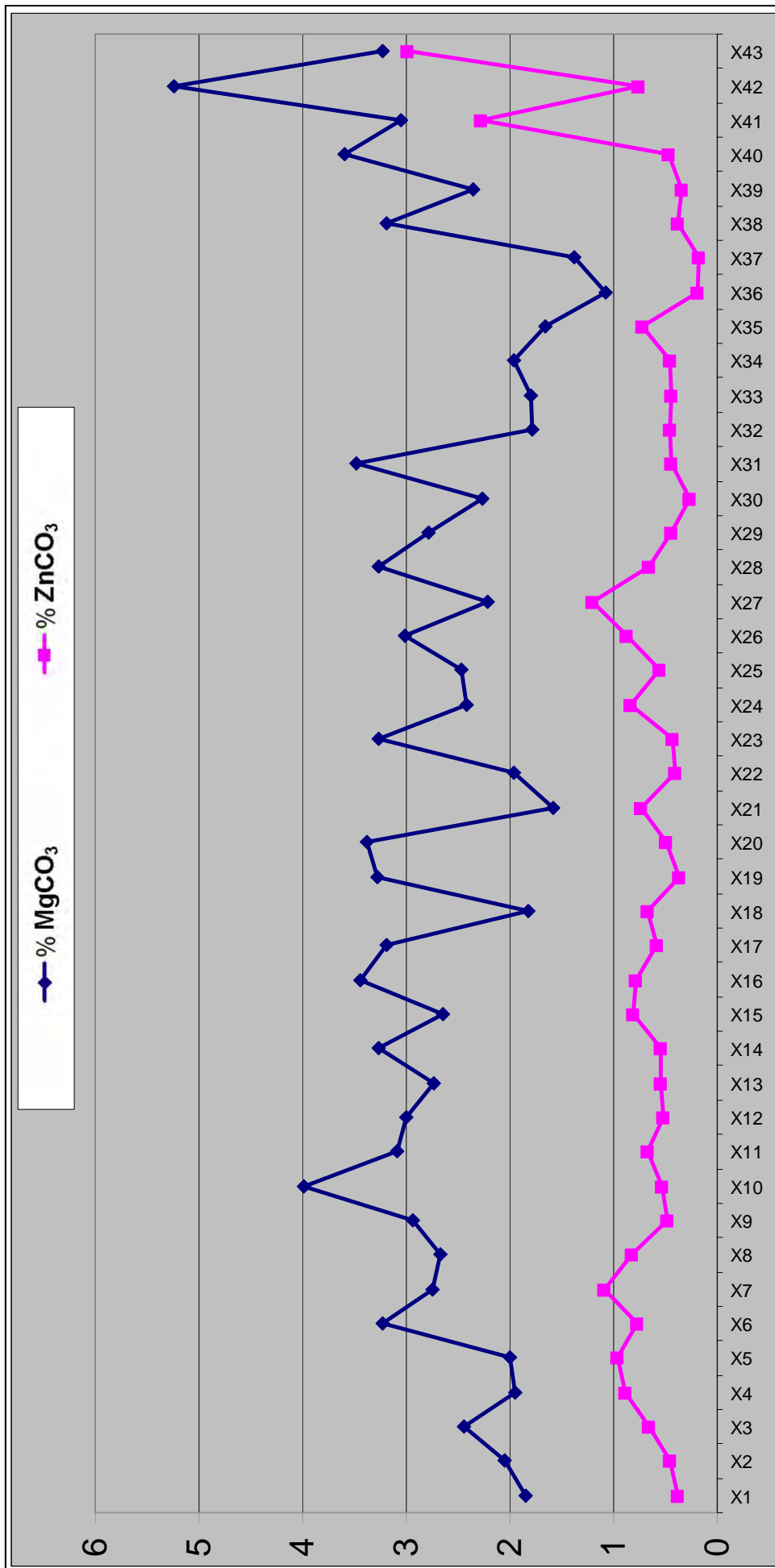
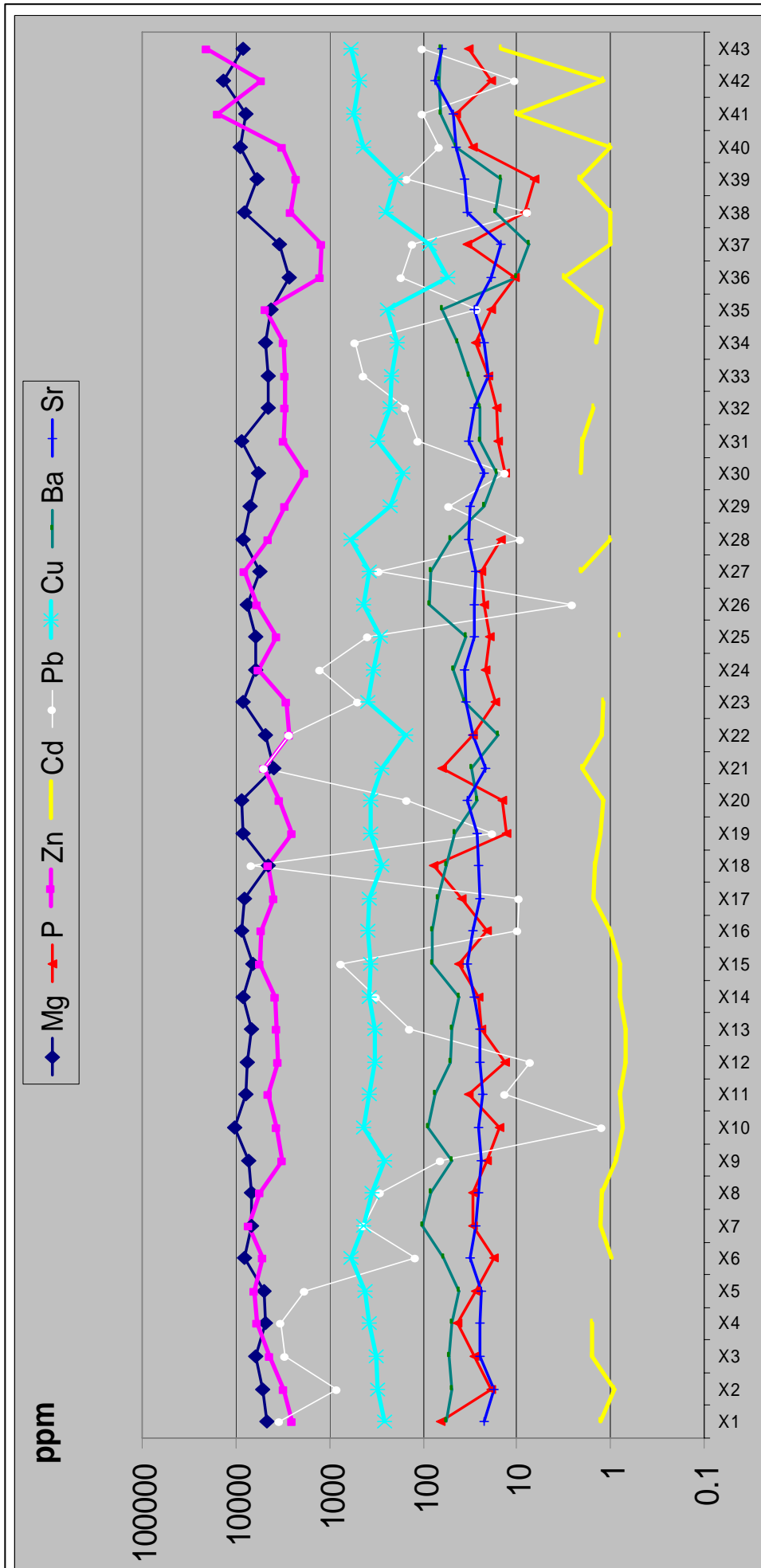


Fig. 4-26a. Percentuali molari di Mg e Zn lungo la traversa X.



**Fig. 4-26b.** Confronto in scala logaritmica delle concentrazioni di vari elementi minori o in tracce lungo la traversa X.

Queste ultime osservazioni sono evidenti anche nel grafico logaritmico di fig. 4-26b. Qui si nota inoltre che il P è covariante con il Pb ed anti-correlato rispetto al Mg. I maggiori picchi del Pb corrispondono infatti ad altrettanti picchi del P (X1, X4, X7, X11, X15, X18, X21, X24, X34, X41 ed X 43). Da notare anche l'incremento del Cd nel tratto superiore e la sua covarianza con Pb, P e Zn. Nell'ultimo tratto inoltre è alquanto evidente l'anticorrelazione di tutti questi elementi (Pb, Zn, Cd e, P) con il Mg.

I risultati relativi alla traversa Y vengono riassunti nelle figg. 4-27a e 4-27b. Nella prima vengono riportate le percentuali molari degli elementi minori presenti, nella seconda le concentrazioni in ppm degli elementi minori ed in tracce in scala logaritmica, onde consentirne un diretto confronto. Nei grafici delle figg. 4-27a e 4-27b il passaggio dalla calcite all'aragonite è stato evidenziato dall'interruzione della continuità delle linee.

L'andamento degli elementi nel primo tratto della traversa Y, che copre lo strato superiore della calcite primaria, conferma quanto già osservato nel tratto terminale della traversa X. Ancora una volta risulta infatti un *trend* di incremento sia per il Mg che per lo Zn. La massima concentrazione dello Zn è raggiunta però nel punto della calcite più prossimo all'aragonite, mentre la massima concentrazione del Mg si osserva ad un livello leggermente inferiore, dato che il Mg ridiminuisce a valori medi nel tratto terminale (punti Y9 ed Y10).

Risulta inoltre confermata anche la covarianza del P con i metalli derivanti dall'ossidazione dei solfuri (Pb, Zn e Cd) e l'anticorrelazione fra questi elementi ed il Mg.

Il proseguimento della traversa Y lungo lo strato di aragonite permette di osservare la variazione degli elementi al passaggio tra calcite ed aragonite e lungo i tre sottostrati in cui questa può essere suddivisa (AA1, AP ed AA2).

Nel passaggio allo strato di aragonite si osservano, come previsto, bruschi decrementi delle concentrazioni in Mg, Zn e Cu anche se Zn e Cu subiscono diminuzioni inferiori rispetto al Mg e mantengono rispettivamente concentrazioni tra i 720 e i 328 ppm e tra i 179 e 82 ppm. Diminuisce anche il P passando da 40 a 21 ppm ed il Cd (da 15 ppm ad 1 ppm), mentre aumentano Sr (da 60 a 1360 ppm), Ba (da 68 a 505 ppm) e Pb (da 138 a 427).

P e Pb continuano a risultare covarianti anche nello strato di aragonite. Si noti in particolare il brusco incremento del P in corrispondenza del brusco incremento in Pb al passaggio tra il sottostrato di aragonite AA1 ed il sottostrato di aragonite plumbifera (AP), posizionato tra il punto Y24 ed il punto Y25.

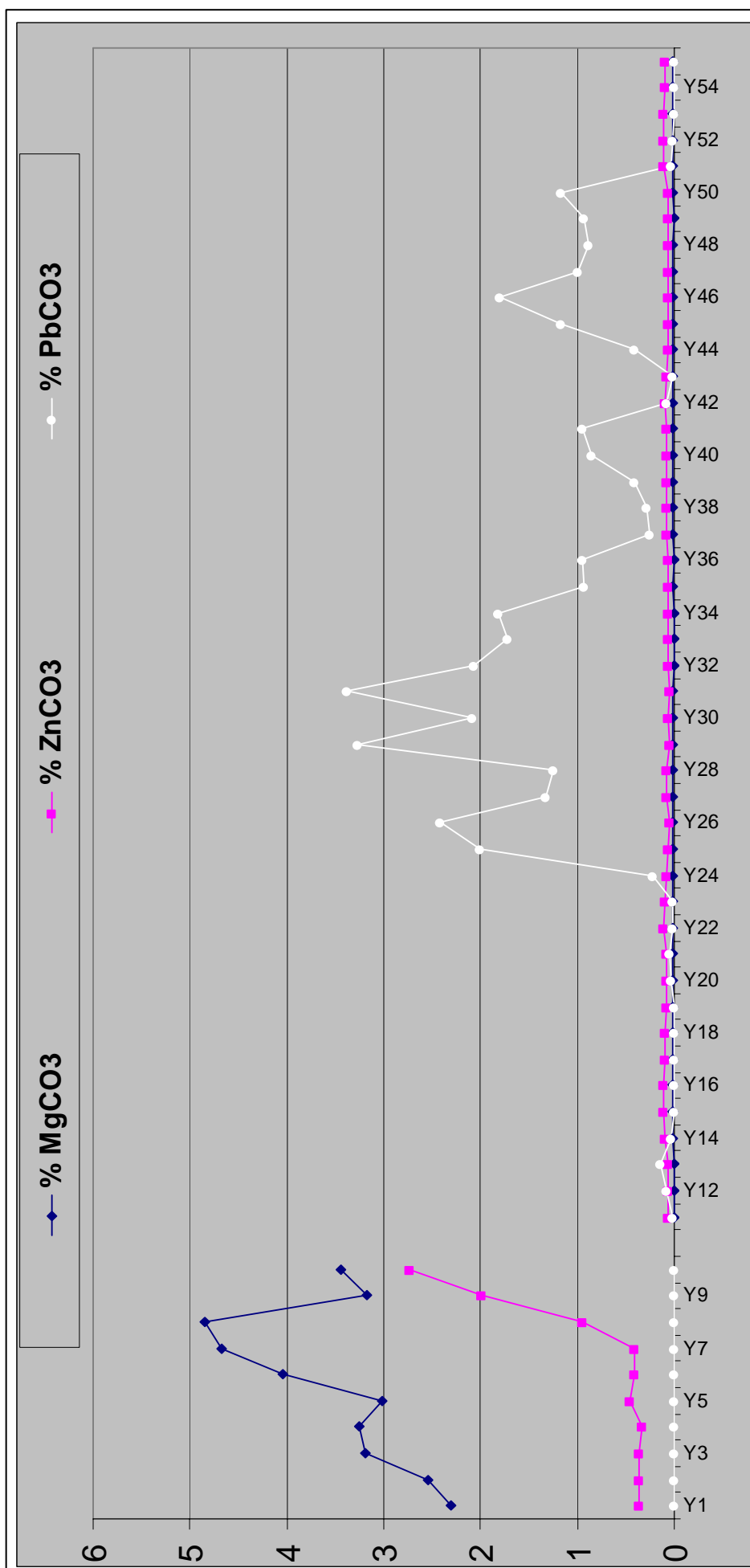
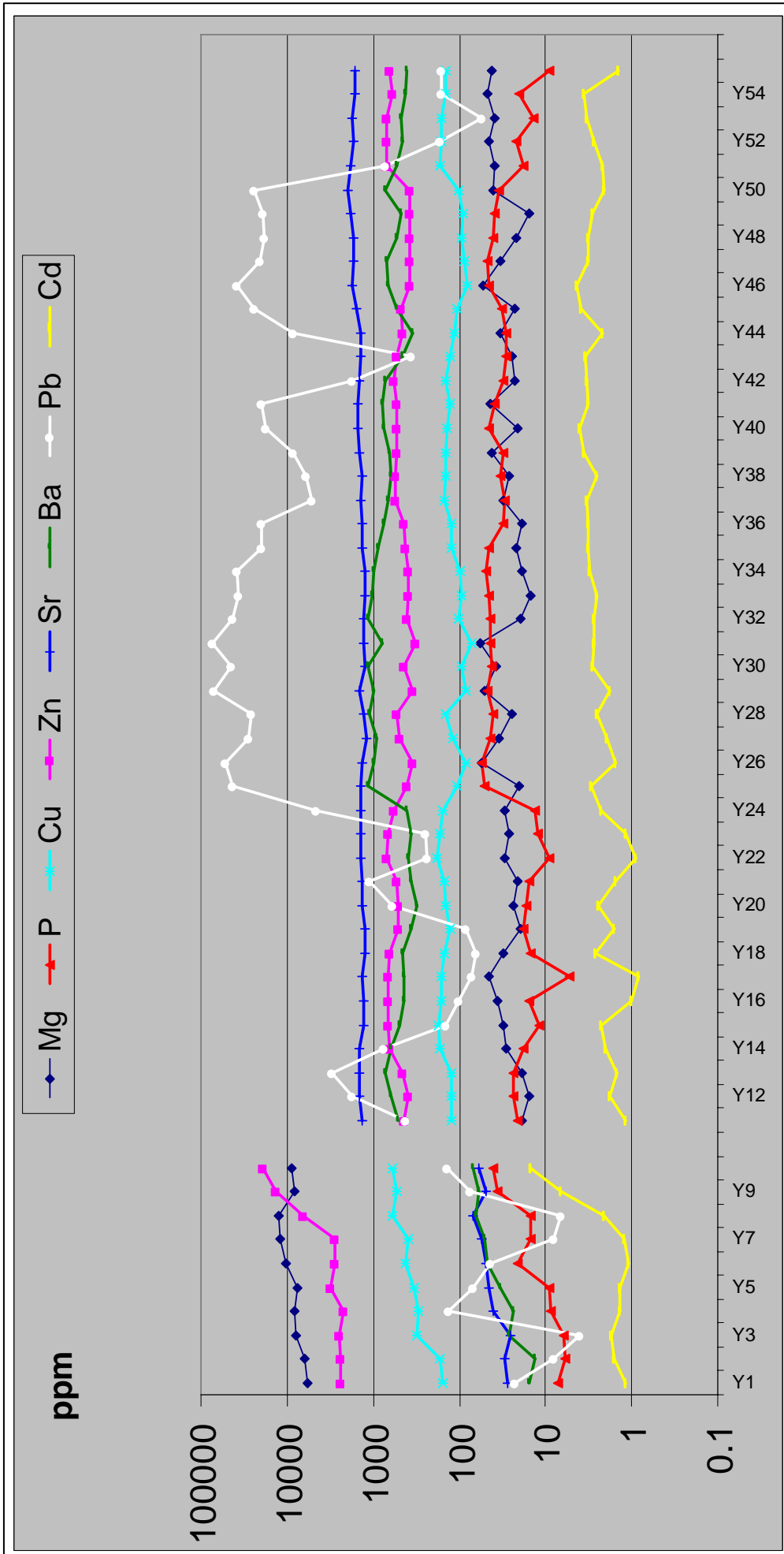


Fig. 4-27a. Percentuali molar di Mg, Zn e Pb lungo la traversa Y. L'interruzione indica la transizione calcite-aronite.

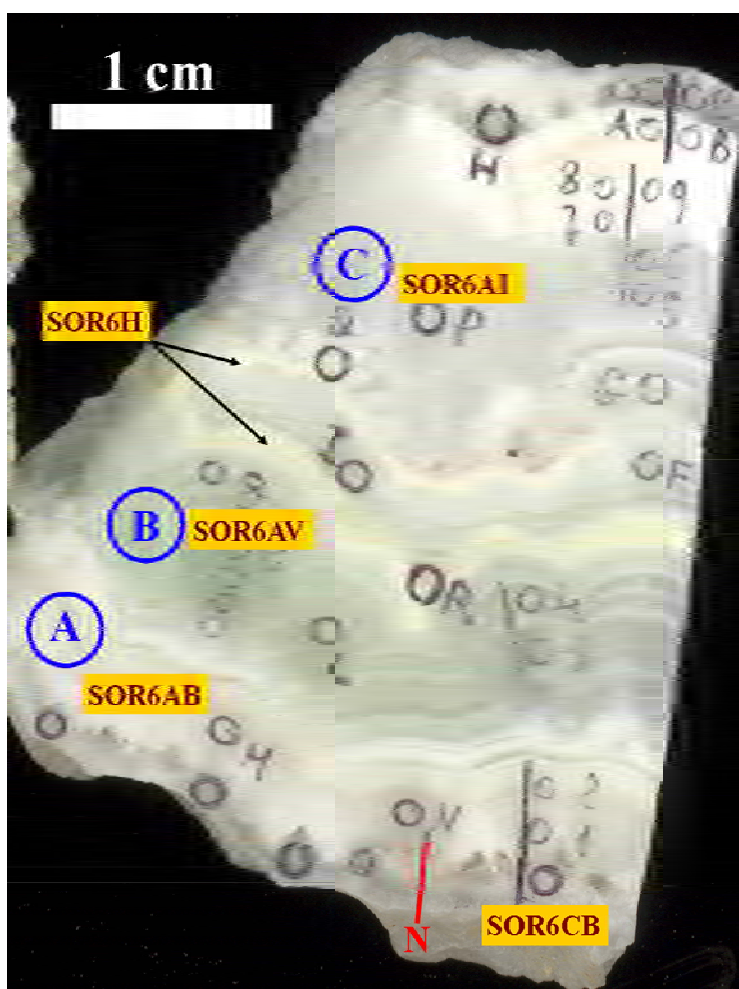


**Fig. 4-27b.** Confronto delle concentrazioni di vari elementi minori o in tracce lungo la traversa Y. L'interruzione indica la transizione calcite-aragonite.

Lo Zn nell'aragonite è perfettamente covariante con il Cu e non più con il Pb ed il P, visto che le concentrazioni minime di Cu e Zn si registrano proprio in corrispondenza dell' aragonite plumbifera (AP). Questo fatto potrebbe però non dipendere da una effettiva diminuzione di Zn e Cu nelle acque. L'aragonite plumbifera potrebbe infatti ostacolare l'incorporamento di ioni metallici a raggio minore del  $\text{Ca}^{2+}$ , come  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , favorendo al contrario ioni a raggio maggiore. Questa ipotesi spiegherebbe anche il sensibile incremento del Ba dall'aragonite AA1 all'aragonite AP.

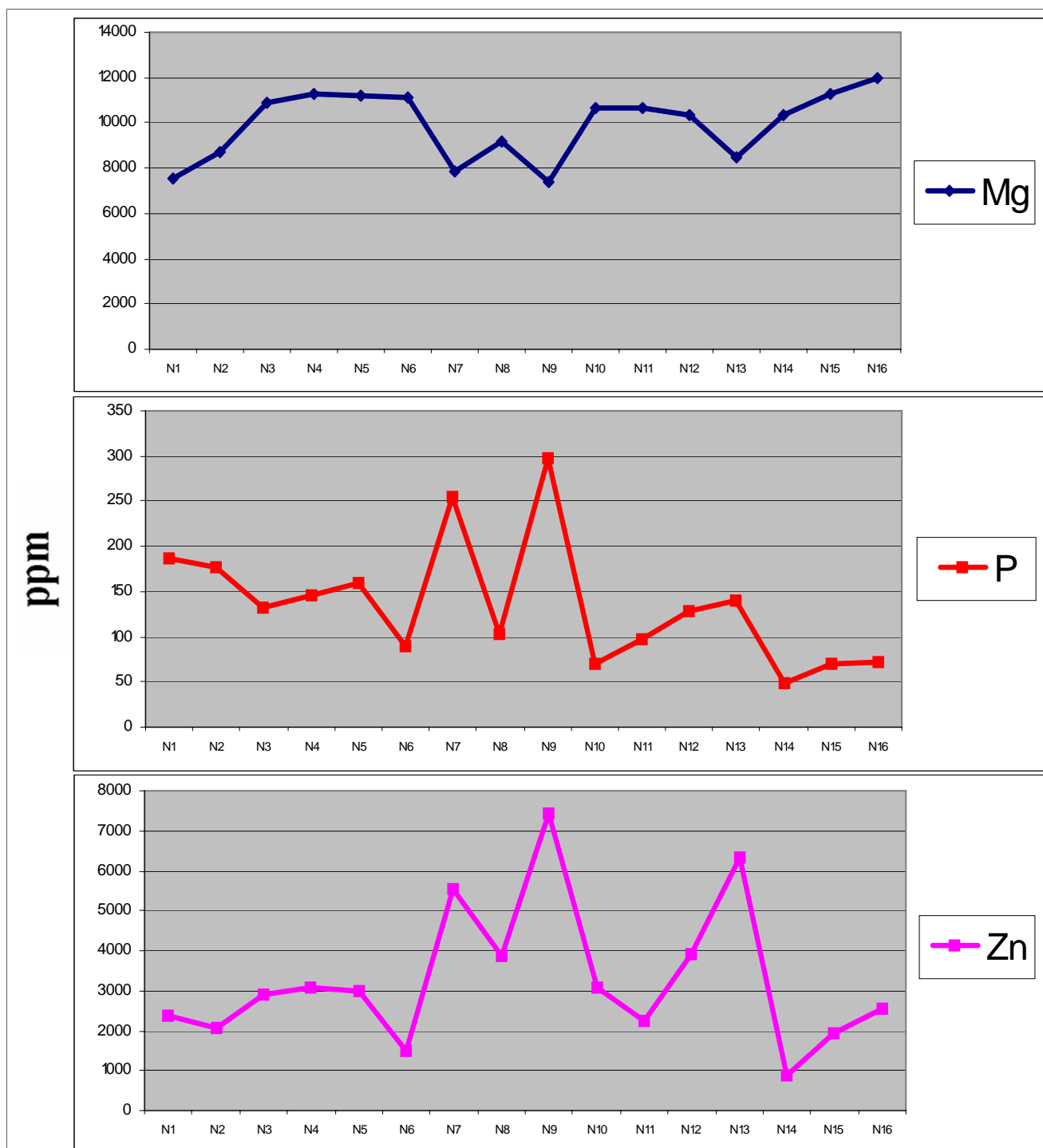
#### 4.3.6 Campione SOR6

Il campione SOR6 rappresenta una colata della crovassa nella miniera di S'Orieri (Fluminimaggiore) ed è mostrato in fig. 4-28. Il campione è costituito da una successione di strati di varie fasi. Nell'ordine si osserva un sottile strato di calcite basale (SOR6CB), uno strato di aragonite bianca (SOR6AB), uno strato di aragonite verde (SOR6AV), ed un terzo strato di aragonite incolore (SOR6AI). Da segnalare inoltre, che un sottile orizzonte di hemimorphite (SOR6H) si alterna all'aragonite plumbifera e si interpone tra questa (SOR6AV) e l'aragonite seguente (SOR6AI).



**Fig. 4-28.** Campione SOR6 con localizzazione dei subcampioni e della traversa N. I punti blu indicano aree interessate da prelievi per analisi isotopiche.

I risultati di alcune analisi chimiche puntuali acquisite tramite *Laser Ablation*, relative ai tre strati di aragonite, sono stati riportati in fig. 4-5. Si nota che l'aragonite verde è più ricca in Pb e in Zn rispetto agli altri due subcampioni aragonitici, ed è caratterizzata da percentuali molari in  $PbCO_3$  tra il 2 ed il 3%.

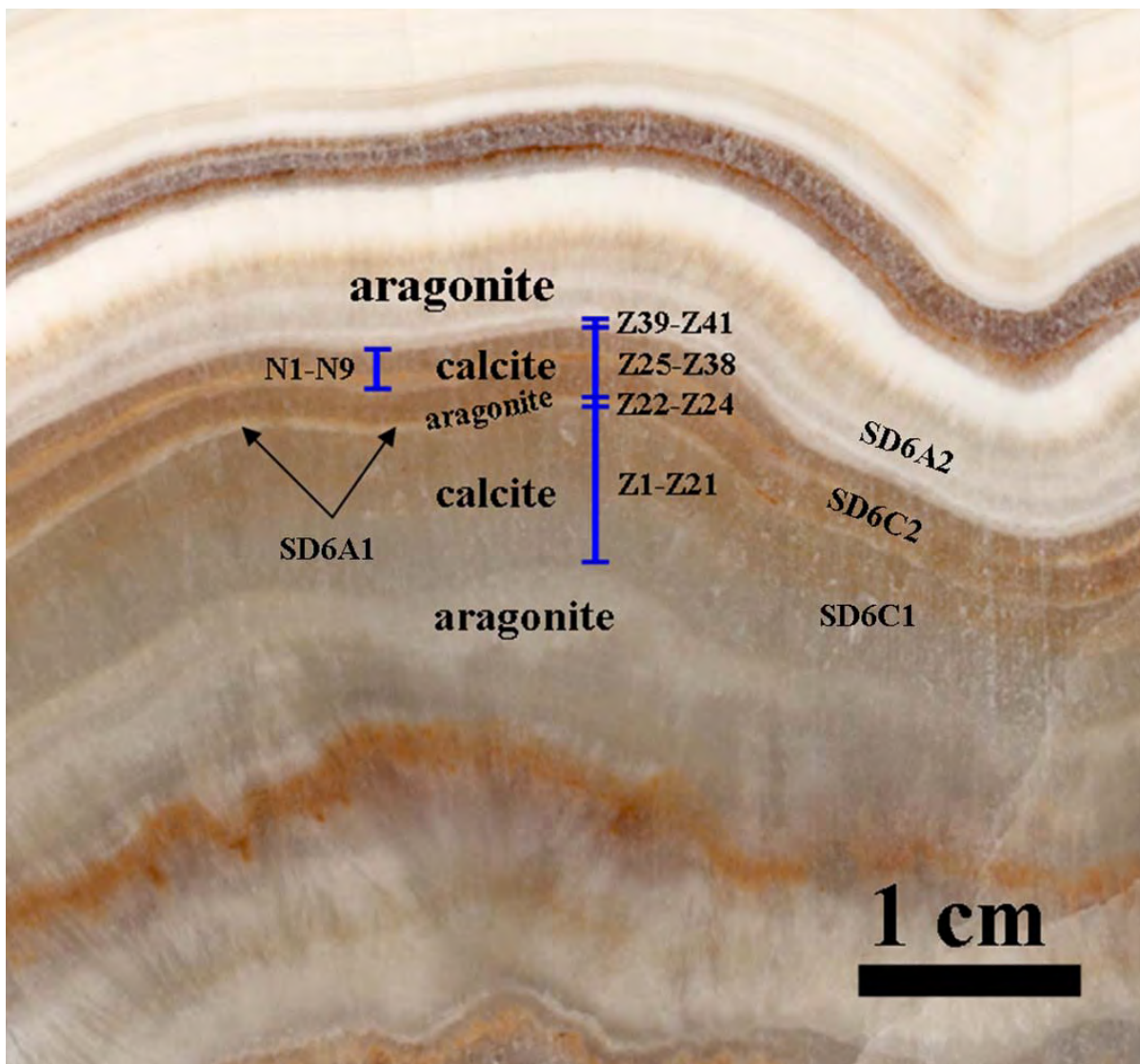


**Fig. 4-29.** Concentrazioni in ppm di Mg, P e Zn lungo la traversa N del subcampione SOR6CB.

Da rimarcare che nello strato di calcite basale (SOR6CB), sono state osservate le concentrazioni in Mg più elevate fra tutte le calciti delle grotte di miniera, come può essere verificato in fig. 4-3. Su questo strato di calcite è stata realizzata una più approfondita indagine lungo la traversa N, indicata in fig. 4-28 dalla linea rossa. Dalla fig. 4-29, che riporta i risultati relativi a tale traversa, emerge una tendenza all'incremento in Mg verso lo strato seguente di aragonite. Evidente risulta inoltre la correlazione del P con lo Zn e l'anticorrelazione del P con il Mg.

#### 4.3.7 Campione SD6

Il campione SD6 rappresenta una colata costituita da calcite primaria ed aragonite. Tale campione proviene da una crovassa (Sesta Sorella) della miniera di Sa Duchessa (Domusnovas). In questo caso calcite ed aragonite si alternano ripetutamente (fig. 4-30).



**Fig. 4-30.** Campione SD6 con localizzazione dei subcampioni e delle traverse Z ed N.



Una traversa, denominata con la lettera Z, è stata realizzata lungo due strati di calcite cui s'interpone un sottilissimo strato di aragonite e lungo una piccola porzione dello spesso strato di aragonite che segue. La traversa può quindi essere suddivisa in quattro intervalli. Il primo intervallo (Z1-Z21) include 21 punti con un passo pari a 350  $\mu\text{m}$ . Il secondo (IZ22-IZ24), il terzo (IZ25-IZ38) ed il quarto (IZ39-IZ42) intervallo includono rispettivamente 3, 13 e 3 punti con un passo pari a 220  $\mu\text{m}$ . Da notare che i punti del secondo intervallo ricadono nel sottile strato di aragonite distinguibile per il colore bianco (SD6A1), indicato dalle frecce nere e che interrompe brevemente il deposito di calcite (fig. 4-30). Riguardano quindi la calcite il primo ed il terzo intervallo, mentre il quarto è sull'aragonite a tetto (SD6A2).

Una seconda traversa, più corta, denominata N, è stata effettuata nella parte terminale del secondo strato di calcite verso il secondo strato di aragonite in una posizione diversa della colata ma sempre perpendicolarmente agli strati di crescita. Tale traversa include 9 punti, distanziati di 220  $\mu\text{m}$ .

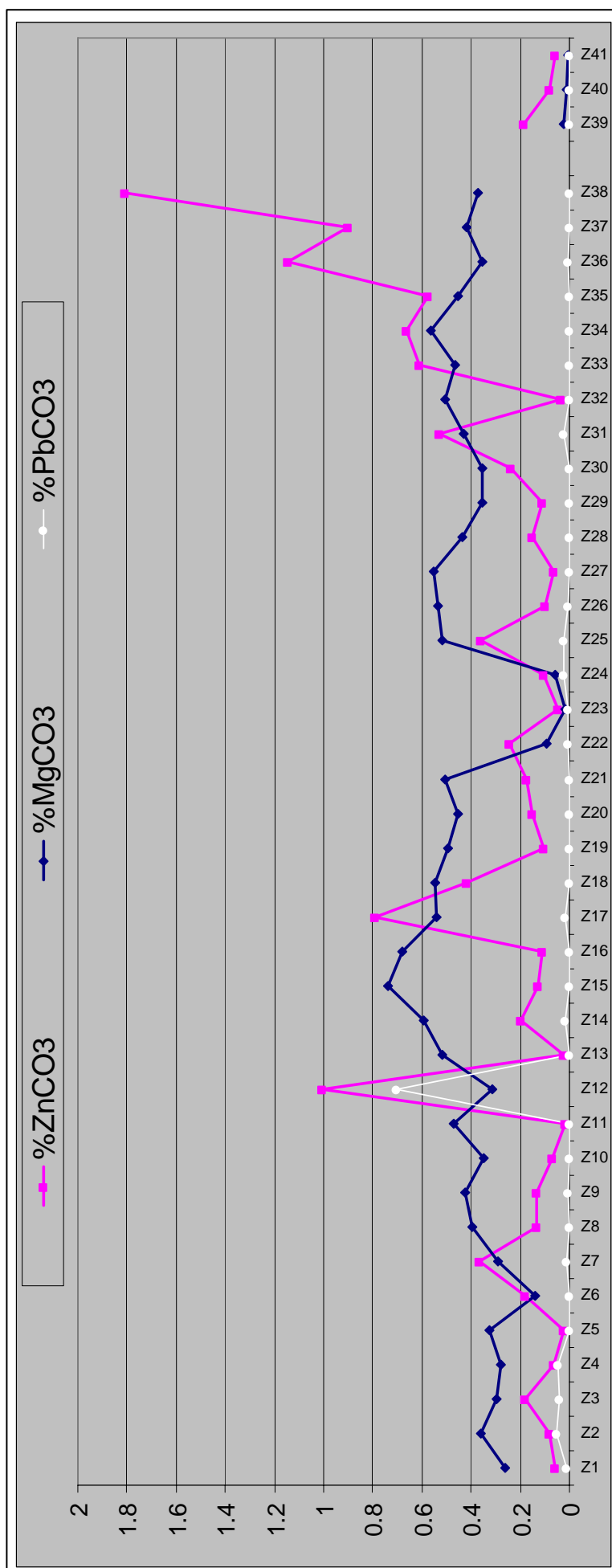
Nelle fig. 4-31a e 4-31b vengono riportati i risultati relativi alla traversa Z, mentre nelle fig. 4-32a e 4-32b quelli relativi alla traversa N. Si nota che la particolarità di questo campione rispetto a quelli visti finora risiede nelle concentrazioni relativamente basse in Mg. Essendo la roccia incassante della cavità di Sa Duchessa costituita da calcari (SD0), le concentrazioni in Mg nelle soluzioni acquose sono in tal caso sensibilmente minori rispetto ad altre cavità a rocce incassanti dolomitiche. In tal caso, tuttavia, la presenza di mineralizzazioni a solfuri permette di indagare sull'eventuale ruolo che un metallo come lo Zn può svolgere nella comparsa di aragonite, indipendentemente dall'effetto del Mg.

A questo proposito si osserva che le variazioni della concentrazione in Mg lungo l'intera traversa Z (fig. 4-31a) non superano lo 0.8% in  $\text{MgCO}_3$  e non risultano brusche. Un decremento più pronunciato di Mg si osserva in corrispondenza dei punti Z22, Z23 e Z24, dove però è presente il sottile strato di aragonite. L'andamento dello Zn, al contrario, è caratterizzato nella calcite da brusche variazioni, con percentuali variabili da 100 ppm fino al 1.8% di moli di  $\text{ZnCO}_3$ . Questo valore massimo è misurato nel punto Z38, vale a dire il punto più prossimo allo strato di aragonite nel tratto terminale della traversa. Inoltre tale punto costituisce l'estremità del netto *trend* di incremento in Zn nell'intervallo Z32-Z38 verso lo strato di aragonite (SD6A2). In questo caso è difficile pensare ad un ruolo inibitore da parte del Mg mentre l'effetto inibitore sembrerebbe addebitabile allo Zn. La tendenza all'incremento in Zn nell'ultimo tratto dello strato calcitico SD6C2 è confermata dalla traversa N come mostra la fig.4-32a. All'estremità superiore di tale traversa si misurano percentuali molari di Zn ancora superiori, intorno al 2%. Ricordiamo che nella calcite più

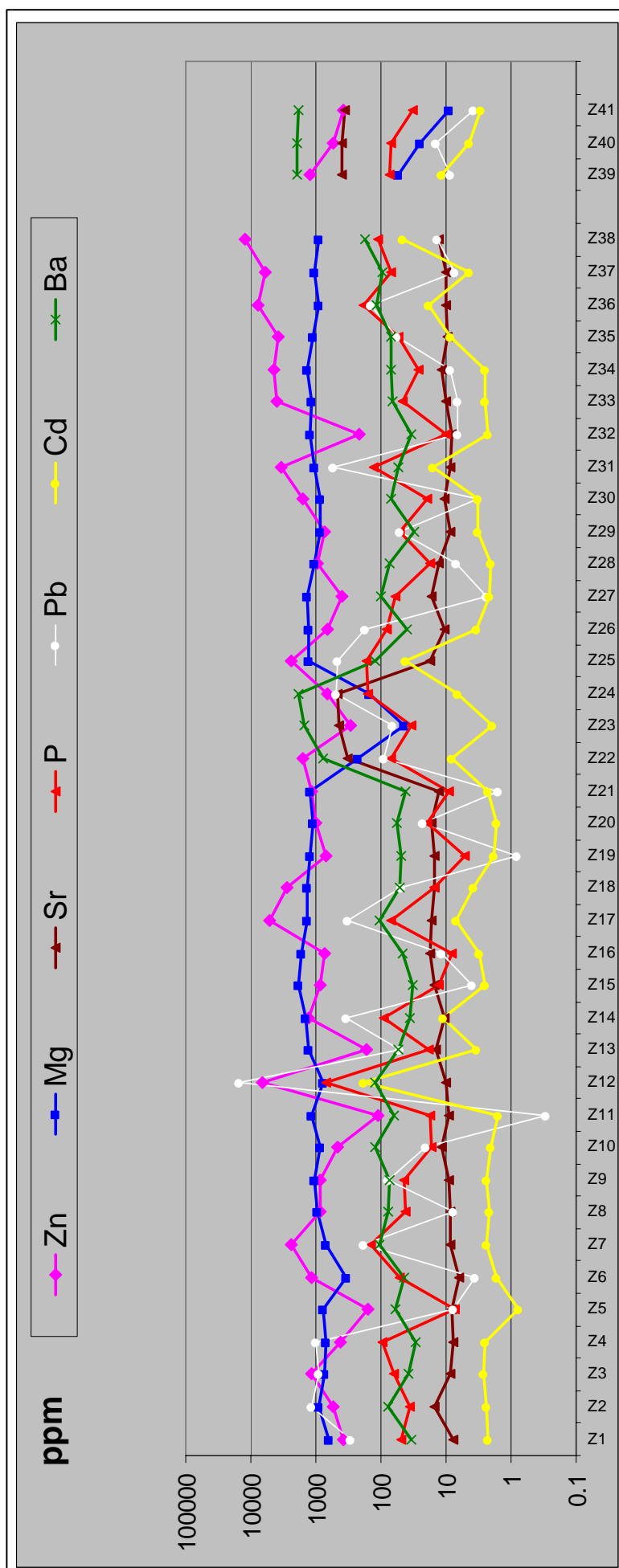
prossima all'aragonite del campione SGV9 lo Zn ammontava a circa il 2.8%. Se quindi lo Zn inibisce la crescita della calcite, sembra che tale inibizione abbia luogo per concentrazioni di Zn inferiori rispetto alle concentrazioni in Mg che inducono la comparsa di aragonite.

Se si considera lo straterello di aragonite SD6A1 (punti Z22-Z24), nella calcite che precede non si nota alcuna tendenza all'incremento né in Mg né in Zn. Tuttavia, anche in questo caso, la comparsa di aragonite potrebbe essere addebitabile ad un incremento di Zn in soluzione. Infatti, al di là delle tendenze, che sono legate a variazioni di più ampio periodo, lo Zn, come si è visto, è caratterizzato da variazioni che nel breve periodo possono risultare alquanto brusche nella calcite. Se al passaggio dal punto Z21 al punto Z22 si fosse verificato un brusco ed episodico incremento di Zn in soluzione, tanto da favorire la precipitazione di aragonite, sarebbe logico aspettarsi che tale strato di aragonite sia sottile. Infatti l'inesistenza di un *trend* di più ampio periodo spiegherebbe il rapido ritorno alle condizioni ambientali precedenti ed il carattere episodico di questo straterello di aragonite. Ma il più importante indizio di una tale possibilità emerge dal confronto delle concentrazioni in Zn nei punti Z21 e Z22. In maniera del tutto inaspettata infatti, il contenuto in Zn della calcite del punto Z21 è inferiore rispetto a quello dell'aragonite che segue (punto Z22). È noto che lo Zn viene incorporato più facilmente nella calcite che nell'aragonite per cui solo una notevole differenza di concentrazione nelle rispettive soluzioni acquose può spiegare un maggiore contenuto di Zn nell'aragonite rispetto alla calcite. La concentrazione in Zn nell'aragonite del punto Z22 è in effetti addirittura superiore a quella del punto Z39, che si colloca sul prolungamento di un evidente *trend* di incremento in Zn.

Nella fig. 4-31b la presenza del sottile strato di aragonite lungo il tratto Z21-Z23 della traversa è indicato, oltre che dalla diminuzione del Mg, anche dai contemporanei incrementi delle concentrazioni in Sr e Ba. La disponibilità di Pb è molto limitata in questo campione, se paragonata alla disponibilità di Zn, tanto che il Pb è subordinato allo Zn anche nell'aragonite. Si osserva tuttavia una covarianza tra i metalli derivanti dall'ossidazione dei solfuri (Zn, Pb e Cd), la cui variazione può rappresentare un indice dell'intensità del meccanismo che li produce. Alquanto evidente risulta inoltre la covarianza fra questi tre metalli ed il P. Il picco più evidente che indica la covarianza fra tali elementi è quello corrispondente al punto Z12 (fig. 4-31b). Anche in fig. 4-32b, relativa alla traversa N, è confermata la covarianza tra questi elementi ed in particolare tra P e Zn.



**Fig. 4-31a.** Percentuali molari di Mg, Zn e Pb lungo la traversa Z.



**Fig. 4-31b.** Confronto delle concentrazioni di vari elementi minori o in tracce lungo la traversa Z. L'interruzione indica la transizione calcite-aragonite.

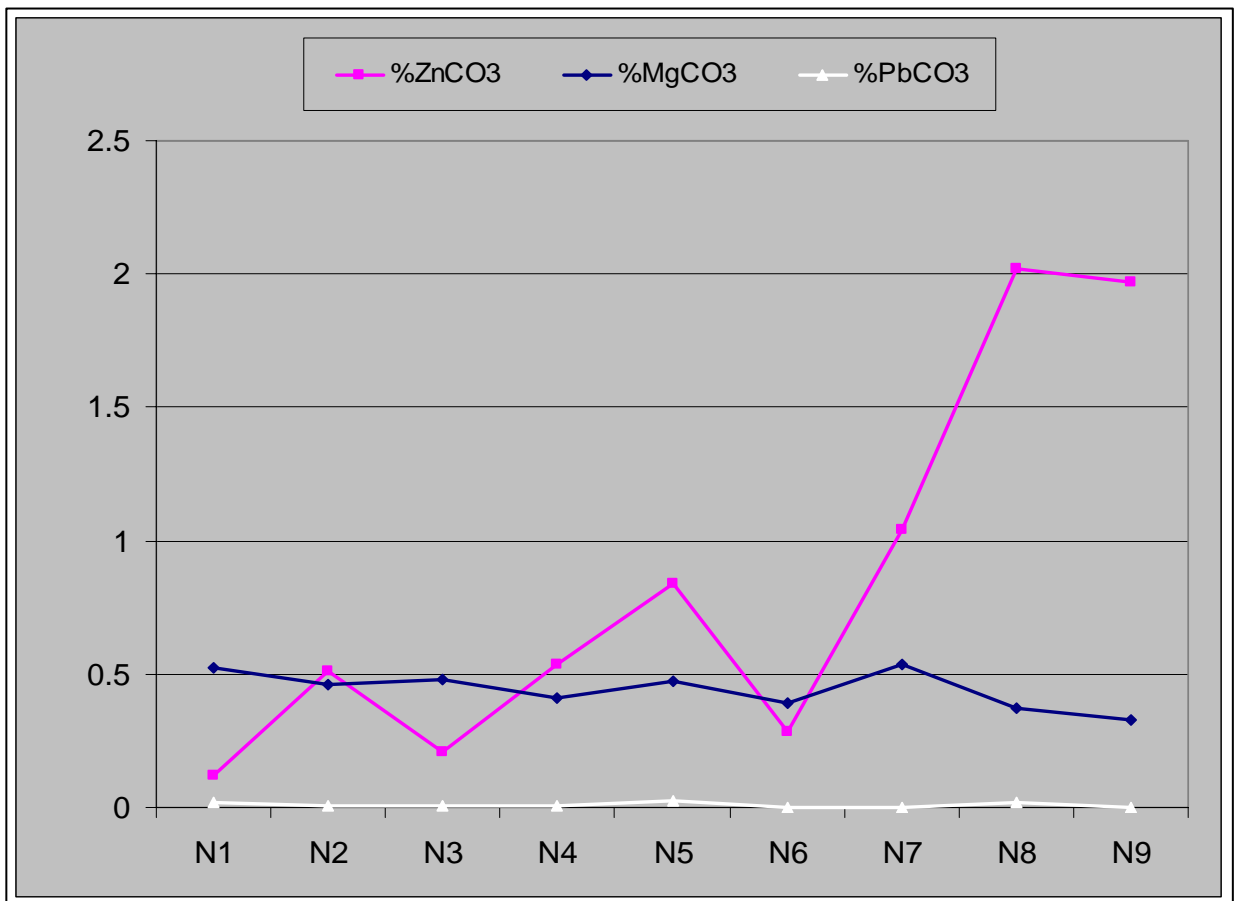


Fig. 4-32a. Percentuali molari di Mg, Zn e Pb lungo la traversa N del campione SD6.

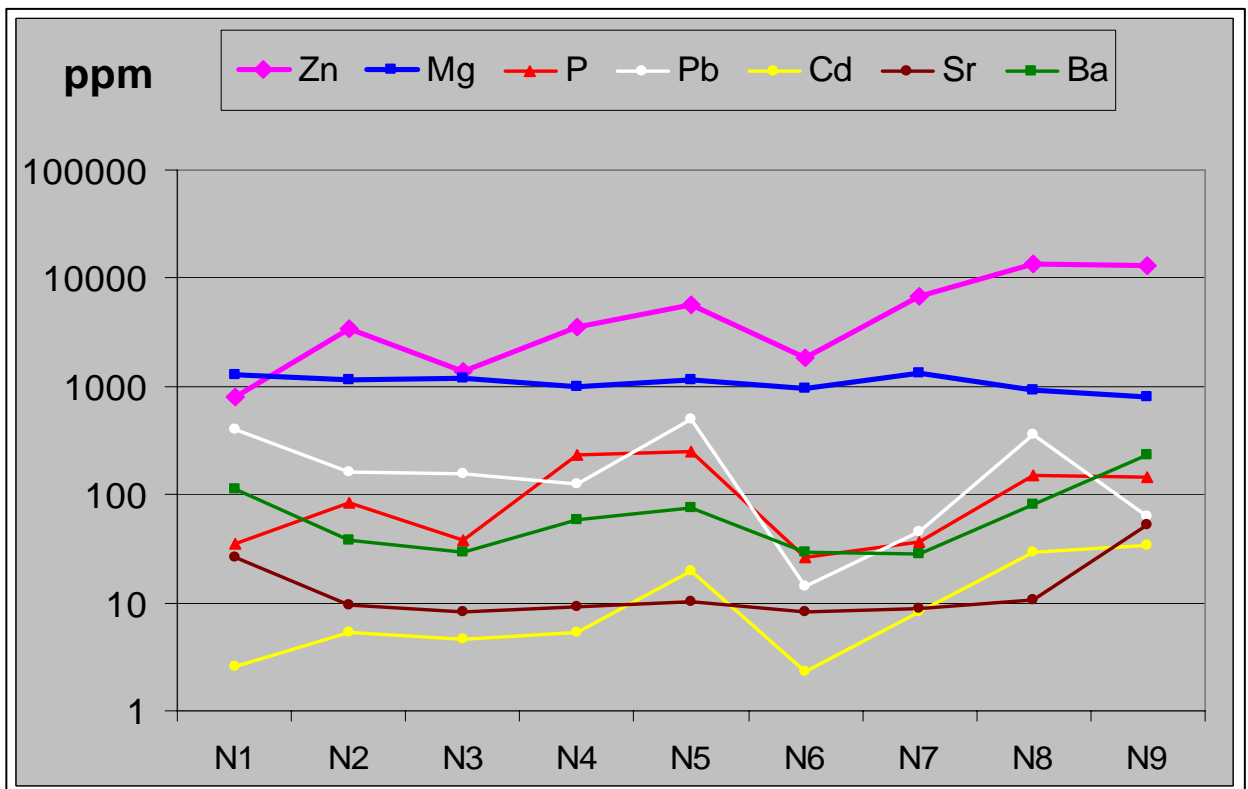


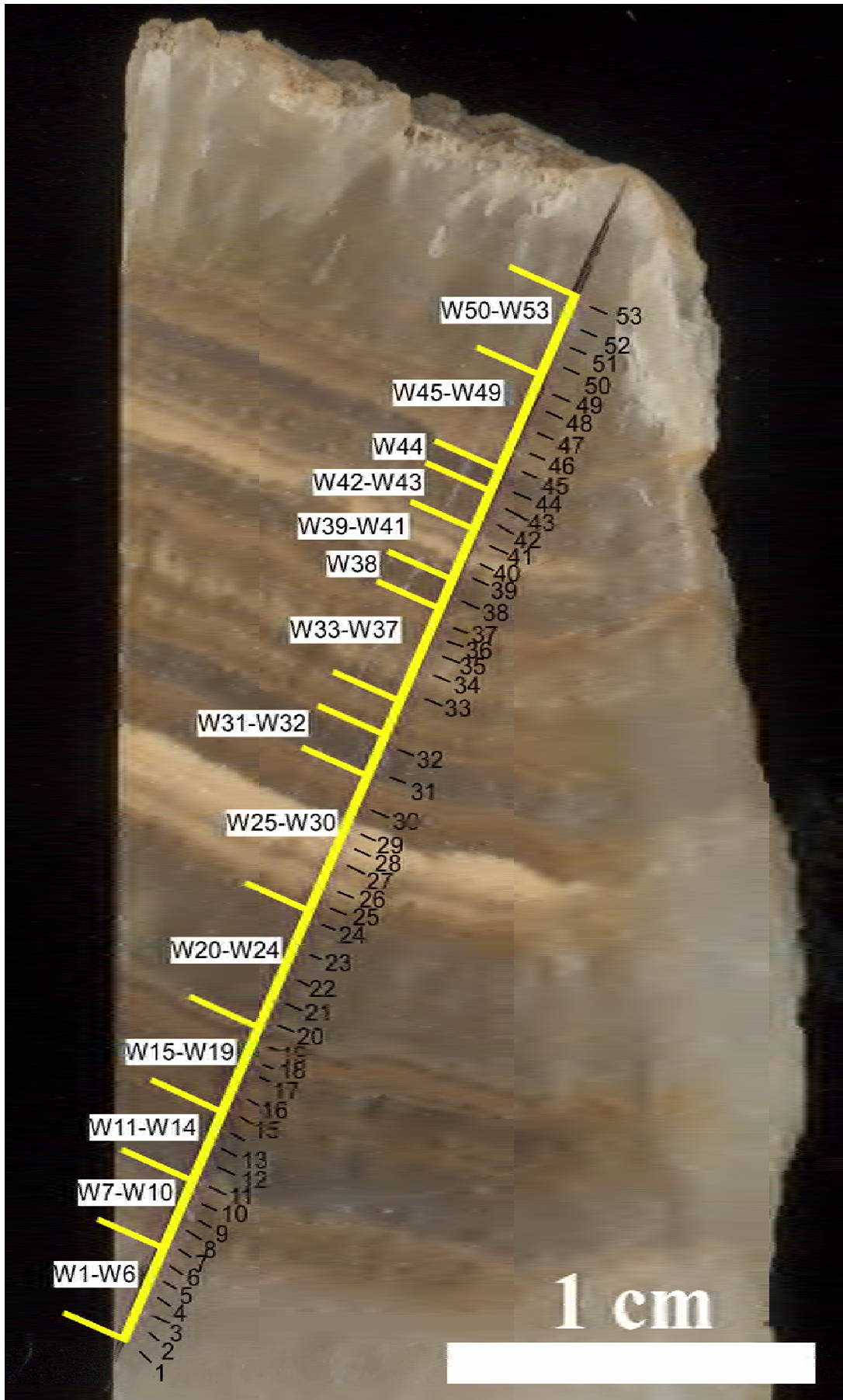
Fig. 4-32b. Confronto delle concentrazioni di vari elementi minori o in tracce lungo la traversa N del campione SD6. L'interruzione indica la transizione calcite-aragonite.

#### 4.3.8 Campione BAR1

Il campione BAR1 rappresenta una concrezione di calcite di origine incerta proveniente dalla crovassa Barega, simile ad una colata subaerea che potrebbe però anche avere un'origine subacquea (fig. 4-33). Lungo gli strati di crescita di tale concrezione è stata realizzata una traversa (W) di 53 punti. La traversa è lunga 3 cm ed in questo caso la distanza fra ogni punto e quello successivo non è costante ma differisce di alcune decine di micron. La posizione di ogni punto analizzato può essere letta direttamente in fig. 4-34 dov'è indicata da ciascun segmento nero e dal rispettivo numero. In fig. 4-35 vengono espresse le percentuali molari dei principali elementi rinvenuti (Mg, Zn e Pb) e della somma Mg + Zn. In questo caso, sebbene vi siano delle continue variazioni degli elementi minori, la percentuale in  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{ZnCO}_3$  si mantengono al di sotto del 2.5% e dello 0.7% rispettivamente. Tali valori sono quindi alquanto inferiori rispetto a quelli delle calciti magnesifere e/o zincifere associate ad aragonite rinvenute in altri campioni.



**Fig. 4-33.** Concrezione corrispondente al campione BAR1 (crovassa di Barega).



**Fig. 4-34.** Fettina del campione BAR1 e traversa W con la numerazione e localizzazione esatta dei punti analisi. A tratti sono visibili i crateri da ablazione laser.

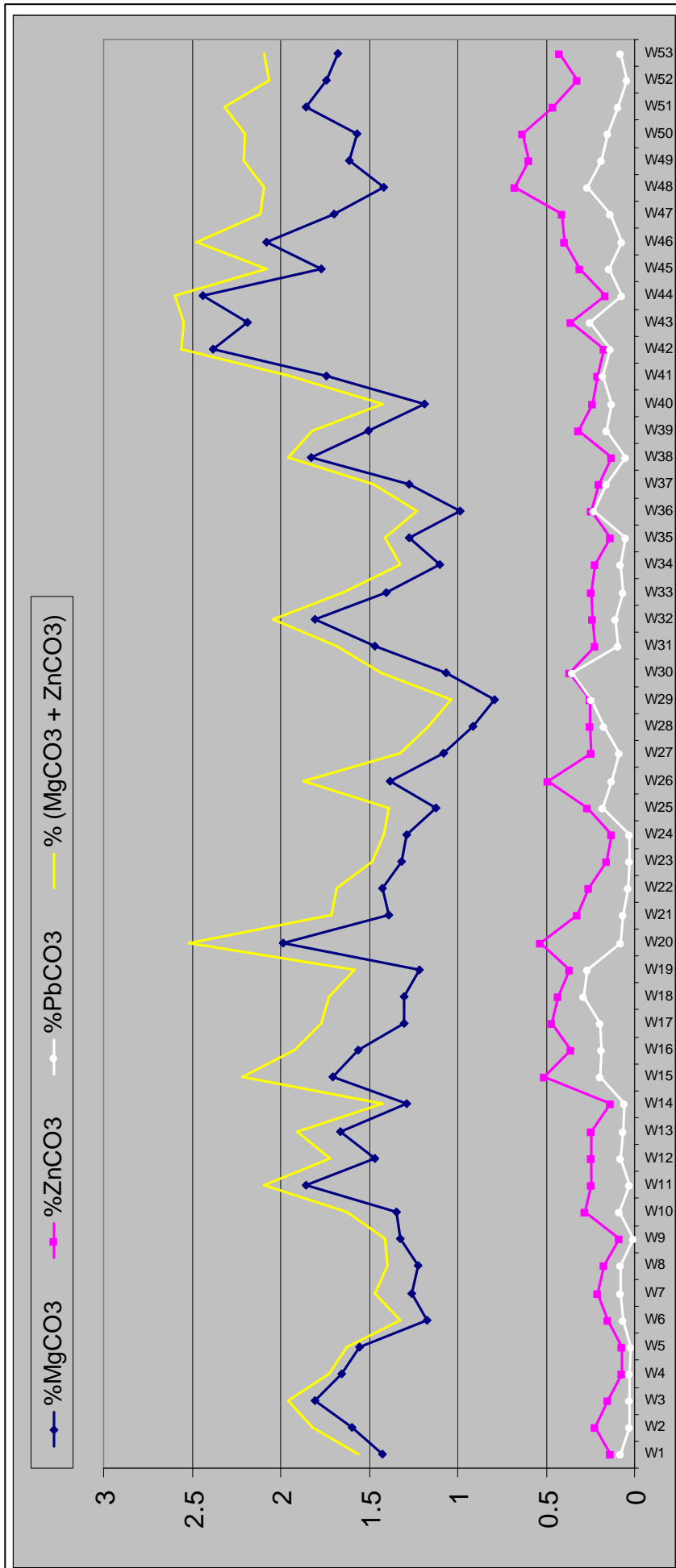


Fig. 4-35. Percentuali molari di Mg, Zn e Pb lungo la traversa W.



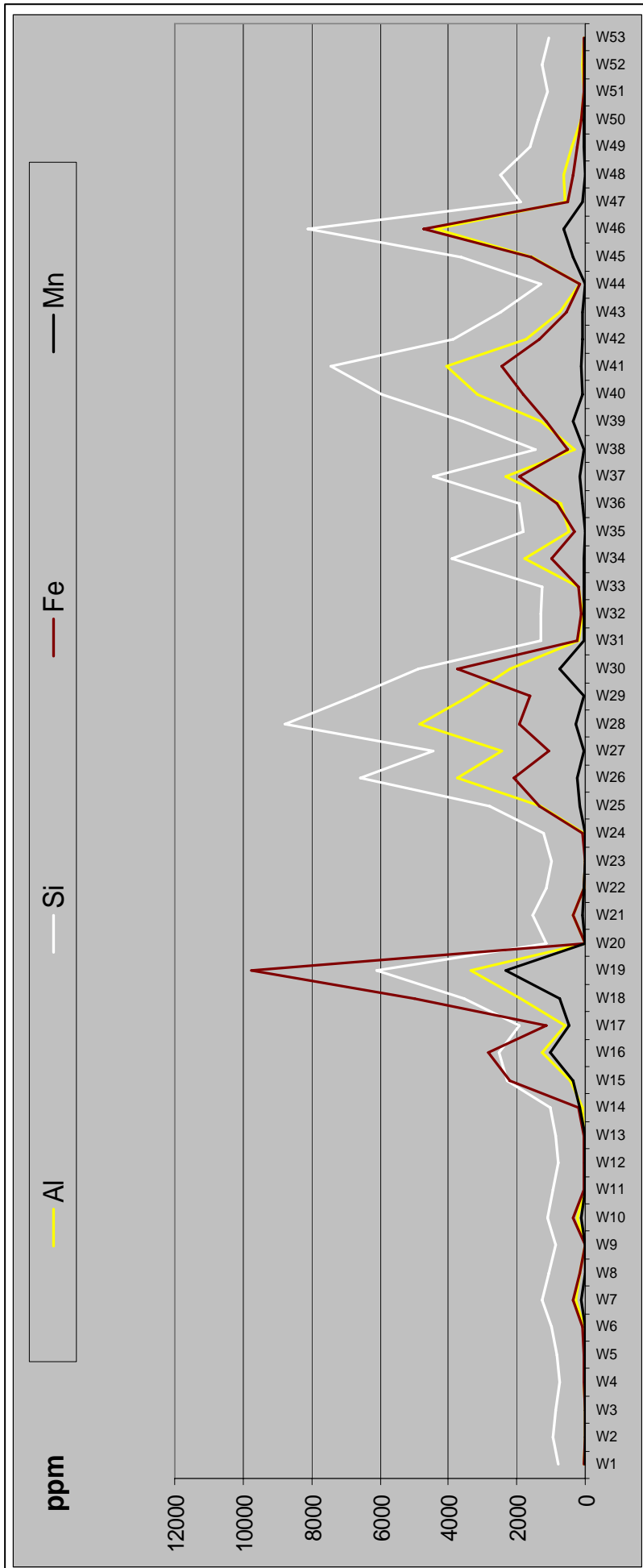


Fig. 4-36. Concentrazione in ppm di alcuni elementi della frazione detritica lungo la traversa W.

In fig. 4-36 sono riportati i risultati espressi in ppm per le concentrazioni di Si, Al, Fe e Mn. Si nota che gli elementi in questione risultano covarianti lungo l'intera traversa e presentano dei picchi nei medesimi punti (W7, W10, W16, W19, W26, W28, W34, W37, W41, W46). Ancora una volta quindi le analisi permettono di identificare una fase detritica responsabile della colorazione della calcite e della stratificazione esibita. C'è una perfetta corrispondenza tra i segmenti della traversa aventi colore marrone e la presenza di impurità contenenti Fe e Mn. Gli intervalli più "puliti" sono infatti, anche visivamente, i seguenti: W1-W6; W11-W14; W20-W24; W31-W32; W38; W44; W50-W53. Gli intervalli più ricchi di impurità risultano invece i seguenti: W7-W10; W15-W19; W25-W30; W34-W37; W39-W43; W45-W49. La diversa natura della frazione detritica sembra risaltare osservando le analisi relative ai due soli punti in cui Fe e Mn sono anticorrelati rispetto a Si ed Al. Si tratta dei due punti affiancati W29 e W30, che risultano anche quelli a maggiore differenza cromatica negli intervalli contenenti impurità. Il detrito in corrispondenza del punto W29 è infatti più chiaro di quello nel punto W30. Visto che dal punto W29 al punto W30 si registra una diminuzione di Si ed Al ma un incremento di Fe e Mn, ciò suggerisce che il colore sia tanto più scuro quanto maggiore è la percentuale di Fe e Mn nella frazione detritica rispetto a Si e Al.

#### **4.3.9 Discussione dei risultati**

Le indagini dei campioni provenienti da grotte a rocce incassanti dolomitiche ma non interessate da giacimenti minerari a solfuri, come le Grotte "Is Zuddas" e "Lo Spaghetto" (campioni IZ16, IZ52 ed SP9), avvalorano la possibilità che la genesi di aragonite sia ascrivibile in tali cavità ad un effetto inibitore del Mg sulla formazione della calcite. In tutti i campioni studiati, infatti, le concentrazioni in Mg aumentano nella calcite in direzione dell'aragonite, suggerendo un incremento temporale del rapporto Mg/Ca nelle rispettive soluzioni acquose lungo la stessa direzione (figg. 4-15a, 4-16a, 4-17a, 4-19a, 4-22a, 4-23a, 4-24a). Inoltre, negli strati di calcite a maggiore spessore, che risultano interposti a due strati di aragonite, sono evidenti tendenze alla diminuzione in Mg dalla zona basale della calcite verso la zona centrale, dove viene raggiunto un minimo (figg. 4-15a, 4-17a, 4-22a, 4-23a, 4-24a). Ciò indica una diminuzione del rapporto Mg/Ca nelle corrispondenti acque, al passaggio dall'aragonite alla calcite.

Le continue alternanze calcite-aragonite osservate negli speleotemi appaiono quindi come il risultato di un'oscillazione del rapporto Mg/Ca nelle acque di alimentazione. I dati indicano che la calcite prevale sull'aragonite per percentuali molari di MgCO<sub>3</sub> non eccedenti un valore che si colloca intorno al 5-6%. Riferendosi alla fig. 4-13 si nota che tale percentuale dovrebbe

corrispondere ad un valore del rapporto Mg/Ca in soluzione circa pari a 2. Tale dato è in accordo con gli esperimenti di laboratorio (Filipov, 1990; Fischbeck & Muller, 1971).

L'effetto di inibizione della calcite ad opera del Mg, per quanto risulti verificato in diversi casi, non può tuttavia spiegare la comparsa di aragonite in tutte le cavità oggetto di questo studio. In un campione della cavità di Sa Duchessa ad esempio, dove la roccia incassante è un calcare, la presenza del Mg non sembra avere alcuna influenza nella comparsa di aragonite. Il Mg è qui rinvenuto in concentrazioni molari sempre inferiori allo 0.8% della somma dei principali cationi (Ca+Mg+Zn+Pb) (fig. 4-31a). In questo campione, l'inibizione sembra dovuta invece alla presenza di Zn, come suggerito dai *trend* d'incremento in Zn osservati lungo la calcite in direzione dell'aragonite (fig. 4-31a e 4-32a). Anche nella Crovassa Azzurra di S. Giovanni Miniera (campione SGV9) lo Zn sembra coinvolto in questo processo. In questo caso le concentrazioni in Mg sono più elevate rispetto al campione SD6 ma inferiori rispetto ai campioni di Is Zuddas e non sembrano sufficienti a giustificare la comparsa di aragonite. Anche in tal caso nel tratto superiore dello strato calcitico è stato possibile evidenziare un brusco incremento della concentrazione in Zn (figg. 4-27a e 4-27b). All'estremità superiore del *trend* viene raggiunto il valore più elevato in ZnCO<sub>3</sub>, mai registrato nelle calciti analizzate in questo studio, il quale ammonta al 3%. Nonostante l'incremento dello Zn fino al 3% nell'ultimo punto dello strato di calcite, la concentrazione del Mg in quel punto è ancora superiore a quella dello Zn, almeno in termini di moli, essendo pari al 3.5%. Tuttavia, il prolungamento verso l'aragonite dei trend dei due elementi relativi agli ultimi 4 punti dello strato calcitico, forniscono concentrazione in Zn superiore sia in ppm che in moli rispetto alla concentrazione in Mg. In ogni caso, considerato che a parità di concentrazione l'effetto inibitore dello Zn potrebbe risultare maggiore rispetto a quello del Mg sembra più utile osservare i trend di variazione di ogni singolo elemento.

A giudicare dai dati ottenuti sui campioni SGV9 e SD6, le percentuali di ZnCO<sub>3</sub> nella calcite che sarebbero necessarie a favorire la comparsa di aragonite sembrano quindi collocarsi intorno al 3%, contro il 5% del Mg. Di conseguenza, si può dire che a parità di altre condizioni, lo Zn avrebbe un effetto di inibizione ancora maggiore rispetto a quello del Mg. Questa osservazione trova riscontro negli esperimenti di Mayer (1984) che attribuisce allo Zn un effetto di inibizione della calcite superiore al Mg ed inferiore solo al Fe fra i possibili cationi inibitori. Egli dimostrò inoltre che per ciascuno ione l'effetto di inibizione aumenta con la concentrazione in soluzione dello ione considerato. Ne consegue che ioni presenti come elementi in tracce non dovrebbero avere nessuna influenza. In effetti, in questi campioni non sembra esserci nessuna relazione tra la concentrazione di elementi in tracce, quali ad

esempio Sr o Ba, e la comparsa di aragonite negli speleotemi studiati. Il  $Mg^{2+}$  rappresenta verosimilmente la causa principale della formazione di aragonite ma probabilmente ciò è una conseguenza della sua maggiore abbondanza nelle cavità carsiche, dato che esso viene spesso rinvenuto quale elemento minore (e non in tracce). In particolari contesti geologici tuttavia, altri ioni, come lo Zn nel caso delle grotte di miniera del Sulcis-Iglesiente, sembrano svolgere un ruolo importante in tal senso. L'anomala abbondanza di aragonite nelle cavità della Sardegna Sud-Occidentale, rispetto ad altre zone carsiche d'Italia, può quindi essere spiegata da un lato con la diffusione di rocce incassanti dolomitiche (dolomie o calcari dolomitici) e dall'altro con la presenza di mineralizzazioni a solfuri di Zn. Naturalmente non si escludono altre cause.

Le analisi realizzate lungo un campione di sola calcite (BAR1) rinvenuto in una grotta di miniera a Barega, pur avendo rivelato la presenza, fra gli elementi minori, sia di Mg che di Zn, mostrano concentrazioni dei due elementi che si mantengono ben al di sotto delle concentrazioni misurate nelle calciti alternate ad aragonite (fig. 4-35).

Più in generale, prendendo in considerazione la fig. 4-3 si nota che le concentrazioni di Zn nella calcite non superano mai la soglia del 3%. Sembra quindi che alle temperature di grotta più di una certa quantità di Zn non riesca ad entrare nella calcite. D'altro canto osservando la fig. 4-5, si nota che nell'aragonite delle grotte di miniera, lo Zn si mantiene stabilmente elevato, il che suggerisce concentrazioni sempre elevate in  $Zn^{2+}$  nelle acque da cui precipita aragonite. Risalta in particolare la differenza con il Pb che contrariamente allo Zn può in alcuni casi essere alquanto concentrato ma in altri è rinvenuto solo in tracce. L'unica zona di fig. 4-5 in cui lo Zn è presente come elemento in tracce (non come elemento minore) è la parte sinistra, relativa a grotte in rocce prive di mineralizzazioni a solfuri (ad esempio Is Zuddas). Il passaggio alle aragoniti di questa zona tuttavia evidenzia, oltre che una riduzione in Zn, anche un incremento in Mg, a suggerire il fatto che quando viene meno l'effetto inibitore dello Zn la comparsa di aragonite è favorita dalla presenza di elevati rapporti Mg/Ca in soluzione acquosa.

Nella grotta di Is Zuddas l'analisi di speleotemi più particolari, quali i coni subacquei di calcite, ha permesso di mettere in evidenza un probabile effetto inibitore del Mg sulla calcite e conseguente comparsa di aragonite a più grande scala. In fig. 4-3, è possibile confrontare le concentrazioni in Mg dei due subcampioni IZ31I ed IZ31E relativi rispettivamente alla parte interna ed esterna del cono. Si nota chiaramente che la parte esterna è più ricca in Mg rispetto a quella interna. Ne consegue che la calcite flottante (*rafts* di calcite) precipitata in superficie in due diversi periodi era più ricca in Mg nel secondo periodo. Questo potrebbe essere dovuto

ad una progressiva diminuzione dei rifornimenti idrici, che portava l'acqua a stagnare nella pozza per tempi sempre più lunghi e ad incrementare progressivamente il suo rapporto Mg/Ca. Attualmente infatti la pozza è asciutta e sul fondo sono presenti *rafts* di aragonite, che costituiscono il deposito di CaCO<sub>3</sub> avvenuto in un terzo ed ultimo stadio. Anche nel caso di una pozza quindi, il progressivo incremento del rapporto Mg/Ca nelle soluzioni, legato ad un'evoluzione verso minori rifornimenti d'acqua (culminata con la cessazione dell'alimentazione ed il prosciugamento della pozza) sembra aver condotto alla formazione di aragonite. Lo stesso fenomeno come abbiamo visto si verifica a scala minore e con modalità diverse anche in un film d'acqua che ricopre speleotemi come le colate, le stalagmiti o le stalattiti. Tale affermazione è supportata dal confronto dei dati delle analisi chimiche sui solidi con quelli ricavati dallo studio delle acque di Is Zuddas e Su Benatzu illustrati nel Cap 2. Ammesso infatti il ruolo inibitore del Mg, sembrerebbe che i depositi di aragonite abbiano luogo in periodi caratterizzati da portate d'acqua minori, dato che in queste condizioni i rapporti Mg/Ca risultano maggiori. Questo potrebbe dipendere dal fatto che quando la disponibilità d'acqua d'infiltrazione è minore, l'acqua alimentante si muove sugli speleotemi più lentamente, stazionando su questi per un tempo più lungo. Ne consegue che in un periodo più arido lo stesso punto di uno speleotema verrà raggiunto da una soluzione acquosa più evoluta, la quale ha subito maggiore degassamento, maggiore evaporazione ed è stata sottoposta ad una maggiore "*prior precipitation*". Tale acqua avrà quindi anche un maggiore carattere residuale ed un maggiore rapporto Mg/Ca. Essendo il coefficiente di ripartizione del Mg < 1, il Mg tende infatti ad accumularsi nelle soluzioni residuali. Un'evoluzione in senso arido del clima può indurre quindi un incremento in Mg nella calcite, lungo l'asse di una stalagmite, fino alla precipitazione di aragonite. Passaggi di fase dall'aragonite alla calcite e riduzioni della concentrazione in Mg nella calcite indicherebbero al contrario un'evoluzione climatica verso condizioni più umide. Questo dato è in accordo con gli studi di Gonzales e Lohmann, (1988) sulle Carlsbad Cave (USA).

Un importante indizio del fatto che la calcite ha origine da soluzioni acquose a maggiore portata, è dato anche dalle variazioni in P. Osservando l'andamento delle concentrazioni di tale elemento lungo le traverse di tutti i campioni, emerge in modo evidente un'anti-correlazione tra P e Mg nella calcite ed una covarianza fra i due elementi in corrispondenza delle transizioni di fase. Huang et al. (2001) hanno mostrato che il P negli speleotemi è principalmente presente come ione fosfato e che la sua concentrazione aumenta sistematicamente in corrispondenza dei periodi più umidi. Il P, secondo questi autori, può quindi essere considerato un marcatore delle variazioni di portata dell'acqua che alimenta uno

speleotema. Sulla base di questa conclusione si ricava inoltre una conferma del fatto che il rapporto Mg/Ca in soluzione aumenta a seguito di riduzioni in portata. Ciò in considerazione del fatto che tutti i campioni di calcite studiati evidenziano incrementi in P in corrispondenza di decrementi in Mg e viceversa (fig. 4-15b, 4-16b, 4-17b, 4-19b, 4-22b, 4-23b, 4-24b, 4-26b, 31b, 32b). Nei campioni di Is Zuddas e della limitrofa cavità “Lo Spaghetto” sono alquanto evidenti negli strati di calcite sia decrementi in P verso gli strati di aragonite, sia incrementi in P dalla base (“in uscita” dalla sottostante aragonite) verso la zona centrale degli strati di calcite, dove è presente un massimo (fig. 4-15b, 4-17b, 4-22b, 4-23b, 4-24b).

Inoltre, se come suggerito da Huang et al. (2001), l’incremento del P indicasse un incremento della portata, allora sulla base di quanto detto finora, sarebbe logico attendersi oltre ad un’anti-correlazione tra P e Mg nella calcite anche una covarianza dei due elementi in corrispondenza dei passaggi di fase, come effettivamente risulta dai dati. Infatti, una diminuzione di portata favorirebbe l’incremento del Mg ed una riduzione del P nella soluzione acquosa. Tali variazioni nelle acque si rifletterebbero quindi nella composizione della calcite, fin tanto che questa fase precipita. Quando però la riduzione della portata favorisce l’incremento del rapporto Mg/Ca oltre un certo valore e comincia a formarsi aragonite, il Mg subisce un’inversione di tendenza nel solido, mentre il P continua a diminuire. La brusca diminuzione in Mg naturalmente è dovuta in questo caso alla difficoltà di tale elemento ad essere incorporato nell’aragonite e non alla sua riduzione in soluzione. La diminuzione del P al passaggio calcite-aragonite può essere invece interpretata come il proseguimento del *trend* osservato nella calcite, ad indicare un’ulteriore riduzione di portata che accompagna il cambio di fase. Le variazioni in P sembrano quindi maggiormente legate alle caratteristiche delle soluzioni acquose ed in particolare alla portata dell’acqua, piuttosto che al tipo di minerale in formazione (a tal proposito è particolarmente indicativa la fig. 4-19b, dove la fase per ciascun punto analisi è indicata dalle lettere in alto).

Il fatto che l’aragonite si presenti comunemente di colore bianco e priva di impurità può riflettere il fatto che le condizioni idrodinamiche sotto le quali essa ha origine non sono sufficienti a favorire il trasporto della frazione detritica verso lo speleotema. Il trasporto della frazione detritica infatti è favorito da portate maggiori, nelle condizioni in cui è anche più probabile la formazione di calcite. Questo fatto può spiegare perché, contrariamente all’aragonite, la calcite esibisca molto spesso colori marroni. Anche questa ipotesi viene confermata osservando l’andamento della concentrazione in P, ammesso che tale elemento possa essere considerato un marcatore di portata. Dalle analisi chimiche degli strati di calcite

che includono piccole quantità di fasi detritiche, si ricava infatti che i picchi del P sono localizzati in corrispondenza dei punti contenenti maggiori impurità (fig. 4-21).

Se nelle grotte “Is Zuddas” e “Lo Spaghetto” il passaggio da uno strato di calcite ad uno di aragonite sembra rappresentare un’evoluzione ambientale verso condizioni meno umide, l’interpretazione ambientale dei passaggi calcite-aragonite nelle grotte di miniera appare invece meno scontata. Innanzi tutto bisogna notare che nei due campioni di colata SGV9 e SD6, provenienti da grotte di miniera, il P nella calcite è anticorrelato con il Mg, ma risulta covariante con Pb, Cd e Zn (fig. 4-26b, 4-27b e 4-31b). La covarianza tra P e metalli derivanti dall’ossidazione dei solfuri (Pb, Cd e Zn) suggerisce quindi che l’ossidazione dei solfuri e la dissoluzione dei loro prodotti di alterazione dovrebbe risultare più efficace nei periodi umidi, con un conseguente incremento dei metalli nelle acque a maggiore portata. Cidu & Frau (2009) in uno studio delle acque superficiali della Sardegna hanno mostrato che la concentrazione di metalli, fra i quali Pb, Zn e Cd, tende ad aumentare in condizioni di maggiore portata. Questo potrebbe quindi applicarsi anche ad un sistema carsico. Ciò premesso, l’andamento degli elementi al passaggio calcite-aragonite dei due campioni SGV9 ed SD6 suggerisce in entrambi i casi un’evoluzione verso condizioni più umide (fig. 4-26b, 4-27b e 4-31b). Nella parte superiore di ciascuno degli strati di calcite si osserva infatti un trend di aumento in Zn e Cd, i quali risultano a loro volta chiaramente covarianti con il P ed anticorrelati con il Mg.

Considerato che il rapporto Mg/Ca dovrebbe diminuire nelle acque in seguito ad un aumento di portata, questa volta risulta difficile pensare che la genesi dell’aragonite sia riconducibile ad un effetto inibitore da parte del Mg. Queste considerazioni avvalorano, al contrario, l’ipotesi che la genesi di aragonite in questi due campioni sia addebitabile ad un effetto di inibizione della calcite da parte dello Zn. Considerato che lo Zn ha un coefficiente di ripartizione  $> 1$  nei confronti della calcite, il differente comportamento di tale elemento dovrebbe effettivamente risultare molto diverso rispetto al Mg. A differenza del rapporto Mg/Ca infatti, il rapporto Zn/Ca non dovrebbe aumentare nelle soluzioni residuali, ma semmai diminuire. L’incremento del rapporto Zn/Ca in soluzione dovrebbe segnalare in definitiva maggiori apporti direttamente dalla sorgente. È logico pensare di conseguenza che il rapporto Zn/Ca nell’acqua e l’incorporamento di Zn nella calcite debbano aumentare durante i periodi più umidi e diminuire durante quelli più aridi, contrariamente a quanto osservato per il Mg. Da notare inoltre che lo Zn, per gli stessi motivi, verrà incorporato nella calcite più rapidamente rispetto al Mg, e questo spiega anche il fatto che lungo le traverse del campione le variazioni in Zn risultano più brusche rispetto a quelle in Mg.

Passando ad osservare l'andamento degli elementi lungo lo strato di aragonite del campione SGV9, ed in particolare al passaggio dall'aragonite non plumbifera (SGV9AA1) all'aragonite plumbifera (SGV9AP), il meccanismo ipotizzato al passaggio calcite-aragonite sembrerebbe confermato (fig.4-27b). Infatti, la comparsa di aragonite plumbifera si accompagna ad un brusco incremento oltre che del Pb anche del P, ad indicare un'ulteriore evoluzione umida in grado di consentire la mobilizzazione di una notevole quantità di Pb. Il fatto che in questo stadio di crescita continui a precipitare aragonite e non si formi nuovamente calcite è in linea con quanto precedentemente detto. Le concentrazioni in Zn in soluzione sarebbero infatti ancora sufficienti ad inibire la calcite.

Tale processo è suggerito non solo dalle variazioni chimiche ma anche da variazioni mineralogiche. È il caso delle alternanze calcite-aragonite-hemimorphite (fig.3-38a&b) osservate in sezione sottile al microscopio ottico in alcuni campioni di grotte di miniera (SGV13 e SOR6). Il fatto che l'aragonite sia interposta tra calcite ed hemimorphite, suggerisce che lo Zn, aumentando in soluzione, inibisce la calcite ed a seguito di un ulteriore aumento favorisce la precipitazione di hemimorphite. Tali alternanze sembrano quindi descrivere ancora una volta la tendenza già evidenziata nel campione SGV9 sopra descritto. Il passaggio dalla calcite all'aragonite avrebbe in tal caso lo stesso significato che ha nel campione SGV9, indicando un *trend* evolutivo verso condizioni più umide. In questo caso però un'ulteriore evoluzione umida favorirebbe una più efficace e massiccia ossidazione e/o una maggiore dissoluzione dei metalli, rendendo le acque ancora più ricche in Pb e Zn ma anche più acide. Una lieve diminuzione del pH può agevolare la solubilizzazione e la mobilizzazione del Pb senza impedire la precipitazione di aragonite e quindi può formarsi aragonite plumbifera. Ma se il processo è più efficace, il pH può diminuire ulteriormente fino ad impedire la precipitazione di aragonite e favorire la comparsa di hemimorphite. Nel campione SOR6, l'aragonite (SOR6AP) che precede l'hemimorphite (SOR6H) è proprio un'aragonite plumbifera. Il passaggio da una fase all'altra potrebbe quindi indicare in tal caso un'eccessiva acidificazione delle acque a seguito di processi ossidativi più intensi anche di quelli che conducono alla formazione di aragonite ricca in Pb. Quest'ultima a sua volta avrebbe origine a seguito dell'effetto inibitore della calcite dovuto alla presenza di Zn in soluzione. Nel campione SOR6, il passaggio dal sottile strato basale di calcite al primo strato di aragonite (SOR6AB), a giudicare dall'andamento di P e Mg nella calcite (fig. 4-29), sembra indicare un'evoluzione climatica verso condizioni generalmente più aride. La comparsa di aragonite sembra dovuta in tal caso all'incremento in soluzione del rapporto Mg/Ca (effetto inibitore del Mg) con basse concentrazioni in soluzione di Zn ed altri metalli.



Il passaggio dall'aragonite bianca e povera in Pb (SOR6AB) all'aragonite plumbifera (SOR6AP) potrebbe invece rappresentare un'inversione di tendenza verso un clima umido che si accentuerebbe ulteriormente quando precipita hemimorphite. In tal caso si dovrebbe ammettere un *turn-over* tra l'effetto inibitore della calcite da parte del Mg e dello Zn nel passaggio tra l'aragonite senza Pb e quella ricca in Pb. Ulteriori indagini sono comunque necessarie per verificare queste ipotesi.

Per quanto riguarda lo Sr ed il Ba invece, negli speleotemi si riscontra una generale tendenza a variare con il Mg che riflette la tendenza di tali elementi ad aumentare la loro concentrazione nelle soluzioni acquose più evolute. Il Ba e lo Sr in effetti, al pari del Mg, hanno coefficiente di ripartizione minori di 1 nella calcite, da cui sono preferenzialmente esclusi. Tuttavia, in diversi campioni di calcite, in corrispondenza della zona più ricca in Mg (prossima all'aragonite), si riscontra una diminuzione delle concentrazioni di Sr e Ba (fig. 4-15b, 4-16b, 4-17c, 4-19b, 4-22b). Sembra improbabile che tale diminuzione derivi da una riduzione della concentrazione di tali elementi in soluzione, dato che le acque più evolute dovrebbero essere più ricche in Sr e Ba, a seguito di una minore portata e di un maggiore effetto della *prior precipitation*. La diminuzione dell'incorporamento di questi due elementi nella calcite potrebbe essere addebitabile in questi casi ad una sensibile riduzione del loro coefficiente di ripartizione. Come già detto, gli esperimenti di laboratorio hanno rilevato per lo Sr, contrariamente al Mg, una dipendenza del coefficiente di ripartizione dalla velocità di crescita (R) (Lorens, 1981; Mucci & Morse, 1983; Tesoriero & Pankow, 1996; Huang & Fairchild, 2001). In particolare si nota che al diminuire della velocità di crescita diminuisce anche il coefficiente di ripartizione e lo Sr tende ad entrare con più difficoltà nella calcite. Ricordiamo che uno degli effetti a cui sembrano andare incontro le acque più evolute (Cap. 2) è la diminuzione dell'indice di saturazione, che risulta direttamente connesso alla velocità di crescita. Ammesso che il Ba abbia un comportamento analogo a quello dello Sr, la riduzione dell'incorporamento di Sr e Ba potrebbe quindi essere legata alla riduzione del grado di sovrasaturazione delle soluzioni acquose man mano che queste accentuano il loro carattere residuale. La riduzione del grado di sovrasaturazione naturalmente, in questo caso, non può spingersi fino alla condizione in cui la velocità di crescita si riduce al punto da non poter essere studiata sperimentalmente. Infatti, solo a quel punto, forse, come indica l'osservazione dei sistemi naturali, la riduzione di R può favorire anche diminuzioni del coefficiente di ripartizione del Mg. Lo dimostra il fatto che l'indice di saturazione si mantiene abbastanza elevato da indurre poi la precipitazione di aragonite. Il Mg quindi, a differenza di Sr e Ba, non sembra influenzato dalla riduzione della velocità di crescita e continua ad aumentare man

mano che il rapporto Mg/Ca aumenta in soluzione. Da notare che l'anti-correlazione tra Mg e Sr-Ba nell'ultimo tratto delle traverse sulla calcite sottostante all'aragonite non è presente nelle grotte di miniera. Questo è un'ulteriore indizio del fatto che al passaggio calcite-aragonite nelle grotte di miniera non si ha una riduzione di portata ed un incremento del rapporto Mg/Ca in soluzione come a Is Zuddas, per cui anche la velocità di crescita non dovrebbe ridursi al punto da indurre l'anti-covarianza tra Mg da un lato e Sr e Ba dall'altro.

# CAPITOLO 5 - STUDIO DEGLI ISOTOPI STABILI DEL CARBONIO E DELL' OSSIGENO

## 5.1 INTRODUZIONE

Gli studi isotopici del carbonio e dell'ossigeno riguardanti speleotemi sono principalmente indirizzati all'acquisizione di dati *proxies* per le ricostruzioni paleoclimatiche (McDermott, 2004; Fairchild et al, 2006). A tale scopo vengono prevalentemente utilizzate delle stalagmiti o delle colate. Per acquisire informazioni di carattere paleoclimatico è necessario escludere, per quanto possibile, qualunque effetto sul frazionamento isotopico che sia aggiuntivo rispetto a quello indotto dalle variazioni climatiche (Dorale and Liu, 2009). Una soluzione acquosa che dopo aver impattato sull'apice di una stalagmite comincia a muoversi lungo i fianchi di questa può andare incontro a fenomeni di frazionamento locale aggiuntivi rispetto a quelli previsti in condizioni di equilibrio, addebitabili principalmente a degassamento e ad evaporazione. Per ottenere dati paleoclimatici più attendibili, le analisi vengono acquisite lungo l'asse della stalagmite (McDermott, 2004; Dreybrot, 2008). L'entità delle variazioni laterali della composizione isotopica viene misurata tramite una verifica lungo un singolo strato (*Hendy Test*), onde valutare se il deposito di carbonato di calcio avviene in condizioni di equilibrio o meno (Hendy, 1971). Queste verifiche possono registrare talvolta variazioni notevoli fra punti limitrofi e coevi, a dimostrazione che i processi di frazionamento avvengono spesso in condizioni di disequilibrio (Dorale and Liu, 2009).

Per acquisire informazioni paleoclimatiche quindi, i frazionamenti cinetici che hanno luogo sulla superficie dello speleotema o più in generale all'interno della cavità, possono essere considerati dei fenomeni di disturbo.

Tuttavia, onde meglio comprendere i meccanismi che stanno alla base delle diverse morfologie esibite dagli speleotemi, potrebbe risultare molto utile evidenziare le variazioni della composizione isotopica lungo singoli strati.

A tale scopo, eventuali processi di frazionamento che siano aggiuntivi rispetto a quelli termodinamicamente prevedibili, non costituiscono un problema ma, al contrario, un efficace strumento diagnostico. Pertanto questo studio, avendo fra i suoi principali obiettivi la comprensione della morfologia degli speleotemi, differisce da un punto di vista metodologico rispetto ad un approccio tradizionale, prevalentemente basato sulla necessità di acquisire dati *proxies* paleoclimatici.

## 5.2 RICHIAMI SUI PROCESSI DI FRAZIONAMENTO ISOTOPICO DEL CARBONIO E DELL' OSSIGENO.

L'ossigeno ha 3 isotopi stabili:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ . Fra questi il più abbondante è l'isotopo a massa minore ( $^{16}\text{O}$ ), che costituisce il 99.757% del totale. L'isotopo più pesante ( $^{18}\text{O}$ ) rappresenta solo una minima percentuale (0.205%) ma è comunque più abbondante rispetto all'  $^{17}\text{O}$  (0.038%). Il carbonio invece ha due isotopi stabili:  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ . Anche in questo caso i rapporti di abbondanza sono a vantaggio dell' isotopo più leggero ( $^{12}\text{C}$ ) che costituisce una percentuale del 98.93%, contro 1.07% del  $^{13}\text{C}$ .

Il rapporto isotopico di un certo elemento in un certo composto chimico viene indicato con R ed esprime il rapporto fra l'isotopo a massa maggiore e quello a massa minore. Nel caso dell'ossigeno e del carbonio i rapporti isotopici sono quindi rispettivamente:  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

I rapporti isotopici di un composto chimico già esprimono la composizione isotopica di quel composto. Tuttavia, di norma, si preferisce esprimere tale composizione attraverso la notazione  $\delta$ , che per l'ossigeno è indicata  $\delta^{18}\text{O}$  e per il carbonio è indicata  $\delta^{13}\text{C}$ . Precisamente risulta:

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{cam}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{std}}} - 1 \right) * 1000$$
$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{cam}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}} - 1 \right) * 1000$$

dove con  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{cam}}$  e  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{cam}}$  sono stati indicati rispettivamente i rapporti isotopici nel campione, mentre con  $(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{std}}$  e  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{std}}$  sono stati indicati i rapporti isotopici in uno standard di riferimento. Lo standard comunemente utilizzato per esprimere la composizione isotopica dell'ossigeno nell'acqua è il V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) (Gonfiantini, 1978). La composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio nei carbonati è invece generalmente riferita allo standard VPDB (*Vienna PeeDee Belemnite*) (Urey et al., 1951; Friedman et al., 1982).

La notazione  $\delta$  rappresenta quindi la differenza, espressa in millesimi, tra il rapporto isotopico nel campione e lo stesso rapporto nello standard.

Il motivo per cui il rapporto isotopico di un elemento può variare nei diversi composti chimici, o comunque differire da quello che sarebbe desumibile dai rapporti di abbondanza, si deve a fenomeni di frazionamento isotopico. Questi sono dovuti al diverso comportamento

degli isotopi di uno stesso elemento durante i vari processi chimici o fisici in cui sono coinvolti. Alla base del diverso comportamento degli isotopi c'è la diversa massa.

Il frazionamento può essere distinto in due tipologie: frazionamento in condizioni di equilibrio e frazionamento in condizioni di disequilibrio (frazionamento cinetico).

Il frazionamento in condizioni di equilibrio è dovuto al fatto che l'energia associata ai moti di traslazione, rotazione e vibrazione delle molecole (nei gas e nei liquidi) o degli atomi (nei solidi), dipende dalla massa. Dato che i sistemi tendono ad evolvere verso condizioni di minima energia, gli isotopi si distribuiranno in modo tale da ridurre al minimo l'energia di vibrazione, rotazione e traslazione. Al moto di vibrazione in particolare (che è anche l'unica modalità di movimento per gli atomi costituenti i solidi), si deve il maggiore contributo al frazionamento in condizioni di equilibrio. Possiamo paragonare la vibrazione degli atomi in una molecola biatomica a quella di un oscillatore armonico, la cui frequenza è data da:

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$$

dove k è una costante e dove:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2),$$

essendo  $m_1$  ed  $m_2$  le due masse atomiche in gioco.

Maggiore è quindi la massa di un atomo coinvolto in un legame, minore è la frequenza di vibrazione e di conseguenza minore è l'energia potenziale. Quest'ultima è infatti legata alla frequenza dalla relazione:

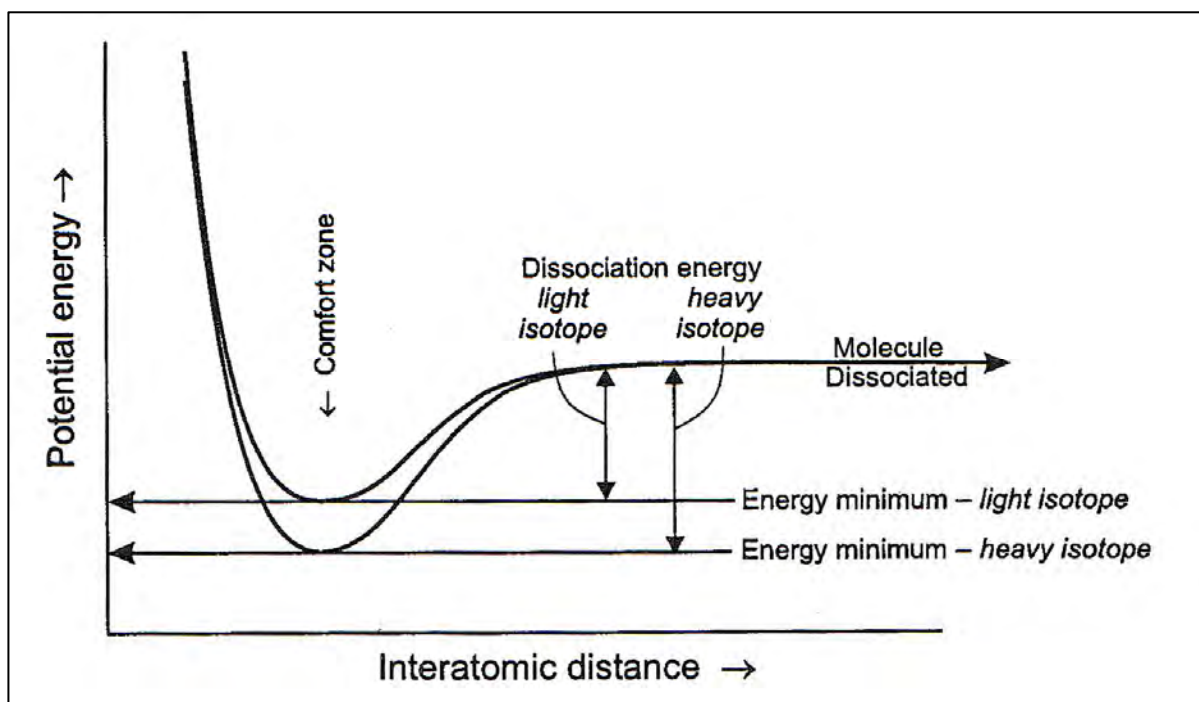
$$E = [n + (1/2)] h\nu$$

dove h è la costante di Planck ed n il numero quantico vibrazionale.

L'energia necessaria a rompere il legame (energia di dissociazione) sarà quindi maggiore se è maggiore la massa dell'atomo (fig. 5-1).

La differente forza di legame tra isotopi dello stesso elemento, determinando differenti tassi di reazione per i diversi isotopi, è quindi alla base del frazionamento.

Date due fasi in equilibrio, si nota che la fase più condensata è arricchita in isotopi pesanti rispetto all'altra (ad esempio il solido rispetto al liquido o il liquido rispetto ad un aeriforme).



**Fig. 5-1.** Relazione tra l'energia potenziale e la distanza interatomica per isotopi pesanti e leggeri di una molecola. L'energia di dissociazione differisce per i due isotopi e influenza il tasso di reazione. Il frazionamento isotopico durante una reazione chimico fisica è dovuto a tale differenza. Da Clark & Fritz (1997).

Questo è dovuto al fatto che la fase più condensata è caratterizzata da legami più forti. Ne consegue che il legame di un isotopo pesante nella fase condensata avrà una maggiore durata rispetto al legame di un isotopo pesante nell'altra fase. Statisticamente quindi, a seguito delle continue rotture e ricomposizioni dei legami e del "rimiscolamento" degli atomi, l'isotopo pesante tenderà nel tempo ad aumentare nella fase a legami più forti. Naturalmente però questo incremento ha un limite. Infatti l'arricchimento in isotopi pesanti di una fase A rispetto ad una fase B aumenta la probabilità che gli isotopi pesanti passino da A (dove il loro numero aumenta) verso B (dove il numero diminuisce). Ad un certo punto verrà quindi raggiunto un equilibrio isotopico. All'equilibrio, il rapporto fra il rapporto isotopico  $R_A$  di una fase o un composto chimico A ed il rapporto isotopico  $R_B$  di una fase o un composto chimico B si può ricavare termodinamicamente per una data reazione. Tale rapporto è detto fattore di frazionamento ed è espresso come segue:

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B.$$

A numeratore è posta la fase più ricca in isotopi pesanti in modo che  $\alpha_{A-B}$  risulti sempre  $> 1$ . È stato dimostrato, sia teoricamente, sia sperimentalmente, che il fattore di frazionamento

diminuisce all'aumentare della temperatura. Questo esprime il fatto che l'incremento della temperatura riduce le differenze tra le energie di dissociazione tra atomi pesanti e leggeri nei legami chimici. Ad ogni temperatura corrisponde un preciso fattore di frazionamento, ricavabile termodinamicamente per ogni reazione di equilibrio.

Ricordando la definizione data del  $\delta$ , fatte le dovute sostituzioni, è possibile esprimere il fattore di frazionamento in termini di  $\delta_A$ , relativo alla fase A, e di  $\delta_B$ , relativo alla fase B. Precisamente risulta:

$$\alpha_{A-B} = (\delta_A + 1000) / (\delta_B + 1000).$$

Supponiamo che la fase A sia un carbonato e la fase B una fase liquida da cui il solido è precipitato e con cui ha raggiunto l'equilibrio isotopico. Esplicitando la precedente formula rispetto a  $\delta_A$  ( $\delta^{18}\text{O}$  o  $\delta^{13}\text{C}$  nel solido) si ottiene infatti una funzione delle due variabili  $\delta_B$  ( $\delta^{18}\text{O}$  o  $\delta^{13}\text{C}$  nel liquido) e di  $\alpha_{A-B}$ , il quale dipende dalla temperatura. Sulla base di questa formula è quindi possibile risalire alla composizione isotopica dell'ossigeno nell'acqua d'origine, qualora si conoscano la temperatura di deposito e la composizione isotopica del solido. Analogamente, conoscendo la composizione isotopica ( $\delta^{18}\text{O}$ ) sia del solido che del liquido, si potrebbe ricavare la paleotemperatura. In particolare si può dire che il  $\delta^{18}\text{O}$  ed il  $\delta^{13}\text{C}$  nel solido ( $\delta^{18}\text{O}_s$  e  $\delta^{13}\text{C}_s$ ), diminuiscono all'aumentare della temperatura (perché diminuisce anche il fattore di frazionamento) mentre aumentano all'aumentare dei rispettivi  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  nell'acqua di origine ( $\delta^{18}\text{O}_w$  e  $\delta^{13}\text{C}_w$ ).

Differentemente dai frazionamenti chimico-fisici, che avvengono in condizioni di equilibrio, i così detti frazionamenti cinetici hanno luogo nelle reazioni di disequilibrio, vale a dire quando una reazione che procede in un verso non è controbilanciata da una reazione opposta. I frazionamenti cinetici sono quindi la conseguenza di processi rapidi, incompleti o unidirezionali. Frazionamenti cinetici vengono osservati, ad esempio, nei fenomeni di diffusione. In tal caso, la causa del frazionamento è da ricercarsi nel fatto che la velocità di movimento delle molecole dipende dalla loro massa. Essendo infatti l'energia cinetica data da:

$$E = (1/2) m v^2$$

risulta che a parità di energia cinetica, ovvero di temperatura, le molecole aventi massa maggiore saranno caratterizzate da una minore velocità.

Un tipico esempio di frazionamento cinetico è rappresentato da una reazione i cui prodotti vengono continuamente rimossi dal sistema senza che possa instaurarsi una reazione opposta. È il caso dell'acqua che evapora di continuo in quanto l'aria sovrastante non raggiunge la saturazione in vapore acqueo. Tale condizione di disequilibrio può verificarsi per rimozione del vapore acqueo per semplice diffusione in un vasto ambiente sovrastante o per circolazione d'aria. Il frazionamento cinetico in questo caso non è tanto indotto dal passaggio delle molecole d'acqua dalla fase liquida a quella aeriforme, quanto dal loro successivo allontanamento, che non consente l'instaurarsi di un equilibrio. Il fatto che le cavità siano generalmente ambienti molto umidi, con umidità spesso prossima al 100%, consente di legare il  $\delta^{18}\text{O}_s$  dei carbonati precipitati solamente alla temperatura e al  $\delta^{18}\text{O}_w$  dell'acqua di origine. Infatti, presumendo che non avvenga evaporazione, nessun frazionamento cinetico aggiuntivo influenza l'ossigeno oltre a quello previsto tra l'acqua ed il vapore all'equilibrio (che alla temperatura di 15°C è espresso dal fattore di frazionamento  $\alpha_{w-v} = 1.01$ ). Non è banale ricordare che il degassamento di  $\text{CO}_2$ , il quale invece si verifica comunemente negli ambienti ipogei, non influenza la composizione isotopica dell'ossigeno, a seguito della enorme sproporzione fra l'ossigeno nell'acqua e l'ossigeno nelle specie carbonatiche in soluzione. Tant'è vero che tramite l'*Hendy Test*, qualora risultasse una covarianza tra  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , ciò sarebbe un ottimo indizio del fatto che la soluzione è stata influenzata da evaporazione. (McDermott, 2004; Dorale and Liu, 2009). La presenza di una corrente d'aria dovrebbe, ad esempio, determinare un maggiore degassamento e contemporaneamente una maggiore evaporazione. Questa viene di conseguenza considerata una prova della presenza di frazionamenti cinetici e di condizioni di disequilibrio.

L'effetto di una componente cinetica del frazionamento non in tutte le reazioni incrementa la discriminazione tra le diverse masse degli isotopi di un elemento. In alcuni casi, la differenza di comportamento tra un isotopo pesante ed uno leggero, e quindi il frazionamento, potrebbero diminuire a seguito di una reazione unidirezionale e molto veloce. Ad esempio, data una soluzione acquosa bicarbonato-calcica in equilibrio con  $\text{CaCO}_3$ , la differenza tra il  $\delta^{13}\text{C}_s$  del solido ed il  $\delta^{13}\text{C}_w$  della soluzione risulta pari allo 0.9‰. In condizioni di equilibrio non si ha precipitazione, ovvero nessun trasferimento netto di atomi dalla soluzione al solido. Se intervenisse un disequilibrio, ad esempio per ulteriore degassamento di  $\text{CO}_2$ , si avrebbe precipitazione di carbonato di calcio. In questo caso ci sarebbe un trasferimento netto di atomi verso il solido ma, contrariamente a quanto si potrebbe pensare, questo non determina un aumento del frazionamento tra il solido e la soluzione, bensì una diminuzione (Turner, 1982). Si osserva infatti che maggiore è la velocità di precipitazione, minore è il frazionamento. La



differenza tra il  $\delta^{13}\text{Cs}$  ed il  $\delta^{13}\text{Cw}$  è quindi massima all'equilibrio e tende a 0 all'aumentare del disequilibrio. Ciò si deve al fatto che tanto più velocemente è coperta la superficie del solido, tanto minore è il tempo affinché possa avere luogo in essa il meccanismo selettivo basato sulla rottura e ricomposizione dei legami.

### **5.3 APPLICAZIONE DELLE ANALISI ISOTOPICHE ALLO STUDIO MORFOLOGICO DEGLI SPELEOTEMI**

Onde meglio definire l'utilità di uno studio degli isotopi stabili del carbonio e dell'ossigeno quale possibile strumento interpretativo della morfologia degli speleotemi riprendiamo brevemente alcuni concetti già illustrati nei precedenti capitoli.

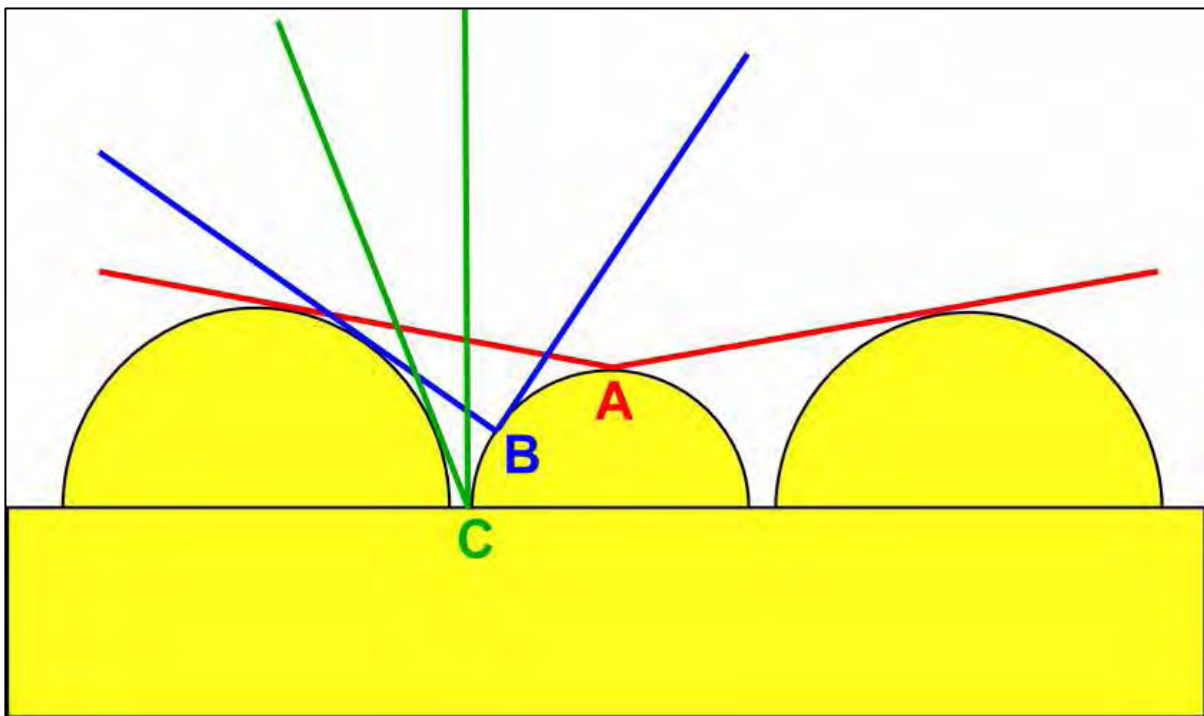
Le analisi petrografiche hanno evidenziato che gli speleotemi massivi, quali colate, stalagmiti e stalagmiti, costituiscono sequenze di uno o più aggregati massivi, mentre gli speleotemi ramificati, quali coralloidi e *frostworks*, costituiscono sequenze di uno o più aggregati ramificati. La forma ramificata degli speleotemi è quindi dovuta alla presenza di aggregati ramificati lungo la sequenza. Come abbiamo visto (Cap. 1) gli aggregati ramificati si differenziano da quelli massivi perché in essi è riconoscibile, ad un certo ordine di grandezza, una competizione indiretta (o senza contatto) tra le varie parti costituenti l'aggregato. Tali parti possono essere individui, subindividui o gruppi di individui. In ogni caso, le osservazioni macroscopiche e microscopiche sulle sezioni degli aggregati, mostrano che la competizione indiretta si risolve in una crescita più rapida nelle sporgenze del substrato, rispetto alle zone depresse. Ed è proprio la presenza o meno della crescita differente in funzione delle originarie irregolarità del substrato che favorisce la comparsa di forme ramificate piuttosto che massive. Tale differenza tra aggregato ramificato ed aggregato massivo risulta ormai alquanto evidente, tuttavia non è ancora chiara la causa che la produce. Mettere in evidenza la causa che induce la comparsa della competizione indiretta (ovvero di una crescita più rapida nelle sporgenze del substrato) in luogo di una competizione diretta (ovvero di una crescita più uniforme), significherebbe in definitiva spiegare il meccanismo genetico che differenzia gli aggregati ramificati da quelli massivi.

Stepanov (1997) riformula il principio universale di simmetria di Curie affermando che la simmetria di una causa si ritrova nell'effetto che tale causa ha prodotto. Per quanto riguarda uno speleotema quindi, secondo tale principio, la simmetria della forma esibita deriva da una causa avente la stessa simmetria. Riferendoci ad un aggregato ramificato, il fatto che nelle

convessità del substrato vengano osservati spessori maggiori rispetto alle concavità, suggerisce che la causa del deposito debba essere caratterizzata dalla stessa simmetria.

Per quanto riguarda gli aggregati ramificati, le possibili cause aventi la stessa simmetria della forma prodotta possono essere diverse. In accordo con Slyotov (1985), le analisi petrografiche evidenziano che il trasferimento di massa sembra favorito nelle zone sporgenti di un substrato rispetto alle zone depresse. Con trasferimento di massa, tuttavia, può essere inteso sia un guadagno diretto di nutriente dal mezzo aereo, sia un guadagno indiretto dovuto a perdite differenti di solvente o  $\text{CO}_2$  verso il mezzo aereo. Si possono pertanto ammettere meccanismi genetici diversi.

Nel primo caso la genesi di un aggregato ramificato sarebbe riconducibile al rifornimento della superficie dell'aggregato direttamente dal mezzo aereo sovrastante, ad esempio tramite un deposito di aerosol. Il tasso di alimentazione potrebbe manifestarsi in maniera variabile secondo una simmetria corrispondente alla simmetria morfologica del substrato, risultando maggiore nelle sporgenze rispetto alle depressioni. La ragione di un tale meccanismo è ben descritta da Perna (1989) ed è schematizzata in fig. 5-2. Sostanzialmente, le particelle che possono alimentare le protrusioni di un substrato sono numericamente maggiori nell'unità di tempo rispetto a quelle che alimentano una depressione, perché possono pervenire da un *range* angolare maggiore (assenza di zone "d'ombra").



**Fig. 5-2.** Rappresentazione della diversa esposizione dei punti del substrato ad una eventuale alimentazione aerea. I punti sulle sporgenze possono ricevere il nutriente da un maggiore intervallo angolare e risultano così favoriti nella crescita rispetto ai punti situati nelle depressioni.

Nel secondo caso invece, la genesi di un aggregato ramificato potrebbe essere rappresentata dall'evaporazione e/o dal degassamento riguardante un sottile film di soluzione acquosa, lungo il fronte di crescita (o substrato) dell'aggregato (Hill & Forti, 1997; Maltsev, 1996; Stepanov, 1997). Se le perdite di solvente o di CO<sub>2</sub> avvenissero in maniera più efficace nelle zone sporgenti rispetto alle zone depresse, in quelle zone si dovrebbe anche verificare un maggiore tasso di precipitazione nel tempo. Si ritroverebbe quindi la medesima simmetria morfologica del caso precedente. In questo caso sembra indispensabile uno stazionamento del liquido o un suo movimento molto lento. In tal modo infatti la sovrasaturazione della soluzione derivante da un certo degassamento in un certo punto del substrato si tradurrebbe in un certo tasso di deposito nel medesimo punto. Se la soluzione si muovesse rapidamente, si verrebbe invece a creare una omogeneizzazione delle caratteristiche chimico-fisiche del liquido lungo il fronte di crescita, limitando la possibilità di crescite differenziali lungo il substrato. Depone a favore di un tale meccanismo genetico l'osservazione del fatto che speleotemi generati da acque mobili per gravità siano principalmente costituiti da aggregati massivi. Gli aggregati ramificati costituiscono invece speleotemi che sembrano precipitare da sottili film capillari.

Sul fatto che la genesi dei coralloidi subaerei possa o meno derivare da deposito di aerosol, come visto nel Cap.1, esiste una controversia (Hill & Forti, 1997). Un tale meccanismo genetico per gli aggregati ramificati in ambiente subaereo è sostenuto da alcuni autori (Dublyansky & Pachenko, 1997). Altri lo negano (Maltsev, 1996) attribuendo la crescita di tali aggregati a perdite di H<sub>2</sub>O e/o CO<sub>2</sub> da un velo d'acqua capillare. In quest'ultimo caso comunque, non è ben chiaro se il processo sia controllato dal degassamento oppure dall'evaporazione, o da entrambi i fenomeni.

Da qui la necessità di fare ricorso ad analisi isotopiche. Una delle principali cause che produce variazioni nella composizione isotopica del carbonio nelle concrezioni di grotta è infatti rappresentata dal degassamento di CO<sub>2</sub>. Analogamente, la principale causa che produce variazioni nella composizione isotopica dell'ossigeno è rappresentata dall'evaporazione dell'acqua.

Come abbiamo visto, a parità di altre condizioni, maggiore è stato il degassamento, maggiore risulta l'arricchimento in <sup>13</sup>C nella soluzione acquosa e di riflesso nel carbonato che da essa precipita (Clark & Fritz, 1997). Analogamente, maggiore è stata l'evaporazione, maggiore risulta l'arricchimento in <sup>18</sup>O nell'acqua residua e di riflesso nel carbonato che da questa precipita.

Se la causa della diversa velocità di crescita nei diversi punti del substrato fosse la diversa perdita di CO<sub>2</sub> (e/o H<sub>2</sub>O) da un film d'acqua in tali punti, sulla base del principio di simmetria di Curie la composizione isotopica del carbonio (e/o dell'ossigeno) dovrebbe (dovrebbero) presentare la stessa simmetria delle variazioni in spessore. La variazione della composizione isotopica in funzione della morfologia del substrato, inoltre, dovrebbe in teoria essere osservata negli aggregati ramificati ma non in quelli massivi.

Se la causa della diversa velocità di crescita nei diversi punti del substrato fosse l'alimentazione dal mezzo aereo tramite aerosol, essa non avrebbe tra i suoi effetti un frazionamento isotopico differenziale lungo il substrato. La composizione isotopica non dovrebbe mostrare quindi la stessa simmetria dello spessore dell'aggregato, né la stessa simmetria delle variazioni morfologiche del substrato. Evidenziare corrispondenze tra le simmetrie petrografico-morfologiche e quelle della composizione isotopica può consentire di escludere meccanismi di crescita dovuti al deposito di aerosol.

Considerato che una tale procedura di indagine sulla morfologia degli speleotemi non è stata mai applicata in precedenza, uno degli scopi di questo lavoro è soprattutto quello di testare le potenzialità del metodo (come già specificato nel Cap. 2).

Il metodo consiste sostanzialmente nel realizzare delle analisi delle variazioni della composizione isotopica ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) lungo singoli strati di crescita degli aggregati.

La variazione del frazionamento isotopico lungo uno strato di crescita dovrebbe infatti sostanzialmente dipendere da variazioni locali del degassamento e/o dell'evaporazione che, a loro volta, rappresentano le principali cause della sovrasaturazione e del tasso di precipitazione.

La composizione isotopica del solido può dipendere in realtà da diversi fattori quali: la composizione isotopica dell'acqua di origine, che è funzione delle variazioni climatiche esterne; la temperatura nel luogo in cui avviene la precipitazione della fase solida; il tipo di polimorfo che ha origine (calcite o aragonite); degassamento ed evaporazione all'interno della cavità. Per quanto riguarda la composizione dell'acqua di origine tuttavia, questa può essere considerata costante per punti analisi effettuati lungo strati coevi, sulla base del fatto che due depositi formati nello stesso tempo erano presumibilmente alimentati da acque aventi stessa composizione iniziale perché influenzate dall'identico clima esterno. Anche la temperatura nel luogo di deposito può essere considerata costante per depositi coevi e molto vicini, come quelli di un singolo strato in un singolo speleotema. Questo vale in particolar modo all'interno di una grotta, dove le variazioni di temperatura risultano generalmente molto limitate sia nello spazio che nel tempo. Per ovviare al problema che deriva dal diverso frazionamento dovuto

alla diversa fase è necessario confrontare analisi isotopiche relative di volta in volta a strati monofasici, costituiti quindi o da sola aragonite o da sola calcite. Considerati costanti tutti questi fattori, rimangono quindi sostanzialmente gli effetti dovuti al degassamento e all'evaporazione. In queste condizioni è quindi effettivamente possibile attribuire le variazioni del frazionamento isotopico dell'ossigeno e del carbonio lungo singoli livelli, rispettivamente ai fenomeni di evaporazione e degassamento cui la soluzione alimentante è stata sottoposta.

In tale studio questo genere di test viene effettuato su aggregati subaerei (sia ramificati che massivi) ma anche su alcuni aggregati subacquei.

Anche in ambienti subacquei possono infatti formarsi aggregati ramificati, costituenti speleotemi conosciuti come coralloidi subacquei o *pool spar* (Hill & Forti, 1997). In questo caso, lungo gli strati di crescita, non dovrebbero esserci delle variazioni della composizione isotopica a seguito di diverse perdite di CO<sub>2</sub> o di H<sub>2</sub>O nei vari punti del substrato. Infatti l'interfaccia aria-acqua da cui si verificano il degassamento e l'evaporazione in una pozza è posizionata a notevole distanza dalla zona del deposito dello speleotema subacqueo e la forma ramificata dovrebbe essere semplicemente la conseguente di un'alimentazione dal mezzo liquido, per diffusione del nutriente.

#### **5.4 APPLICAZIONI CLIMATICO-AMBIENTALI**

In questo studio, le analisi isotopiche verranno interpretate anche da un punto di vista climatico-ambientale, con considerazioni di carattere generale. Uno studio paleoclimatico di dettaglio esulerebbe dalle finalità di questo lavoro.

In diversi campioni, le analisi sono state compiute lungo strati successivi, in sequenza. Questo allo scopo di confermare evoluzioni climatico-ambientali già suggerite dalle evoluzioni mineralogico-geochimiche descritte nei capitoli precedenti e/o verificare parallelismi tra evoluzioni ambientali e morfologiche. Questi dati, alla luce delle osservazioni morfologiche e dei risultati ottenuti nei capitoli precedenti, possono infatti contribuire a far emergere delle tendenze, indicative di quelli che possono essere i principali fattori di controllo nella genesi di diverse tipologie di speleotemi.

Nell'interpretare i dati dal punto di vista climatico-ambientale si considera che in linea generale, alle latitudini dell'area di studio, caratterizzate da climi semiaridi, un arricchimento in isotopi pesanti lungo gli strati delle stalagmiti o delle colate viene considerato un effetto di evoluzioni in senso più arido del clima (Bar-Matthews et al., 1996). Questo vale sia per il carbonio che per l'ossigeno. Per quanto riguarda il carbonio, una notevole influenza viene

svolta dalla vegetazione e dal suolo, dove la CO<sub>2</sub> prodotta dall'attività biologica e dalla decomposizione della materia organica risulta arricchita in <sup>12</sup>C rispetto all'atmosfera. Nel corso dei processi biochimici viene esercitata una marcatissima selettività isotopica dovuta essenzialmente al principio utilitaristico di impiegare minore energia per rompere legami più deboli tra gli atomi (Longinelli & Deganello, 1999). Nei climi aridi a seguito delle più scarse precipitazioni, il manto vegetale si riduce, e con esso la produzione di CO<sub>2</sub> impoverita in <sup>13</sup>C (Baldini et al., 2005). Inoltre, nei climi aridi la vegetazione è costituita da una maggiore quantità di piante del tipo C4, che hanno una minore capacità di produrre CO<sub>2</sub>, rispetto alle piante del tipo C3, caratteristiche dei climi umidi (Cerling, 1984). Ma un altro importante fattore che determina l'arricchimento in <sup>13</sup>C degli speleotemi durante i periodi meno umidi è rappresentato dal maggiore degassamento cui sono sottoposte le acque all'interno della cavità (Bar-Matthews et al., 1996). Se un'acqua, a parità di percorso, giunge più rapidamente sulla superficie di una colata o di una stalagmite, essa avrà anche avuto meno tempo di degassare e di subire un frazionamento isotopico del carbonio. Altri fattori, che possono favorire un incremento del rapporto isotopico <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C nelle acque che alimentano gli speleotemi, sono la maggiore dissoluzione delle rocce carbonatiche (Veizer et al., 1999) e la velocità d'infiltrazione (Brook et al., 2010).

Per quanto riguarda l'ossigeno, l'incremento del rapporto isotopico <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O nelle acque alimentanti è generalmente associato a climi più aridi, sostanzialmente perché in questi periodi può risultare sensibilmente maggiore l'influenza dell'evaporazione delle acque. L'evaporazione può risultare particolarmente influente, specie nelle stagioni calde e secche, già all'esterno della cavità, in superficie o nel suolo (Bar-Matthews et al., 1996; Denniston et al., 1999a). Inoltre l'evaporazione, durante le stagioni secche può risultare più importante anche all'interno della cavità, per incremento dei tempi di contatto aria-acqua durante il percorso della soluzione acquosa verso il punto di deposito.

## **5.5 PROCEDURA ANALITICA**

Per quanto riguarda le finalità genetico-morfologiche, allo scopo di realizzare analisi isotopiche coeve secondo punti allineati su di uno stesso livello, è stato necessario individuare strati evidenti, omogenei e sufficientemente spessi.

Da ciascun punto è stato successivamente effettuato il prelievo di almeno 5 mg di polvere, attraverso l'ausilio di *dental drill*. Tutte le polveri destinate alle analisi isotopiche sono state precedentemente sottoposte ad analisi XRD, onde accertarne la monofasicità.

La necessità di effettuare analisi lungo strati monofasici ed omogenei degli aggregati ramificati si è rivelata problematica per alcune tipologie di campioni. I *frostworks*, ad esempio, presentano competizione indiretta al livello dei singoli individui cristallini, per cui le varie parti da sottoporre ad indagine risultano di dimensioni troppo ridotte e di difficile campionamento per analisi isotopiche, anche a seguito della particolare delicatezza dei campioni. Le coralliti cristalline, analogamente ai *frostworks*, risultano particolarmente fragili, inoltre l'assenza di evidenze di orizzonti di impurità nei pochi campioni rinvenuti ha reso in questo caso difficoltosa e più incerta l'individuazione delle parti coeve lungo il singolo strato. Gli aggregati ramificati che si sono rivelati più idonei a questo tipo di studio sono le coralliti massive (IZ40, COR1, IZ80, IZ39). Questi aggregati, oltre ad essere più resistenti di *frostworks* e coralliti, si presentano più frequentemente stratificati, il che guida all'individuazione di porzioni coeve lungo un singolo strato di crescita. Tuttavia, per quanto riguarda le coralliti massive subaeree, un problema è rappresentato dal fatto che gli aggregati generalmente non sono abbastanza spessi da permettere il prelievo di una quantità sufficiente di polvere, anche perché si alternano a strati costituiti da una fase diversa. Inoltre alcuni strati risultano polifasici. Al momento, la verifica è stata possibile solo su due campioni di aggregati ramificati subaerei (IZ40 e COR1) nei quali tutte le condizioni necessarie allo studio si sono rivelate soddisfatte. A questi vanno aggiunti altri due aggregati ramificati che hanno però origine subacquea (IZ80, IZ39).

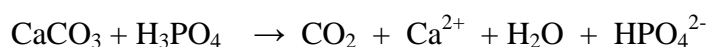
Le analisi isotopiche secondo serie di punti coevi lungo singoli strati hanno inoltre riguardato 4 aggregati che potremmo definire massivi (IZ70, IZ46, IZ52 e BTW1).

Per quanto riguarda le verifiche di carattere climatico-ambientale, il prelievo delle polveri è stato effettuato secondo allineamenti di punti perpendicolarmente agli strati di crescita. Tali analisi sequenziali su diversi strati hanno interessato coralloidi (IZ40, COR1, IZ80), *pool spar* (IZ26, IZ80), colate (SGV9, SOR6), una stalagmite (IZ16) ed una eccentrica (SP3). Analisi sequenziali riguardano anche transizioni da una tipologia all'altra rinvenute in connessione (SB12, IZ80, IZ26) e passaggi di fase calcite-aragonite (COR1, IZ40, SGV9). Altre analisi, al momento non particolareggiate, sono state comunque acquisite su coni (IZ31) ed un *frostwork* (IZ100).

La composizione isotopica di carbonio ed ossigeno viene di seguito espressa con le notazioni  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , le quali sono riferite allo standard di riferimento VPDB (*Vienna PeeDee Belemnite*).

Per la determinazione della composizione isotopica del carbonio e dell'ossigeno è stata seguita una procedura modificata da McCrea (1950). Le polveri sono state fatte reagire sotto

vuoto con acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) al 100% e ad una temperatura controllata di  $50^\circ\text{C}$ , fino a completa dissoluzione secondo la reazione sotto riportata:



La  $\text{CO}_2$  che si libera dalla reazione è stata separata dalla rimanente frazione gassosa in una linea sottovuoto con purificazione criogenica. Nel dettaglio, l'estrazione viene effettuata tramite ghiaccio secco in soluzione di etanolo ( $-78^\circ\text{C}$ ) per separare la  $\text{CO}_2$  dagli altri gas e tramite azoto liquido ( $-196^\circ\text{C}$ ) per condensarla. Successivamente la  $\text{CO}_2$  purificata così ottenuta è stata analizzata attraverso un IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*) Finnegan MAT 252.

Due standard di laboratorio sono stati preparati ed analizzati per ogni gruppo di analisi. Tali standard sono stati calibrati a NBS-19 ( $\delta^{13}\text{C} = +1.95\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -2.2\text{‰}$  rispetto al VPDB) ed NBS-18 ( $\delta^{13}\text{C} = -5.0\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O} = -23.0\text{‰}$  rispetto al VPDB). I risultati isotopici relativi ai campioni sono stati normalizzati agli standard di laboratorio usando una scala a due punti in modo tale che tutti i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  possano essere riferiti al VPDB.

L'errore 2-sigma, dovuto all'effetto combinato di estrazione ed analisi, risulta pari a  $0.04\text{‰}$  per il  $\delta^{13}\text{C}$  ed allo  $0.05\text{‰}$  per il  $\delta^{18}\text{O}$ .

Tutte le procedure sopra riportate sono state effettuate presso il laboratorio di isotopi stabili del Department of Geology della University of Georgia (USA).

## 5.6 RISULTATI E DISCUSSIONE

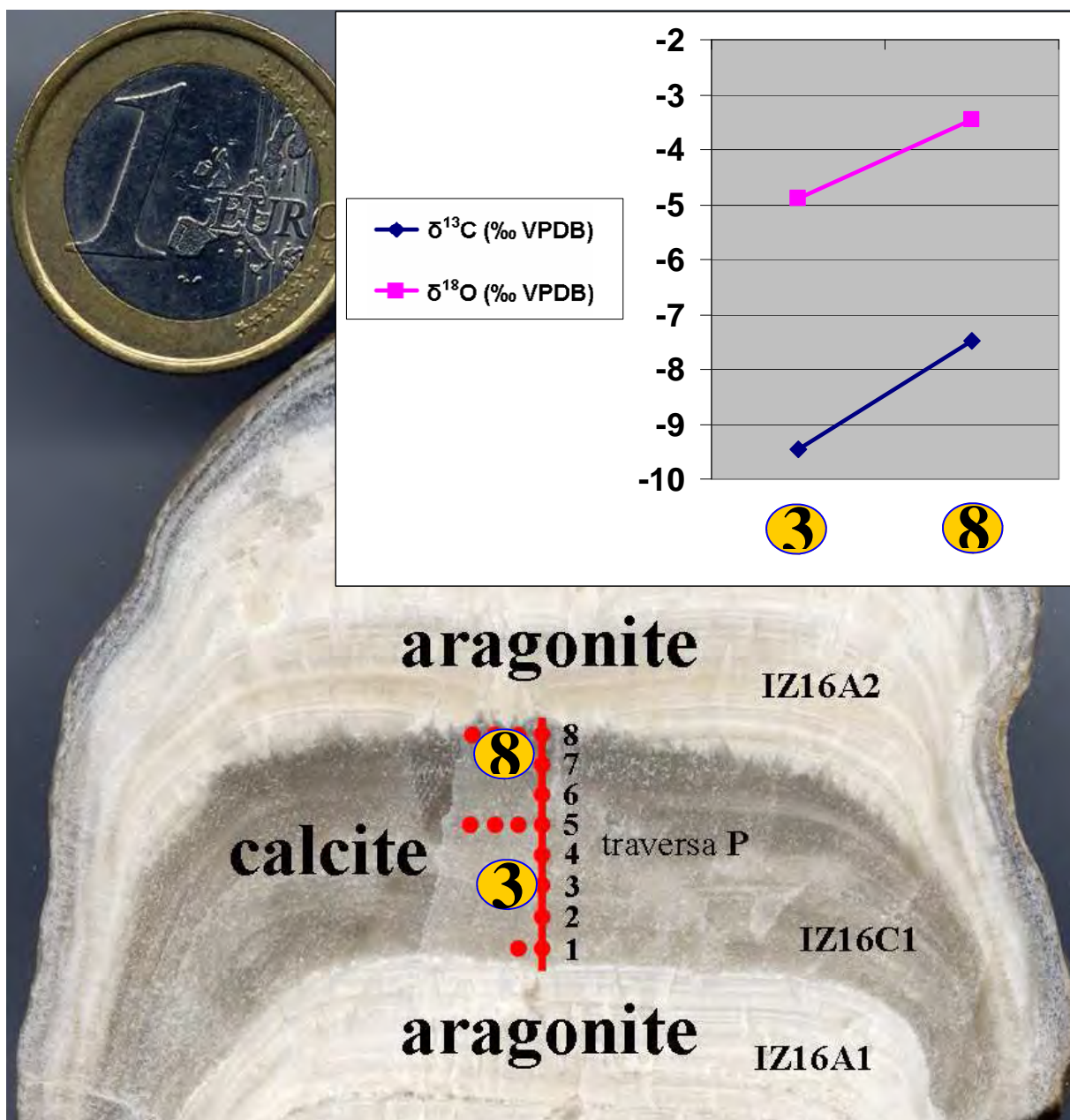
### 5.6.1 Campione IZ16

Lungo l'asse della stalagmite IZ16 (fig. 4-14) l'analisi della composizione isotopica è stata effettuata in due punti (3 ed 8) dello strato di calcite IZ16C1. Il punto 3 rappresenta il livello più ricco in P e più povero in Mg, mentre il punto 8 rappresenta il livello più ricco in Mg e più povero in P (Fig. 4-17b).

Per questo campione lo studio degli elementi minori e in tracce suggerisce un'evoluzione verso condizioni meno umide dal livello 3 al livello 8 (figg. 4-15a, 4-15b, 4-16a, 4-16b, 4-17a, 4-17b), dove il livello 3 sembra rappresentare il periodo più umido ed il livello 8 quello meno umido. Ricordiamo infatti che lungo lo strato di calcite, a partire dal punto 3, si osserva verso lo strato di aragonite una riduzione della concentrazione in P ed un incremento in Mg, fino al punto 8, che rappresenta la calcite appena sottostante l'aragonite. Questo indica che



deve esserci stata una riduzione di portata della soluzione acquosa, la quale assumeva un carattere più residuale man mano che si avvicinava il momento in cui sarebbe precipitata aragonite (Fig. 4-17b). Se tale ipotesi fosse corretta, dovrebbe essere confermata dalle analisi isotopiche lungo l'asse della stalagmite. Ricordiamo che nei climi mediterranei, incrementi del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  lungo l'asse di una stalagmite sono indicativi di un'evoluzione verso condizioni di minore apporto idrico (Bar-Matthews et al., 1996).



**Fig. 5-3.** Composizione isotopica nel livello 3 e nel livello 8 della stalagmite IZ16.

In fig. 5-3 è riportata la posizione esatta dei punti in cui sono state effettuate le analisi isotopiche ed i rispettivi valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$ . Si nota che la calcite del livello 8 risulta arricchita in isotopi pesanti rispetto alla calcite del livello 3, sia per quanto riguarda il C che per quanto riguarda l'O. La variazione è notevole, considerato che il  $\delta^{13}\text{C}$  passa da -9.45‰ a -7.49‰, mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  passa da -4.90‰ a -3.46‰.

Bisogna considerare che a parità di altre condizioni, la calcite magnesifera dovrebbe essere interessata da valori più elevati del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  rispetto alla calcite povera in Mg. Un certo incremento dei rapporti isotopici dal punto 3 al punto 8 potrebbe quindi anche dipendere da un incremento in Mg nel solido. Jimenez-Lopez et al. (2004; 2006) hanno mostrato per via sperimentale che a parità di composizione isotopica in soluzione, gli incrementi del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  nella calcite risultano rispettivamente pari a circa 0.17‰ e 0.024‰, per l'1% in più di  $\text{MgCO}_3$ . Ammettendo questo effetto e considerando che tra il livello 3 ed il livello 8 è stata determinata una differenza percentuale in  $\text{MgCO}_3$  pari al 3.1%, gli incrementi in  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  che potrebbero dipendere dal maggiore contenuto in Mg risultano rispettivamente dello 0.5‰ e 0.07‰. Essendo però molto maggiori le differenze misurate tra i due punti (1.44‰ per il  $\delta^{18}\text{O}$  e 1.96‰ per il  $\delta^{13}\text{C}$ ), si può effettivamente considerare un effetto aggiuntivo, dovuto alla variazione della composizione isotopica dell'acqua di alimentazione.

L'arricchimento in isotopi pesanti nelle acque potrebbe dipendere in questo caso da processi che avvengono all'esterno della cavità nei periodi più aridi, come la minore produzione di  $\text{CO}_2$  nel suolo (che arricchisce le acque in  $^{13}\text{C}$ ) e la maggiore evaporazione in superficie o al livello del suolo (che arricchisce le acque in  $^{18}\text{O}$ ). L'arricchimento potrebbe però anche dipendere dal più prolungato tempo di circolazione dell'acqua all'interno della cavità, a seguito di una diminuzione della portata. Acque più lente, infatti, potrebbero essere sottoposte a un più prolungato degassamento nel tempo (con conseguente arricchimento in  $^{13}\text{C}$ ) e ad una più prolungata evaporazione (con conseguente arricchimento in  $^{18}\text{O}$ ). I dati del Cap. 2 suggeriscono che l'evoluzione di un'acqua all'interno della Grotta Is Zuddas è influenzata, oltre che dal degassamento, anche dall'evaporazione e che all'aumentare del rapporto Mg/Ca (indice dell'evoluzione di un'acqua in grotta) gli effetti del degassamento e dell'evaporazione risultano maggiori. In ogni caso, quali che siano le cause dominanti (esterne o interne alla cavità), l'arricchimento delle soluzioni acquose in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  sembra la conseguenza di un'evoluzione verso condizioni di minore portata.

In conclusione, si può dire che gli incrementi del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  lungo lo strato di calcite, verso lo strato di aragonite, confermano quanto mostrato dalle variazioni degli elementi minori e in tracce, in particolare di P e Mg. Inoltre, i dati suggeriscono che la comparsa di

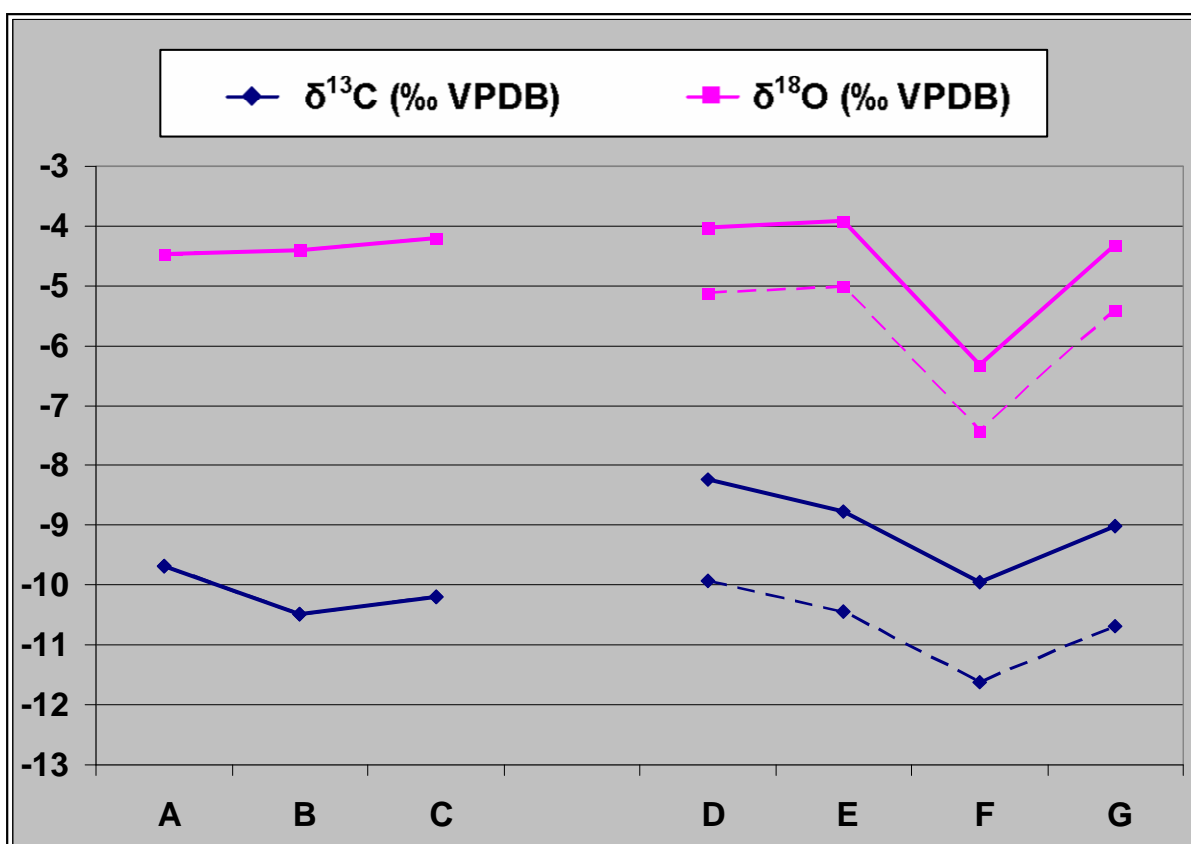
aragonite è favorita da un'evoluzione del clima verso condizioni più aride. La formazione di aragonite in questo caso si spiega infatti perfettamente con un incremento in soluzione del rapporto Mg/Ca, a sua volta indotto dalla maggiore *prior precipitation* derivante dalla riduzione della portata. Nel caso della stalagmite IZ16, a seguito di un *trend* di riduzione in portata, l'acqua si muoveva sempre più lentamente sulla corrispondente stalattite, depositando maggiormente in essa. L'acqua giungeva quindi sulla stalagmite con rapporti Mg/Ca sempre più elevati, depositandovi calcite sempre più ricca in Mg ed infine, oltre un certo rapporto Mg/Ca, aragonite.

### 5.6.2 Campione SGV9

La colata corrispondente al campione SGV9 è stata ampiamente descritta dal punto di vista mineralogico e geochimico nei capitoli precedenti. In tale campione lo studio degli isotopi stabili è stato effettuato secondo una sequenza di punti allineati perpendicolarmente agli strati di crescita, come riportato in fig. 4-25. Delle 7 analisi effettuate, tre (A, B e C) sono state acquisite nella calcite SGV9CP, due (D ed E) nel subcampione di aragonite SGV9AA1 e due (F e G) nel subcampione di aragonite plumbifera SGV9AP. Ciascun punto, rappresentativo di un'analisi isotopica, copre un'area molto più vasta rispetto allo *spot* della *Laser Ablation*, visto che le analisi isotopiche sono state realizzate prelevando 10-15 mg di polvere tramite *dental drill*. Ogni valore dei  $\delta$  ottenuti è quindi rappresentativo di un intervallo che include più punti e più livelli analizzati tramite *Laser Ablation*. In riferimento alla traversa Y (fig. 4-25) ad esempio, il primo tratto, relativo alla parte superiore dello strato di calcite (intervallo Y1-Y10), è quasi interamente rappresentato dall'analisi isotopica C (fig. 4-25).

Nella fig. 5-5 vengono riportati i risultati ottenuti per la sequenza dei 7 punti analisi. L'incremento del  $\delta^{18}\text{O}$  è costante ma molto contenuto lungo i tre punti della calcite. Anche il  $\delta^{13}\text{C}$  aumenta leggermente da B a C ma diminuisce da A a B. L'incremento del  $\delta^{13}\text{C}$  è invece molto più marcato dal punto C al punto D, in corrispondenza del passaggio dallo strato di calcite primaria allo strato di aragonite. Ricordiamo però che a parità di altre condizioni il  $\delta^{13}\text{C}$  dell'aragonite è maggiore rispetto a quello della calcite di circa 1.68‰, per valori del delta prossimi a -10‰ (Romanek et al., 1992). Anche per il  $\delta^{18}\text{O}$ , a parità di altre condizioni, ci si deve aspettare un maggiore frazionamento nell'aragonite rispetto alla calcite. Alla temperatura di 15°C tale differenza ammonta a 1.20‰ (Sommer & Rye, 1978). Volendo confrontare il frazionamento isotopico delle acque da cui i due polimorfi hanno avuto origine è necessario quindi sottrarre all'aragonite gli effetti addebitabili al diverso frazionamento dovuti al diverso tipo di minerale, assumendo che non vi siano cambiamenti di temperatura.

La linea tratteggiata del grafico di fig. 5-5 è stata ottenuta applicando la suddetta sottrazione ai punti che ricadono nell'aragonite, mentre la linea continua si riferisce ai valori reali. I punti della linea tratteggiata rappresentano le composizioni isotopiche di un'ipotetica calcite formatasi, per assurdo, nelle stesse condizioni in cui ha avuto origine l'aragonite. Da tale grafico si ricava che a seguito della correzione, la composizione isotopica media dei 4 punti nell'aragonite è caratterizzata da valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  inferiori rispetto ai tre punti della calcite. Differentemente dal campione IZ16 quindi, un'evoluzione verso condizioni meno umide non sembrerebbe trovare conferma in questo passaggio calcite-aragonite.



**Fig. 5-5.** Variazione della composizione isotopica lungo la sequenza del campione SGV9. La linea tratteggiata rappresenta la composizione isotopica di un'ipotetica calcite formatasi in luogo dell'aragonite. I valori virtuali sono stati ottenuti sottraendo ai  $\delta$  misurati nell'aragonite gli incrementi addebitabili al tipo di minerale.

Se in questo campione la genesi di aragonite fosse indotta da una diminuzione di portata, ovvero da un incremento del rapporto Mg/Ca in soluzione, sarebbe difficile spiegare un contemporaneo impoverimento in isotopi pesanti nelle acque.

Anche facendo riferimento all'andamento della linea continua di fig. 5-5 (senza correzione), si nota che il  $\delta^{13}\text{C}$  dell'aragonite in alcuni punti è molto prossimo a quello della calcite e nel

punto F è addirittura inferiore ad un punto della calcite (punto A). Lo stesso discorso vale, a maggior ragione, per il  $\delta^{18}\text{O}$ .

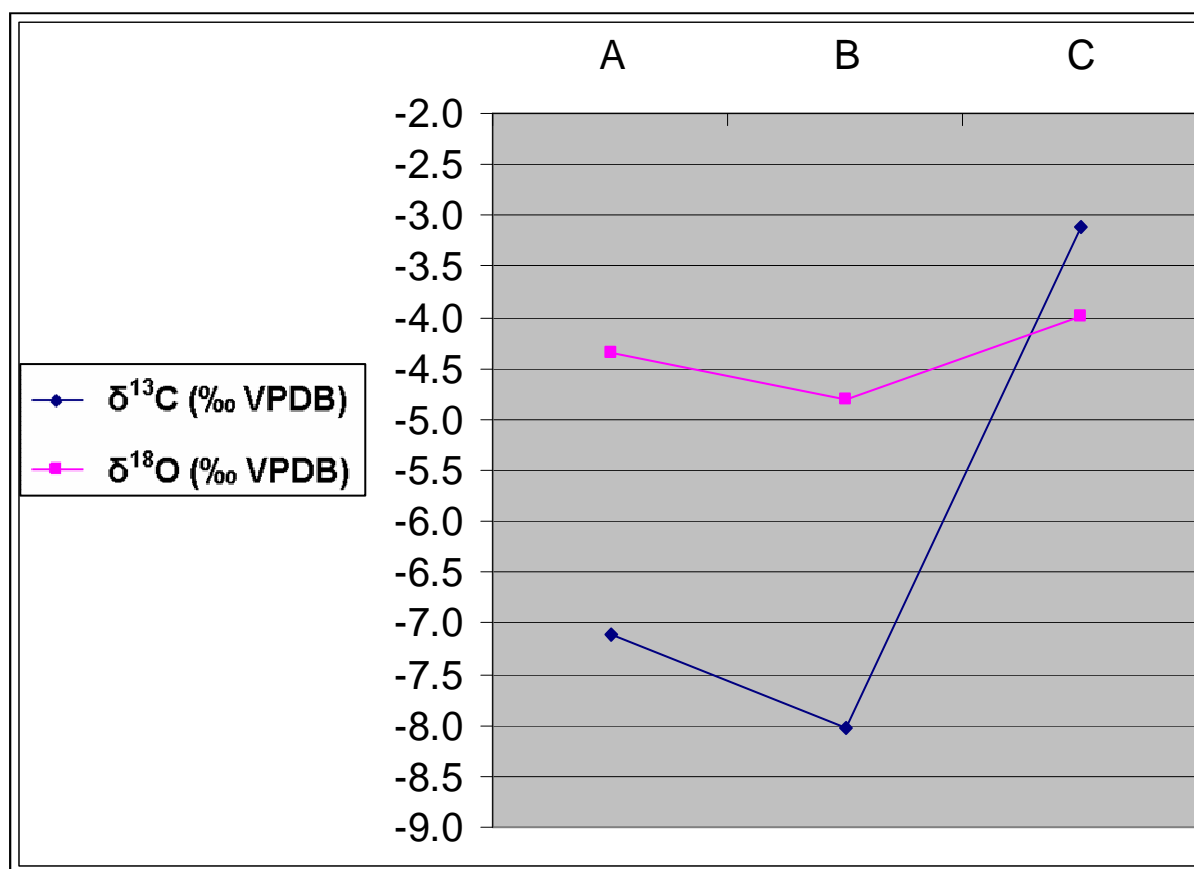
Considerato che gli incrementi del rapporto Mg/Ca sono legati a diminuzione della portata, i dati isotopici del campione SGV9 non sembrano questa volta deporre a favore di una genesi di aragonite a seguito di un effetto inibitore del Mg. È in realtà possibile che il Mg possa contribuire alla comparsa dell'aragonite nel punto D ma sembra improbabile che possa favorire la continua precipitazione dell'aragonite anche nella parte superiore del subcampione SGV9AA1 e soprattutto nel subcampione SGV9AP.

In questo campione, la comparsa di aragonite in assenza di un'evidente evoluzione ambientale verso condizioni climatiche più aride, può essere giustificata con l'effetto inibitore dello Zn, come suggerito anche dalle analisi chimiche (figg. 4-26b e 4-27b). Le concentrazioni in Zn, come mostrato nel Cap. 4, potrebbero infatti risultare elevate in soluzione, a seguito di periodi caldo umidi, in grado di favorire l'ossidazione dei solfuri e/o la lisciviazione dei prodotti di alterazione. Il sensibile impoverimento in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  nello strato di aragonite plumbifera (SGV9AP) conferma che l'incremento dei metalli, in tal caso il Pb, si accompagna ad un incremento di portata. Tale dato isotopico è in accordo con il dato di fig. 4-27b, relativo agli elementi minori e in tracce, dove il passaggio dall'aragonite (AA1) all'aragonite plumbifera (AP) è contraddistinto, oltre che da un sensibile incremento in Pb, anche da un evidente incremento in P. Nel punto F, un contributo alla diminuzione del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  potrebbe derivare dalla presenza di cristalli di cerussite, tuttavia i volumi di cerussite sono alquanto scarsi e come dimostra l'aragonite plumbifera priva di cerussite (punto G) l'impoverimento in isotopi pesanti è comunque presente rispetto ai punti D ed E. Il passaggio aragonite-aragonite plumbifera sembra quindi rappresentare un'ulteriore evoluzione umida rispetto al passaggio calcite-aragonite. Se l'aragonite AA1 avesse origine a seguito di un'evoluzione climatica in senso caldo umido e derivasse dall'effetto di inibizione della calcite da parte dello Zn, a maggior ragione questo sarebbe valido per la genesi dell'aragonite AP.

### **5.6.3 Campione SOR6**

Il campione SOR6 è mostrato in fig. 4-28, dove vengono anche indicati i tre subcampioni di aragonite e i tre rispettivi punti di prelievo per le analisi isotopiche: A, B e C. La prima analisi isotopica rappresenta uno strato di aragonite bianca (SOR6AB), la seconda rappresenta un seguente strato di aragonite verde ricca in Pb (SOR6AV) e la terza uno strato di aragonite incolore ancora successivo (SOR6AI). Come nel caso del campione SGV9, anche nel

campione SOR6 è quindi possibile osservare il passaggio da uno strato di aragonite ad uno di aragonite plumbifera.



**Fig. 5-6.** Composizione isotopica dei tre punti della sequenza del campione SOR6.

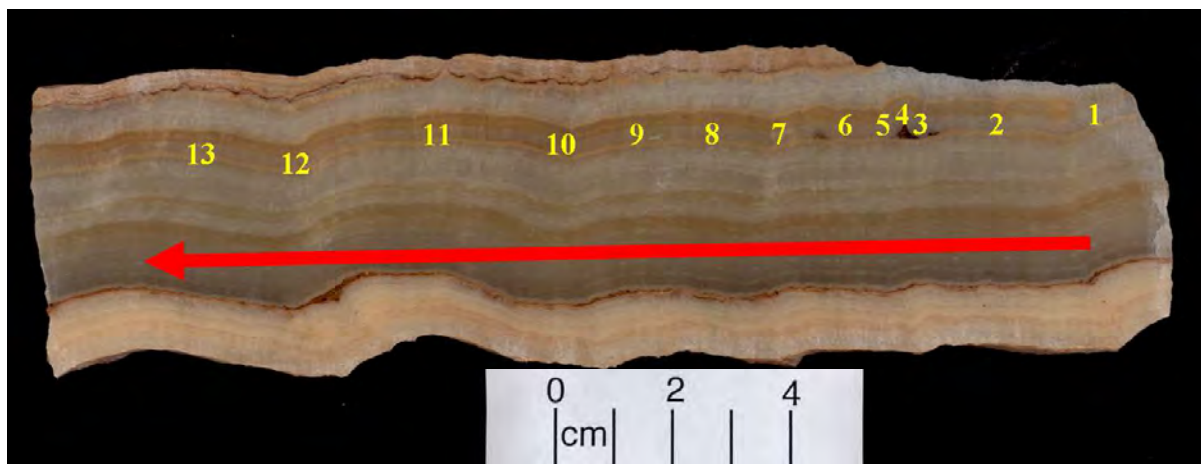
I risultati delle tre analisi isotopiche A, B e C sui tre rispettivi strati di aragonite vengono riportati in fig. 5-6. Si osserva che i valori minori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  sono stati misurati nell'aragonite più ricca in Pb (punto B). Al passaggio tra l'aragonite SOR6AB e l'aragonite SOR6AV sembrerebbe esserci stato, di conseguenza, un incremento della portata. Ancora una volta quindi, come già evidenziato nel campione SGV9, un maggiore apporto di metalli in soluzione e la precipitazione di aragonite plumbifera sembrano accompagnarsi ad un periodo più umido. È interessante notare che l'evoluzione in senso umido, anche in questo caso, non comporta la ricomparsa di calcite, che dovrebbe essere avvantaggiata da una riduzione del rapporto Mg/Ca in soluzione. Durante la precipitazione di aragonite ricca in Pb tuttavia, l'inibizione della calcite potrebbe dipendere dalla presenza di Zn in soluzione più che di Mg. Come già ipotizzato nel Cap. 4, la continua precipitazione di aragonite durante un'alternanza di periodi a diversa portata d'acqua potrebbe quindi effettivamente essere spiegata con un

*turn-over* dell'effetto inibitore di Mg e Zn; essendo l'effetto del magnesio prevalente nei periodi più aridi e quello dello Zn nei periodi umidi.

Nelle grotte di miniera, in definitiva, sembrano formarsi vari tipi di aragonite, aventi diversi significati ambientali. Da un lato aragoniti più simili a quelle che si formano a Is Zuddas, generalmente bianche o incolori, derivanti da inibizione della calcite per un contributo del solo Mg. Dall'altro lato aragoniti più ricche in metalli, generalmente colorate (verdi o azzurre), spesso plumbifere, più povere in Sr e rappresentative di eventi più umidi. Nel campione SOR6, il ritorno a condizioni aride è suggerito dal nuovo notevole incremento del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  al passaggio dal punto B al punto C. Quest'ultimo punto è stato acquisito sull'aragonite incolore SOR6AI, la quale difatti risulta nuovamente più povera in Pb, più povera in Zn e più ricca in Sr (fig. 4-5). Da notare però che tra lo strato di aragonite plumbifera e lo strato di aragonite incolore SOR6AI s'interpone un sottile strato di hemimorphite. Esso probabilmente rappresenta il culmine del periodo umido e dell'acidificazione delle acque, nonché della concentrazione in metalli derivanti dall'ossidazione dei solfuri.

#### 5.6.4 Campione IZ70

I tre casi precedenti hanno riguardato lo studio di speleotemi lungo sequenze di strati sovrapposti. Consideriamo adesso il caso di una serie di analisi isotopiche realizzate lungo un singolo orizzonte. Cominciamo dal campione IZ70 che rappresenta una colata formatasi lungo un pavimento inclinato della Grotta di Is Zuddas. Il livello scelto corrisponde ad un aggregato monofasico di calcite compreso tra due orizzonti bruni, mostrato in fig. 5-7. Tale aggregato può essere definito un aggregato massivo, in quanto non presenta variazioni in spessore in funzione del substrato.



**Fig. 5-7.** Colata IZ70. La freccia rossa indica la direzione ed il verso del presunto scorrimento dell'acqua. I numeri indicano la posizione di 13 analisi isotopiche.

La colata è stata sezionata secondo la linea di massima pendenza, corrispondente a quella che dovrebbe coincidere con la direzione del flusso dell'acqua alimentante. In fig. 5-7 la presunta direzione del movimento dell'acqua è indicata dalla freccia rossa. Nella stessa figura è possibile osservare direttamente la posizione dei 13 punti analizzati, identificati dai rispettivi numeri.

I risultati delle analisi isotopiche ottenute sono invece riportati in fig. 5-8.

Si osserva che la composizione isotopica lungo l'aggregato massivo in questione risulta poco variabile da un punto all'altro. Le variazioni del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  fra punti adiacenti risultano infatti comprese tra 0.0 e 0.3 ‰. Variazioni leggermente più ampie si misurano tra punti distanti, fino a 0.6 ‰ per il  $\delta^{13}\text{C}$  e 0.4 ‰ per il  $\delta^{18}\text{O}$ . Non emerge in questo campione un controllo sulla composizione isotopica da parte delle irregolarità del substrato. In alcuni casi i punti sulle convessità del substrato possono in verità risultare leggermente più frazionati rispetto a quelli nelle concavità, ma tale effetto è sempre molto contenuto e prossimo all'errore analitico. Ad esempio, l'analisi 4, effettuata sopra una sporgenza del substrato, mostra un incremento in  $\delta^{13}\text{C}$  pari ad appena lo 0.1 ‰ ed un incremento in  $\delta^{18}\text{O}$  pari a 0.2 ‰ rispetto ai punti limitrofi più depressi. Analogamente il punto 11, posizionato nella convessità più sporgente del campione, supera di poco (di 0.3 ‰ in  $\delta^{13}\text{C}$  e di 0.1 ‰ in  $\delta^{18}\text{O}$ ) il punto limitrofo sulla concavità alla destra e quello sulla concavità alla sinistra (di 0.1 ‰ in  $\delta^{13}\text{C}$  e di 0.01 ‰ in  $\delta^{18}\text{O}$ ). Le differenze sono alquanto contenute se si tiene conto del fatto che l'errore analitico ammonta mediamente a 0.05‰.

In questo campione emerge invece un *trend* di arricchimento in isotopi pesanti da destra verso sinistra, sia per quanto riguarda il carbonio che per quanto riguarda l'ossigeno. Considerato che anche il movimento dell'acqua avveniva prevalentemente da destra verso sinistra, l'arricchimento in  $^{13}\text{C}$  ed in  $^{18}\text{O}$  secondo la direzione del moto può essere spiegato con il degassamento e l'evaporazione. La soluzione acquosa infatti, durante il suo movimento, perde  $\text{CO}_2$  per degassamento, arricchendosi in  $^{13}\text{C}$ , e nello stesso tempo perde acqua per evaporazione, arricchendosi in  $^{18}\text{O}$ . Di riflesso quindi, la calcite precipitata successivamente dalla stessa acqua presenta valori maggiori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  rispetto a quella precipitata in precedenza.

Questo campione conferma quindi i dati del Cap 2, i quali suggeriscono che le acque di Is Zuddas, durante la loro evoluzione all'interno della cavità, sono sottoposte sia a degassamento che ad evaporazione.



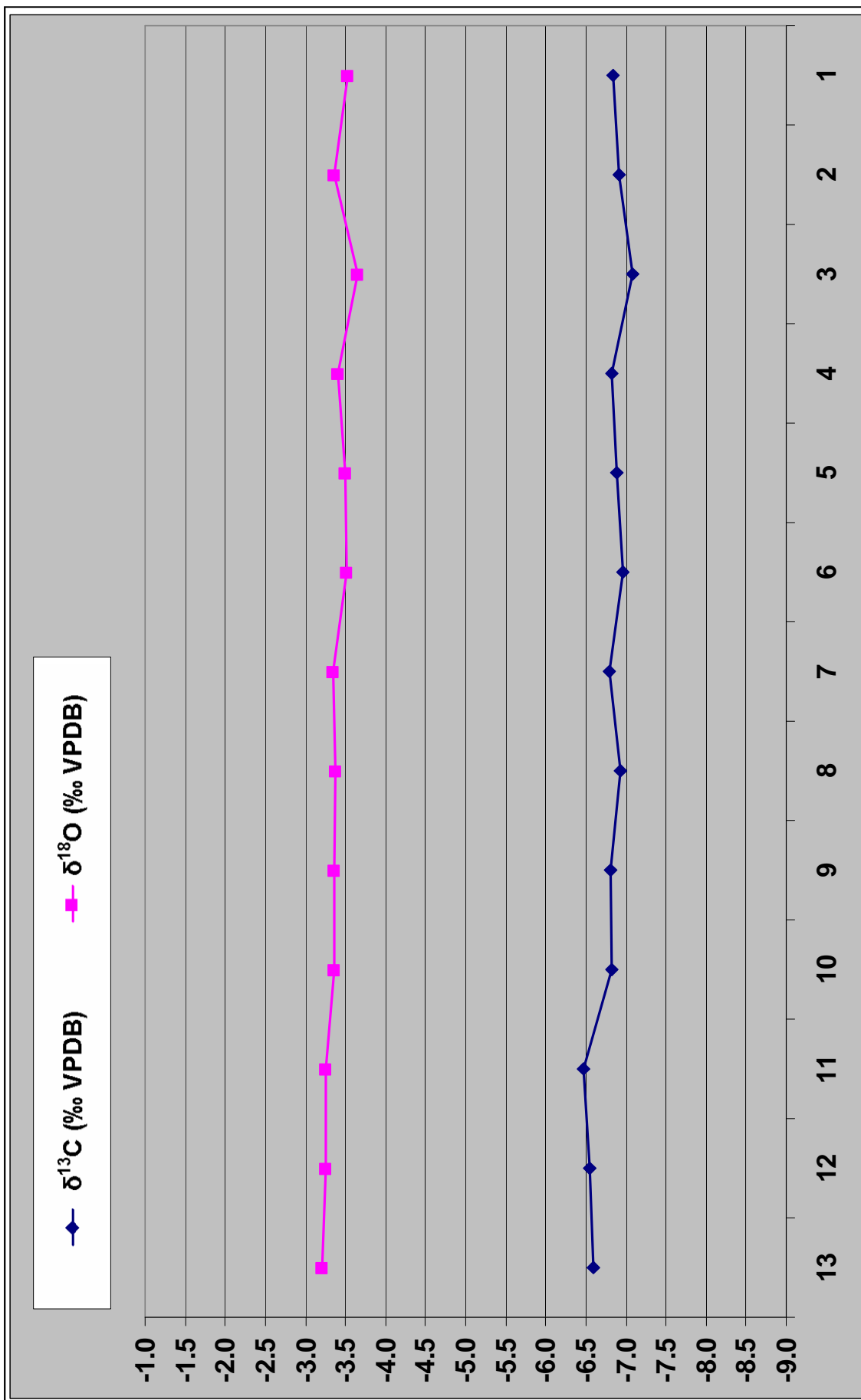
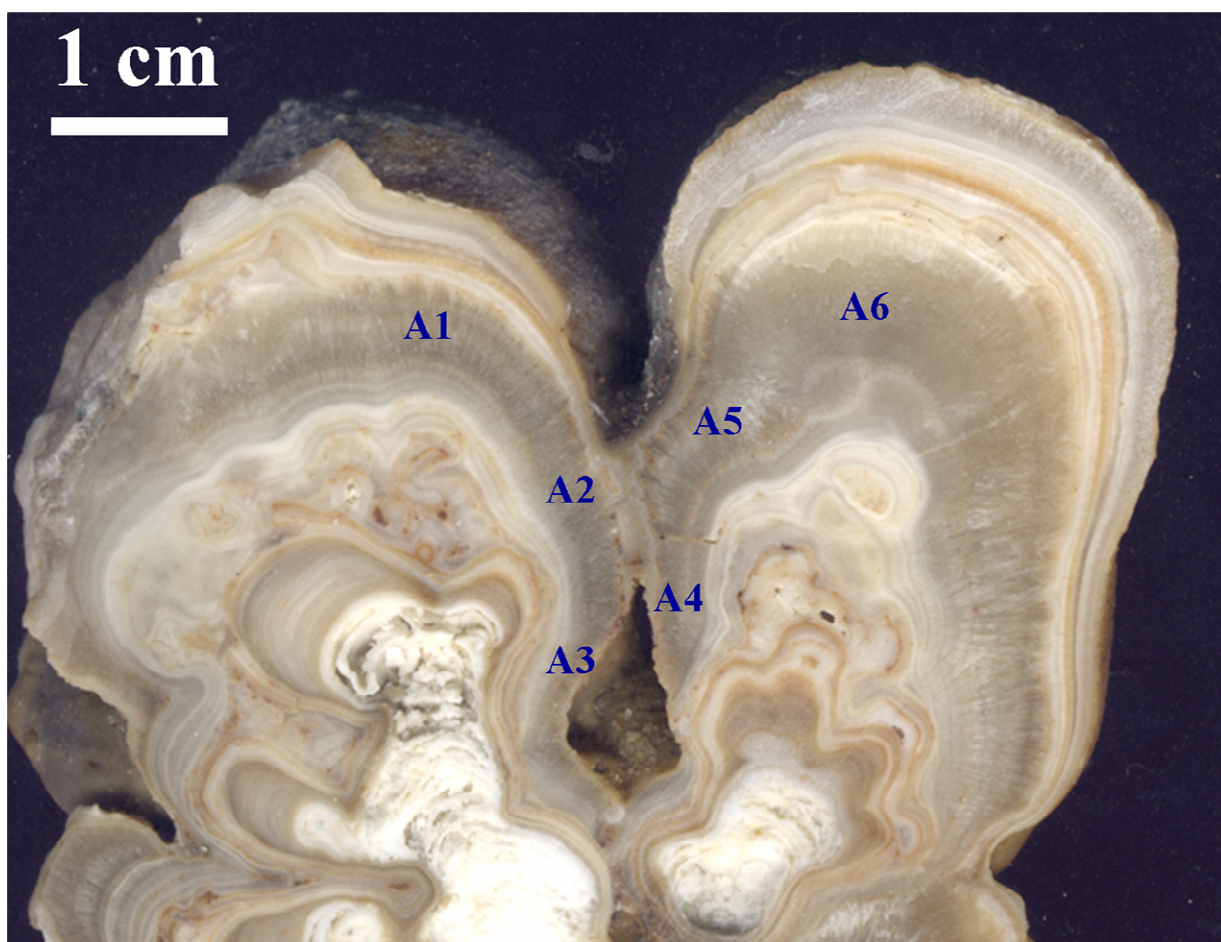


Fig. 5-8. Variazione della composizione isotopica lungo lo strato di calcite del campione IZ70.

### 5.6.5 Campione IZ40

Il campione IZ40 rappresenta dei coralloidi subaerei di Is Zuddas, rinvenuti sulla parete di una strettoia costituente una zona di passaggio fra due vasti ambienti. Su vari rami dei coralloidi sono state realizzate e studiate tre diverse sezioni, di seguito descritte nel dettaglio e mostrate nelle figg. 5-9, 5-12 e 5-14.

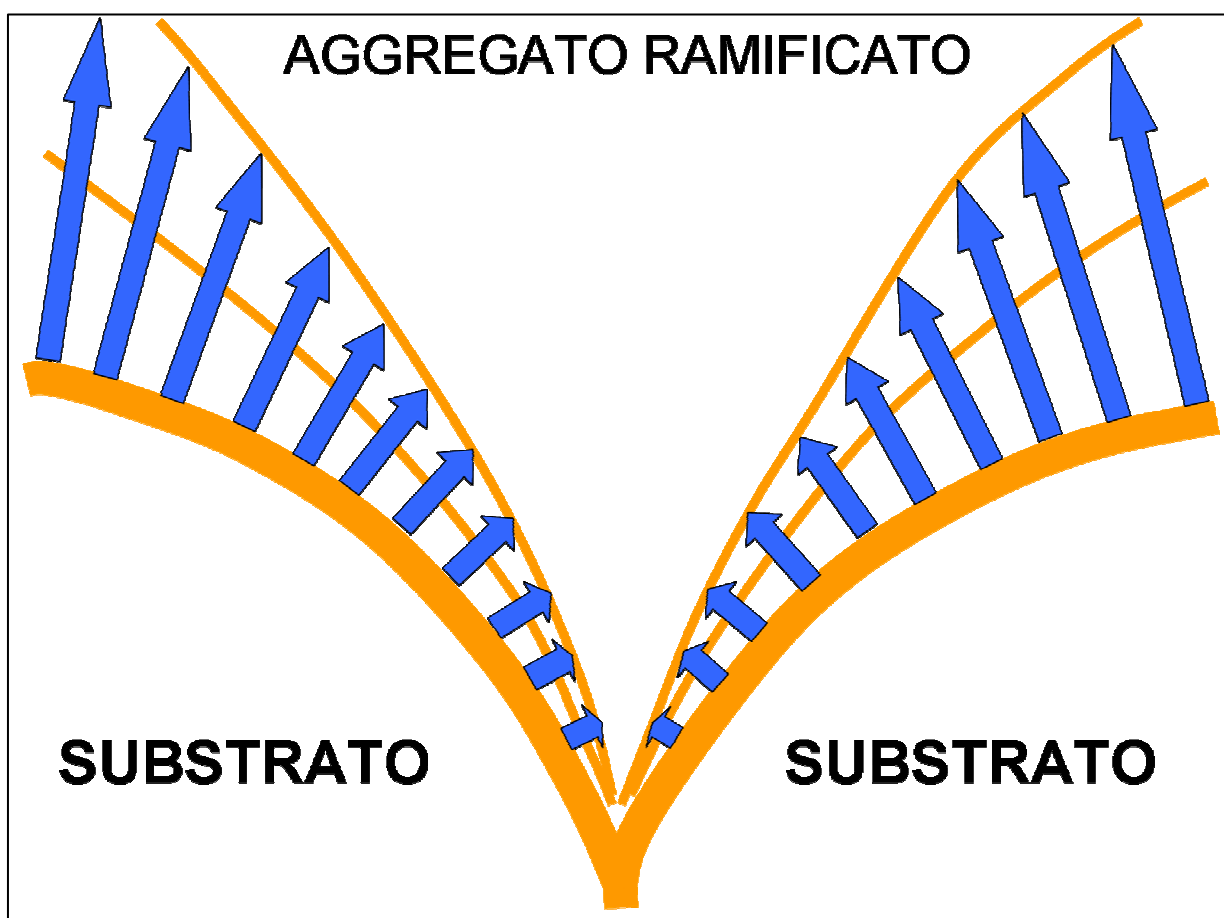


**Fig. 5-9.** Prima sezione del campione IZ40 e posizione dei punti relativi alle analisi isotopiche.

Bisogna premettere che i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  misurati in questo speleotema si sono rivelati i più elevati di tutte le analisi isotopiche acquisite in questo studio. In nessun altro caso infatti sono stati misurati valori del  $\delta^{13}\text{C}$  superiori a +3 e valori del  $\delta^{18}\text{O}$  superiori a -1. Nel coralloide IZ40 il  $\delta^{13}\text{C}$  può raggiungere il valore di +6.73 ‰. Anche il  $\delta^{18}\text{O}$  può risultare positivo e raggiungere il valore + 0.02 ‰. È quindi presumibile che i rapporti isotopici nel liquido di origine, al momento della precipitazione, fossero alquanto elevati e che tali coralloidi siano stati depositati da acque che avevano già subito un notevole degassamento ed una notevole evaporazione. Del resto è logico pensare che questo avvenga se le acque

alimentanti sono costituite da sottili veli, i quali si muovono per capillarità ed in tempi piuttosto lunghi. Vari autori concordano nel attribuire ai coralloidi subaerei una genesi da acque capillari (Hill & Forti, 1997).

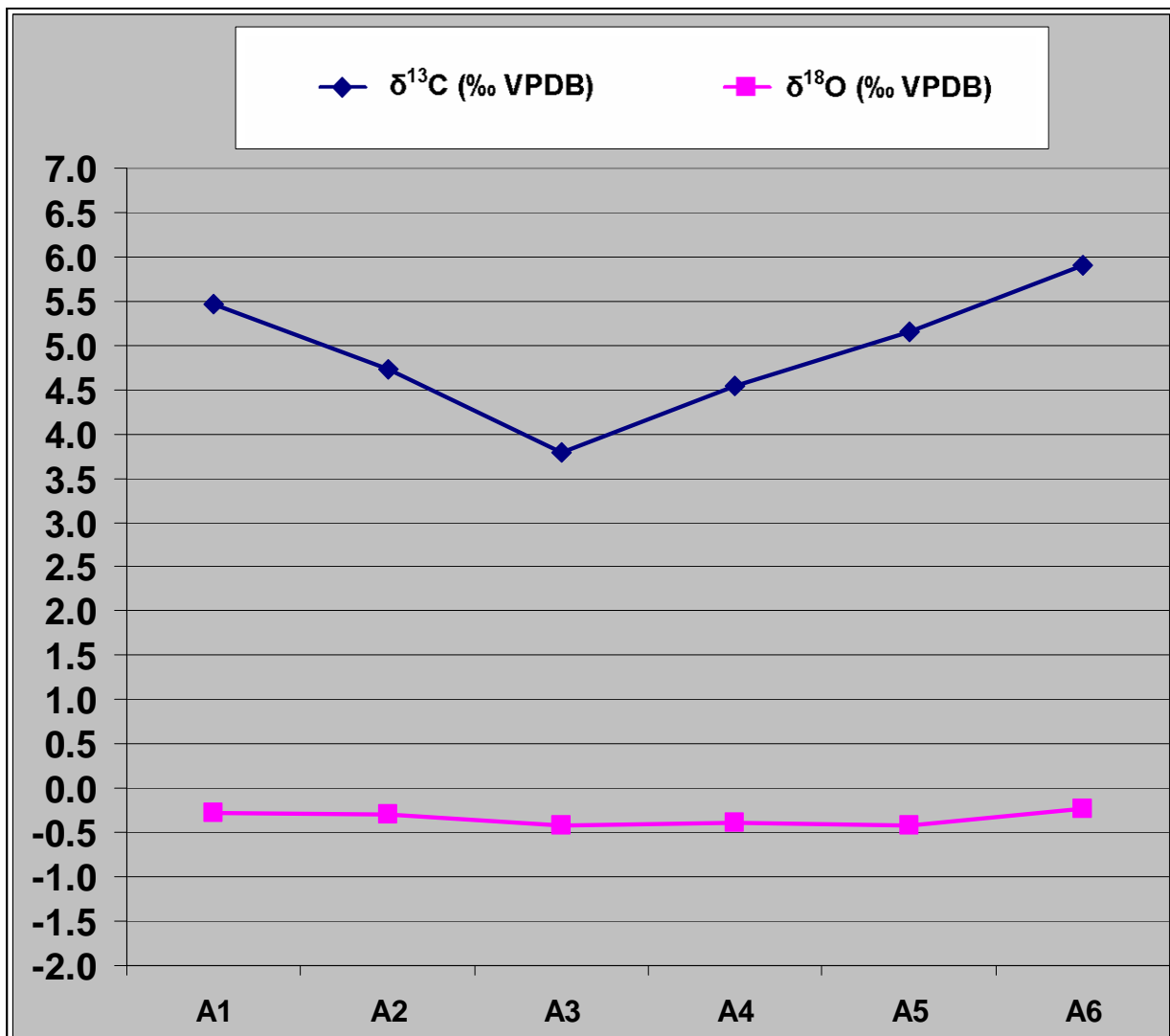
Queste osservazioni avvalorano l'ipotesi che gli arricchimenti in isotopi pesanti di carbonio ed ossigeno dipendono in gran parte da frazionamenti che hanno luogo in grotta. Tali frazionamenti sembrano infatti risultare tanto maggiori quanto maggiori risultano i tempi che le acque hanno a disposizione per degassare e per evaporare.



**Fig. 5-10.** Schematizzazione della genesi di un aggregato ramificato, caratterizzato da competizione geometrica indiretta e da incrementi in spessore nelle sporgenze del substrato.

Una prima sezione del coralloide (fig. 5-9) ha permesso di individuare uno strato monofasico di aragonite abbastanza spesso da consentire il campionamento di polveri per analisi isotopiche in diversi punti. Tale strato, identificato come subcampione IZ40A, costituisce un aggregato ramificato, precisamente una corallite massiva. Esso risulta costituito da individui cristallini a diretto contatto, visibili anche ad occhio nudo, ma ad una scala maggiore presenta spessore variabile in funzione della forma del substrato. Lo spessore dell'aggregato risulta

massimo in corrispondenza delle sporgenze e si riduce progressivamente verso le zone depresse, raggiungendo un minimo. I prelievi delle polveri sono stati effettuati in 6 punti dello strato, allineati dai due apici verso le zone più depresse e sono quindi rappresentativi di depositi coevi. In fig. 5-9 è possibile osservare la posizione corretta dei punti, indicati dai rispettivi numeri preceduti dalla lettera A (la quale identifica il subcampione ed il livello). I punti analisi A1 e A6 comprendono cristalli rivolti verso lo spazio libero, cresciuti più velocemente in quanto avvantaggiati dalla regola geometrica. I punti A3 ed A4 sono invece costituiti da individui cristallini corti, cresciuti più lentamente in quanto svantaggiati dalla selezione geometrica indiretta. Il disegno di fig. 5-10, in cui le frecce rappresentano i vettori di crescita degli individui cristallini, sintetizza le caratteristiche di un siffatto aggregato ramificato.



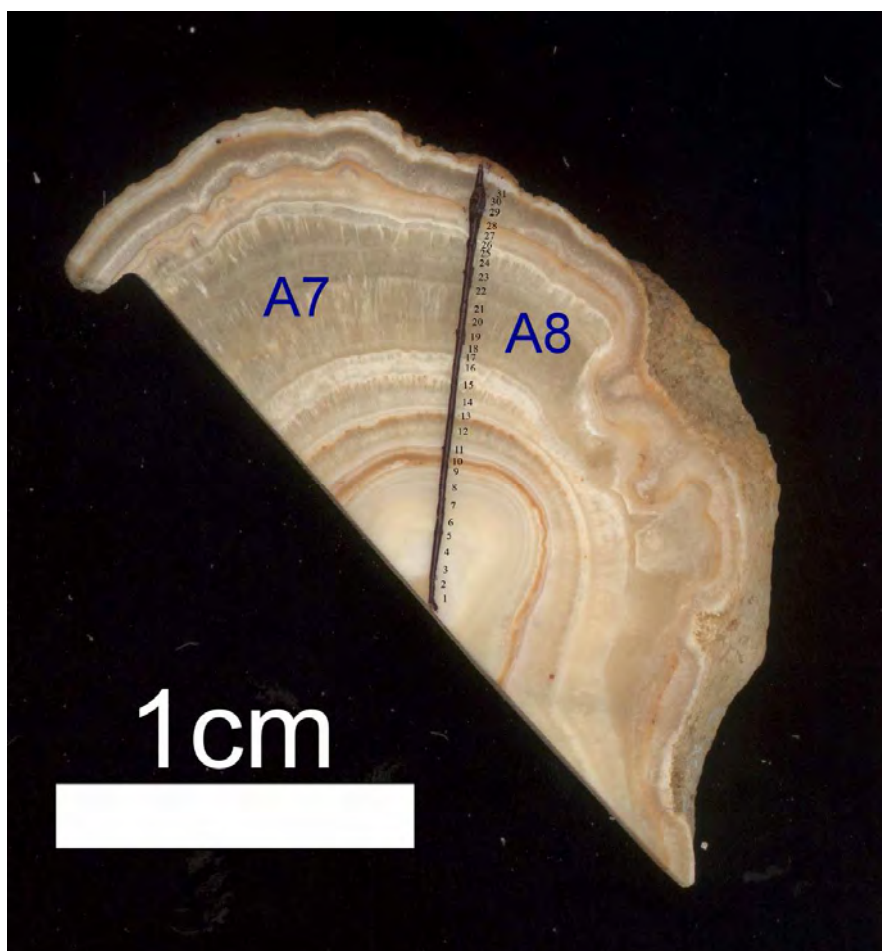
**Fig. 5-11.** Variazione della composizione isotopica lungo lo strato di aragonite della prima sezione del campione IZ40.

In fig. 5-11 vengono riportati i risultati per la serie A1-A6 dell'aggregato IZ40A. Da questi dati emerge con chiarezza una perfetta corrispondenza tra il frazionamento isotopico del carbonio e la morfologia dello speleotema. I punti A1 e A6, posizionati nelle sporgenze, presentano i valori più elevati del  $\delta^{13}\text{C}$ , mentre i punti A3 e A4, posizionati nelle zone più rastremate degli strati, presentano i valori minimi. La maggiore differenza fra i punti della serie, pari a 2.1‰, è stata misurata tra il punto A6 (+5.9‰) ed il punto A3 (+3.8‰). Inoltre, i punti intermedi sono caratterizzati da valori del  $\delta^{13}\text{C}$  che aumentano verso le protrusioni e diminuiscono verso le concavità del coralloide. In questo caso si potrebbe dire che la simmetria del frazionamento del carbonio corrisponde alla simmetria della morfologia. Sulla base del principio di Curie dovrebbe allora esserci una causa comune, avente come effetti sia il frazionamento che la morfologia e caratterizzata a sua volta dalla stessa simmetria. Tale causa non può che corrispondere al degassamento di  $\text{CO}_2$ , visto che questo fenomeno controlla da un lato il frazionamento isotopico e dall'altro il grado di sovrasaturazione della soluzione, ovvero la velocità di crescita del solido. Il possibile scenario potrebbe quindi essere il seguente. Dato un velo d'acqua che ricopre il substrato, le maggiori perdite per degassamento di  $\text{CO}_2$  sono localizzate in prossimità delle sporgenze, il che determina in quelle zone da un lato una più rapida crescita del deposito e dall'altro un maggiore frazionamento del carbonio nella soluzione e di riflesso nel solido risultante. Il principale fattore di controllo sulla morfologia sarebbe in definitiva rappresentato in questo caso dal differente degassamento lungo la superficie del substrato.

Visto che il degassamento appare sfavorito nelle zone depresse ed avvantaggiato in quelle protrudenti, la ragione del differente degassamento sarebbe legata all'esistenza nell'aria di subambienti a diversa  $\text{pCO}_2$  lungo le differenti parti del substrato, secondo i meccanismi descritti nel Cap. 1. Questi dati confermano quindi l'ipotesi di Slyotov (1985) circa l'origine della competizione indiretta. Secondo Slyotov infatti, man mano che le varie parti di un aggregato si avvicinano, la loro crescita subisce una vicendevole inibizione a seguito della riduzione dello spazio di crescita e della formazione di subambienti a maggiore  $\text{pCO}_2$ . Questa è la ragione per la quale il trasferimento di massa (in questo caso perdita di  $\text{CO}_2$ ) sarebbe avvantaggiato verso lo spazio libero, dove il disturbo esercitato da altri cristalli in crescita risulta minimo (Cap. 1).

Facciamo notare che la genesi di tale aggregato massivo non sembra dovuta ad un'alimentazione per deposito di aerosol dato lo stretto legame tra variazioni in degassamento e variazioni in spessore. Se le variazioni in spessore fossero dovute al deposito di particelle provenienti dall'aria, non si spiegherebbe, a meno di un'improbabile coincidenza, perché le

particelle a carbonio più pesante dovrebbero essere preferenzialmente depositate sugli apici e quelle a carbonio più leggero sulle depressioni. Per questi coralloidi può quindi essere esclusa la seconda possibilità prospettata da Slyotov, secondo cui la crescita differente può anche derivare da un più efficace trasferimento di massa verso le zone sporgenti direttamente dal mezzo aereo. Slyotov inoltre, in riferimento alle perdite differenti di massa che inducono differenti crescite lungo il substrato, considera sempre sia perdite di CO<sub>2</sub> che di H<sub>2</sub>O, senza distinguere sul differente ruolo che degassamento ed evaporazione possono esercitare.

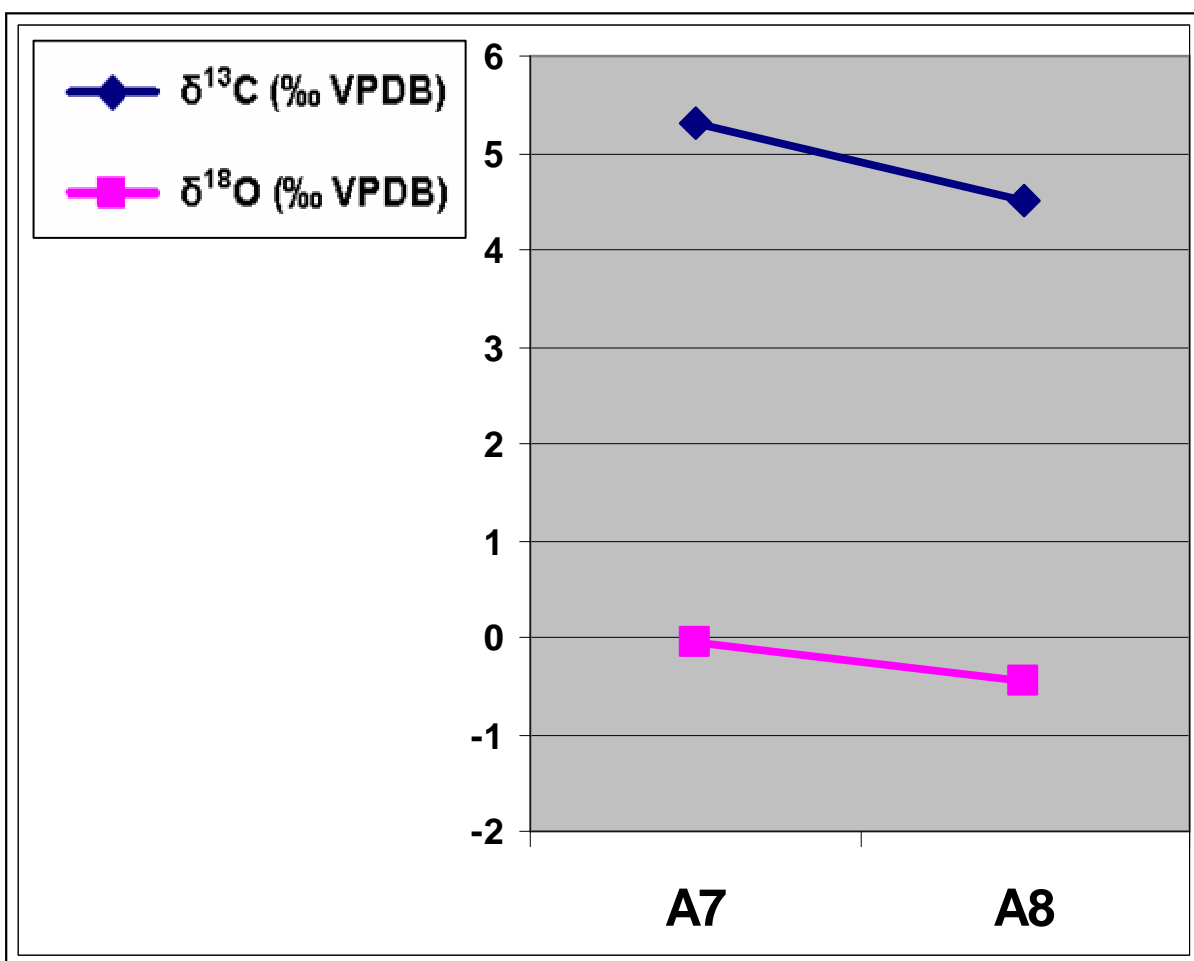


**Fig. 5-12.** Seconda sezione del campione IZ40 e posizione dei due punti relativi alle analisi isotopiche.

I dati riportati in fig. 5-11 mostrano che il  $\delta^{18}\text{O}$ , diversamente dal  $\delta^{13}\text{C}$ , non è maggiore nelle sporgenze rispetto alle concavità o lo è di pochissimo. Nei punti A3, A4 ed A5 i valori del  $\delta^{18}\text{O}$  sono pressoché uguali, essendo le differenze (di 0.02‰ e 0.03‰) al di sotto dell'ampiezza dell'errore analitico. I punti A1, A2 ed A6, invece, presentano valori leggermente superiori ma la differenza massima rispetto ai precedenti non supera lo 0.16‰. In questa sezione quindi, i diversi tassi di crescita sulla base della forma del substrato non

sembrano legati a differente evaporazione ma solamente ad un differente degassamento nelle varie parti del fronte di crescita.

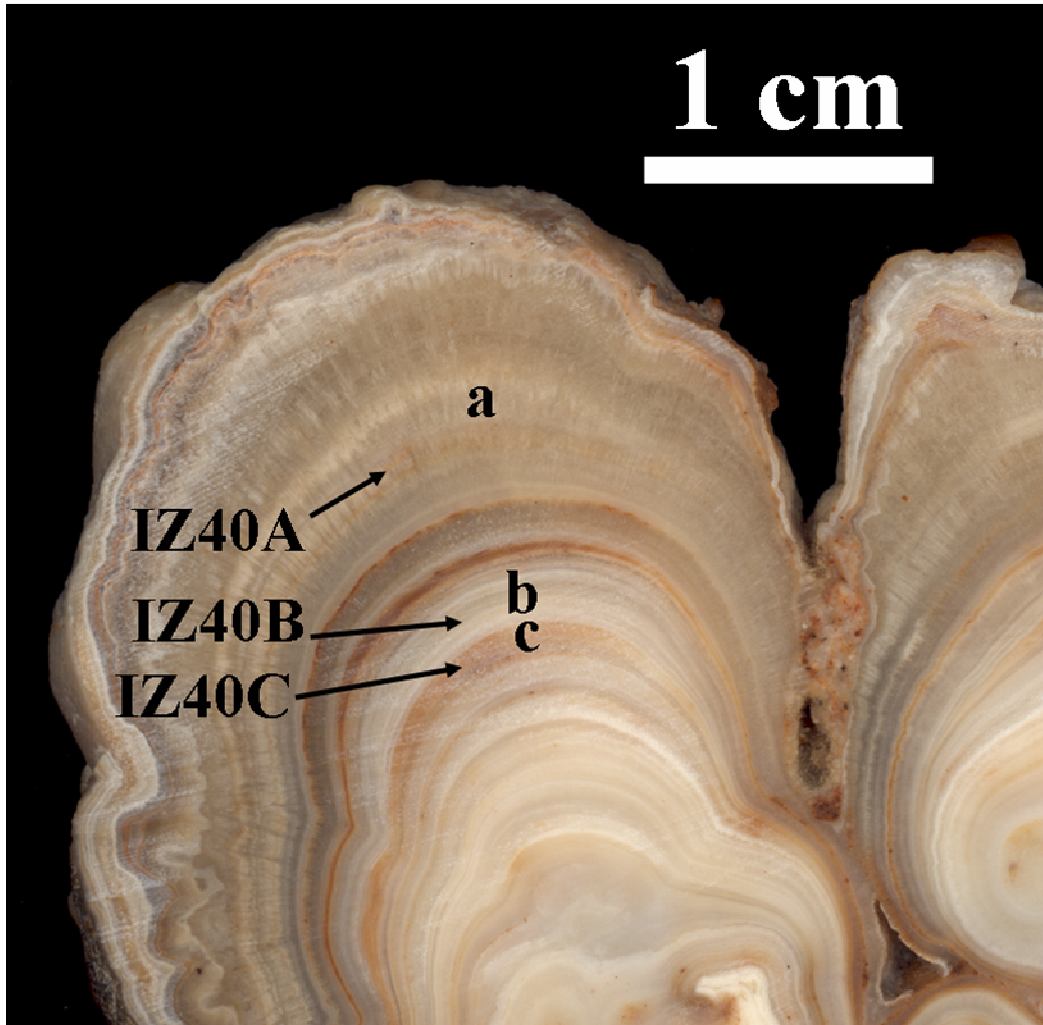
In un'altra sezione, ottenuta su di un altro ramo del coralloide IZ40 (fig. 5-12), in un simile aggregato di aragonite sono state realizzate altre due analisi isotopiche, dette A7 e A8. La prima fa riferimento alla zona più spessa e protrudente dell'aggregato, mentre la seconda è stata ricavata su di una porzione coeva più decentrata e sottile. L'aggregato in questione corrisponde all'aggregato aragonitico IZ40A della prima sezione ed i punti analisi vengono per questa ragione indicati con la lettera A, che identifica tale livello.



**Fig. 5-13.** Composizione isotopica dei due punti analisi sulla seconda sezione del campione IZ40.

I risultati relativi a questa coppia di analisi sono riportati in fig. 5-13, dove risulta confermato un più elevato valore del  $\delta^{13}\text{C}$  nella zona più spessa dell'aggregato. La differenza tra i due punti è pari a 0.8‰ ed è quindi circa uguale alla differenza tra punti adiacenti registrata nella prima sezione (fig. 5-11). La variazione del  $\delta^{18}\text{O}$  risulta invece in questa sezione sensibilmente maggiore (fig. 5-13) rispetto alla serie A1-A6 della prima sezione (fig. 5-11). In

questo caso la differenza tra il  $\delta^{18}\text{O}$  nel punto della sporgenza (A7) e quello più interno e sottile (A8) risulta pari a 0.42%. Il dato riguardante il  $\delta^{18}\text{O}$  nelle due diverse sezioni non è quindi molto uniforme e necessita l'acquisizione di un maggior numero di dati. Al momento comunque, un'evaporazione differente in funzione della forma del substrato non emerge chiaramente quanto per il degassamento.

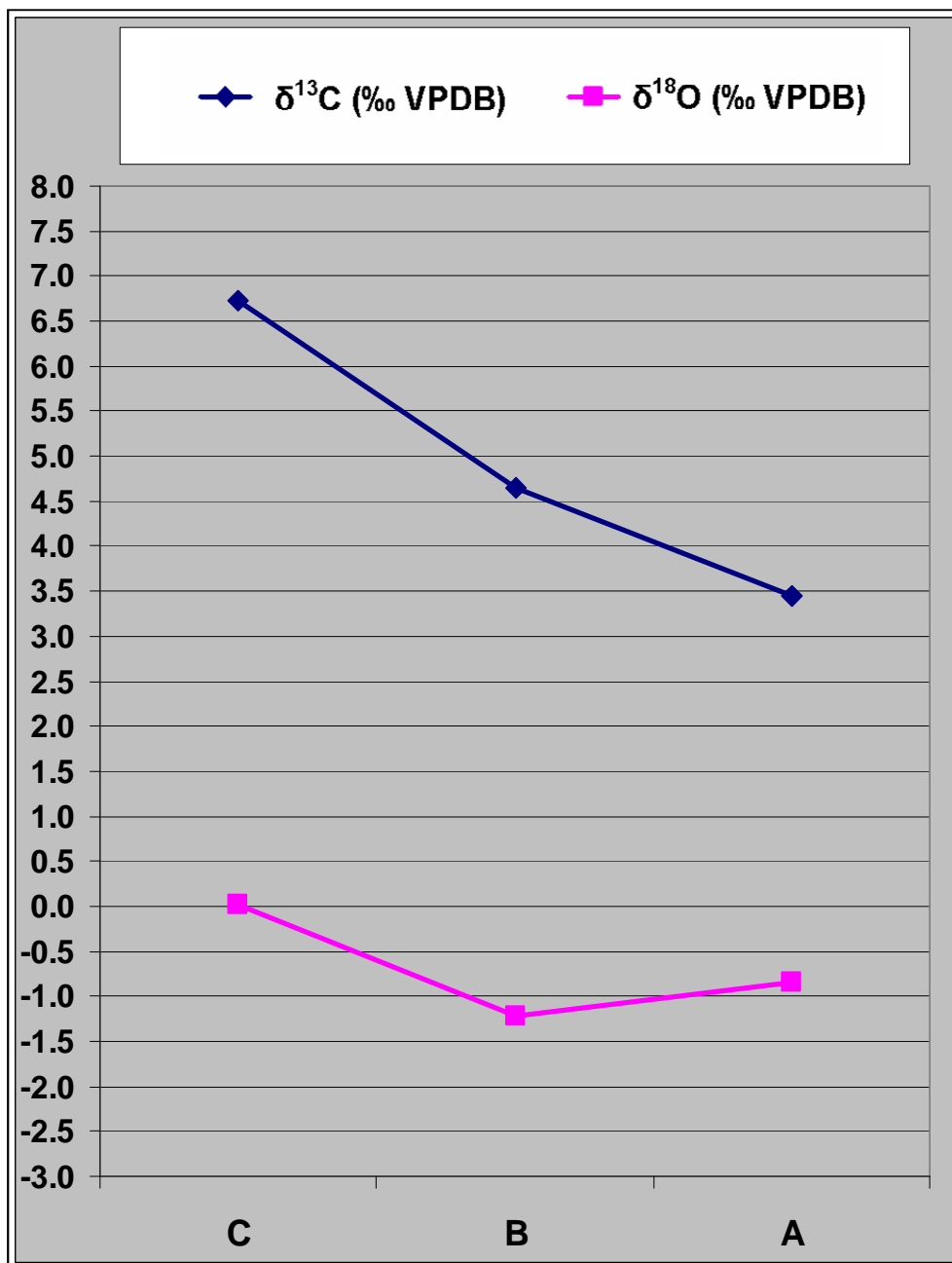


**Fig. 5-14.** Terza sezione del campione IZ40. La posizione dei punti analisi è indicata dalle lettere a, b, c. Le frecce indicano il subcampione.

Lungo un'ulteriore ramo del campione IZ40 è stata ottenuta una terza sezione, nella quale è ancora una volta possibile distinguere il livello di aragonite IZ40A. Lungo questa sezione sono state ottenute delle analisi isotopiche su più strati, lungo un asse perpendicolare agli stessi, secondo la sequenza mostrata in fig. 5-14. Oltre al subcampione IZ40A sono qui coinvolti altri due strati, detti IZ40B ed IZ40C. Il subcampione IZ40B costituisce un aggregato di aragonite chiara, sottostante ad IZ40A, mentre il subcampione IZ40C costituisce



un aggregato di calcite marrone, immediatamente sottostante a IZ40B. Per ciascuno di questi livelli è stata acquisita un'analisi isotopica secondo l'asse del coralloide, perpendicolarmente alla stratificazione. I tre punti della sequenza, dal basso verso l'alto, sono stati nominati con le stesse lettere che identificano il rispettivo subcampione, ovvero dal basso verso l'alto: C, B ed A.



**Fig. 5-15.** Variazione della composizione isotopica lungo la sequenza C, B ed A della terza sezione del campione IZ40

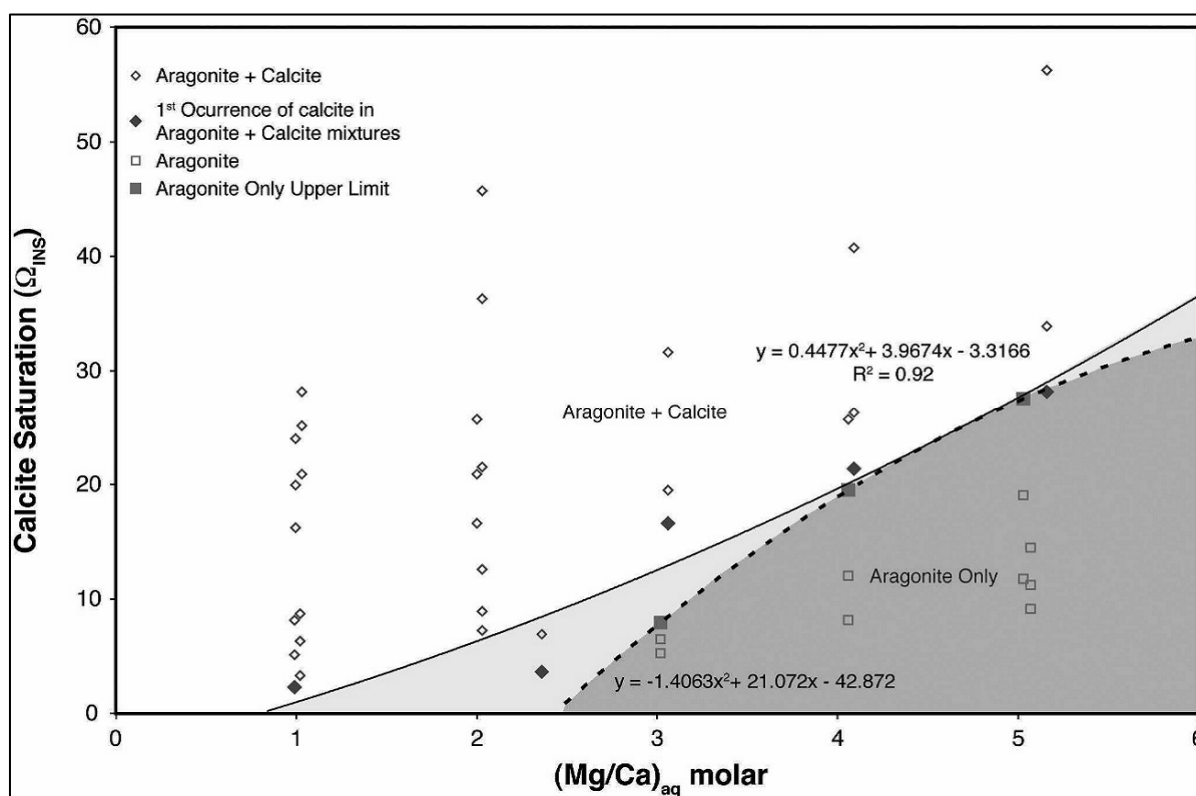
In fig. 5-15 vengono riportati i risultati della sequenza. Nel punto C (calcite) sono stati rinvenuti i valori più elevati in assoluto (+6.73‰ per il δ<sup>13</sup>C e +0.02 per il δ<sup>18</sup>O). Il passaggio al sovrastante strato di aragonite (punto B) si accompagna ad una netta diminuzione del δ<sup>13</sup>C e

del  $\delta^{18}\text{O}$ , che risultano pari rispettivamente a +4.64‰ ed a -1.22‰. Una diminuzione ulteriore del  $\delta^{13}\text{C}$  si osserva dal punto B al punto A, dove si riduce a +3.45‰.

Il decremento del  $\delta^{13}\text{C}$  dal punto C al punto B risulta alquanto importante se si considera che avviene al passaggio da uno strato di calcite ad uno di aragonite. A parità di altre condizioni infatti, come si è visto, il frazionamento dovrebbe essere maggiore nell'aragonite. Ricordiamo che per valori del  $\delta^{13}\text{C}$  intorno a +4‰, la calcite è impoverita in  $^{13}\text{C}$  rispetto all'aragonite di circa 1.7‰ (Romanek et al., 1992). La differenza di frazionamento tra aragonite e calcite che ci si dovrebbe aspettare sarebbe inferiore se la calcite fosse magnesifera. Tuttavia l'arricchimento in  $^{13}\text{C}$  di una qualunque calcite magnesifera non è tale da colmare il divario con l'aragonite e risulta comunque inferiore, a parità di composizione isotopica della soluzione. Ricordiamo che l'incremento del  $\delta^{13}\text{C}$  nella calcite risulta pari ad appena 0.024‰ per l'1% in più di  $\text{MgCO}_3$  (Jimenez-Lopez et al., 2006). Il decremento notevole del  $\delta^{13}\text{C}$  dallo strato di calcite IZ40C allo strato di aragonite IZ40B può quindi essere spiegato solo con un impoverimento in  $^{13}\text{C}$  nella soluzione acquosa originaria.

È alquanto improbabile che la riduzione del  $\delta^{13}\text{C}$  dalla calcite all'aragonite dipenda da un'evoluzione climatica in senso umido, ovvero da un incremento di portata. Se così fosse, per spiegare la formazione di aragonite si dovrebbe ammettere che l'aragonite precipita per diminuzione del rapporto Mg/Ca in soluzione oppure che un incremento di portata fa aumentare il rapporto Mg/Ca. Abbiamo visto che a Is Zuddas il passaggio dalla calcite all'aragonite dovrebbe essere accompagnato da un decremento di portata e dal contemporaneo incremento del rapporto Mg/Ca. Ammettendo che ciò avvenga anche in questo coralloide, è necessario spiegare per quale motivo l'acqua a contatto con la calcite fosse più ricca in isotopi pesanti rispetto all'acqua in contatto con l'aragonite. Inoltre è importante capire perché in questi coralloidi si formi calcite. I coralloidi in questione sono prevalentemente costituiti da aragonite e questo è in accordo con la presenza di acque di alimentazione che si muovono lentamente, per capillarità, e che hanno il tempo di aumentare notevolmente il loro rapporto Mg/Ca. Di tanto in tanto però, alternati agli strati di aragonite, sono presenti degli strati di calcite, in genere mista ad aragonite. La presenza di calcite in speleotemi come questi sembra in disaccordo con la presenza di acque alquanto residuali. Del resto è anche difficile pensare che le acque possano occasionalmente muoversi per gravità, in quanto se ciò avvenisse non si formerebbero coralloidi ma speleotemi come colate o stalattiti. Un primo indizio per cercare di spiegare la presenza di calcite in questi coralloidi si ricava dall'osservazione della fig. 3-4. Qui si nota che le calciti del campione IZ40 e di altri coralloidi subaerei analoghi (IZ8, IZ9, IZ41) si differenziano dalle calciti di altre tipologie di speleotemi subaerei per la presenza di

percentuali in  $\text{MgCO}_3$  superiori alla media (dal 5% a quasi il 12%). Si direbbe, di conseguenza, che la calcite di questi coralloidi possa precipitare da soluzioni acquose con rapporti  $\text{Mg}/\text{Ca}$  più elevati rispetto alle calciti di altri speleotemi (quali colate o stalagmiti). Il rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  è stato considerato finora l'unico fattore di controllo sulla comparsa dei due polimorfi negli speleotemi di Is Zuddas. Tuttavia a questo fattore potrebbe aggiungersene un altro, rappresentato dallo stato di saturazione. Un recente studio (De Choudens-Sanchez & Gonzales, 2009) ha dimostrato sperimentalmente che la precipitazione dei due polimorfi è controllata dalla combinazione di due fattori: il rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  e lo stato di saturazione  $\Omega$ . All'aumentare del rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  sono richieste infatti sovrasaturazioni progressivamente più elevate affinché la calcite possa formarsi. A questo proposito si osservi il grafico di fig. 5-16, tratto dal sopracitato studio, in cui si nota che a parità di rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  la calcite si forma solo oltre un certo grado di sovrasaturazione (mista ad aragonite) e che al di sotto di tale valore compare solo aragonite.



**Fig. 5-16.** Il grafico evidenzia un controllo sulla comparsa di calcite ed aragonite da parte del rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  in soluzione e dello stato di saturazione. In particolare si nota che all'aumentare del rapporto  $\text{Mg}/\text{Ca}$  sono richieste sovrasaturazioni sempre più elevate affinché la calcite possa fare la sua comparsa. (Da De Choudens-Sanchez & Gonzales, 2009).

In accordo con questi autori, possiamo ipotizzare che la calcite dei coralloidi subaerei di Is Zuddas possa precipitare da soluzioni a rapporto Mg/Ca relativamente elevato, a condizione di ammettere un più elevato stato di saturazione. Ciò è suggerito anche dal fatto che la calcite dei coralloidi presenta generalmente un aspetto microcristallino e forma misture con aragonite. Il che sembrerebbe una tipica condizione in cui la sovrasaturazione è particolarmente elevata e la nucleazione prevale sull'accrescimento dei cristalli.

Come abbiamo visto, nella prima sezione (fig. 5-9), una variazione del  $\delta^{13}\text{C}$  lungo il substrato sembra accompagnarsi a variazioni del grado di sovrasaturazione, come suggeriscono i diversi tassi di crescita nei diversi punti del substrato. Allo stesso modo, nella sezione di fig. (5-14), la variazione del  $\delta^{13}\text{C}$  lungo la sequenza da C a B sembra accompagnarsi ad una variazione del grado di sovrasaturazione, come suggerito dal cambio di fase.

Nel primo caso le condizioni microambientali sembrano cambiare nello spazio in funzione delle irregolarità del substrato, nel secondo sembrano cambiare nel tempo da C a B, favorendo minori frazionamenti cinetici ed il raggiungimento di minori sovrasaturazioni nel film capillare. Questo potrebbe essere dovuto, per esempio, all'attenuazione di una corrente d'aria al passaggio da C a B. Il rapido ricambio dell'aria, oltre ad accelerare l'evaporazione, favorisce anche il degassamento, a seguito di una più efficace rimozione di  $\text{CO}_2$ . La presenza della corrente d'aria in corrispondenza del livello C è in accordo quindi con una forte sovrasaturazione prodotta dal forte squilibrio risultante e con i massimi valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  qui registrati.

Un'ulteriore riduzione della corrente potrebbe verificarsi al passaggio da B ad A. Lo strato aragonitico del livello IZ40A infatti, posto al termine della sequenza considerata, si distingue dai due precedenti livelli, oltre che per minori valori del  $\delta^{13}\text{C}$ , anche per un minore numero degli individui cristallini e per una maggiore dimensione di questi. Ciò suggerisce che l'aragonite IZ40A, rispetto allo strato di calcite IZ40C, cresce a minore velocità e minore sovrasaturazione, con conseguente maggiore importanza dell'accrescimento sulla nucleazione. L'aragonite IZ40A sembra quindi formarsi in condizioni più prossime all'equilibrio rispetto alla calcite IZ40C. Lo strato di aragonite IZ40B rappresenterebbe invece semplicemente uno strato intermedio di questa evoluzione, interposto ai due precedenti.

I cambiamenti delle soluzioni acquose che si susseguono lungo la sequenza C-B-A potrebbero in teoria avvenire anche a rapporto Mg/Ca costante (ed elevato), per sola diminuzione della sovrasaturazione (come si nota dalla fig. 5-16). Tuttavia, non è da escludere che i passaggi calcite-aragonite (e viceversa) nei coralloidi siano caratterizzati da decrementi (incrementi) di sovrasaturazione ed incrementi (decrementi) del rapporto Mg/Ca. Del resto, anche

ammettendo un incremento di portata ed una riduzione del rapporto Mg/Ca durante i periodi della calcite, la più intensa corrente d'aria dovrebbe anche contribuire a mantenere un film capillare senza che questo possa evolvere in acqua mobile per gravità.

Il coralloide IZ40, in definitiva, sembra formarsi in condizioni variabili di degassamento ed evaporazione di un velo d'acqua residuale che alimenta la superficie del coralloide per capillarità e che proviene dal substrato.

### **5.6.6 Differenze tra coralloidi subaerei e *frostworks***

Dalla rappresentazione di fig. 5-16 può essere tratta una considerazione molto interessante per comprendere il differente meccanismo genetico di diverse tipologie di speleotemi precipitati da film capillare, quali coralloidi subaerei da un lato e *frostworks* dall'altro. I *frostworks* sono speleotemi che crescono in singoli cristalli, i quali si allungano indisturbati senza interruzioni, costituendo aggregati singoli e non delle sequenze di aggregati diversi.

Se immaginiamo un'ulteriore evoluzione della sequenza C-B-A del coralloide IZ40, probabilmente si verrebbe ad una soluzione acquosa ideale per la precipitazione di *frostworks*. Ciò è suggerito dalle caratteristiche morfologiche dei *frostworks*, dalla loro composizione mineralogica e dalla loro collocazione negli ambienti di grotta. Innanzi tutto i *frostworks* di Is Zuddas sono costituiti da sola aragonite, diversamente dai coralloidi che talvolta contengono anche calcite. Questo, alla luce del grafico di fig. 5-16, suggerisce già una minore sovrasaturazione a parità di rapporto Mg/Ca. Inoltre, la minore sovrasaturazione delle soluzioni alimentanti i *frostworks* è in accordo con la loro morfologia. Infatti se la sovrasaturazione di un film di soluzione è bassa, il numero di cristalli che riescono a nucleare nell'unità di tempo è minore. I primi nuclei cristallini non sono quindi affollati nello spazio ma abbastanza distanziati su vari punti del substrato. Se la sovrasaturazione rimane bassa, l'accrescimento di questi cristalli prevale sulla nucleazione di altri. Essi quindi arriveranno a competere per lo spazio di crescita quando hanno già acquisito una dimensione notevole, sufficiente a far sì che il film che li ricopre segua la loro morfologia. Nel caso dei *frostworks* quindi, le parti dell'aggregato che arrivano a competere sono rappresentate dagli stessi individui cristallini e non da raggruppamenti di individui (come avviene nelle coralliti massive). La selezione geometrica conduce come sempre alla genesi di rami perpendicolari al substrato, con modalità analoghe ai coralloidi, con la differenza che i rami, nel caso dei *frostworks*, sono cristalli singoli.

Affinché possano formarsi dei *frostworks* è necessario inoltre che tale processo di crescita continui nel tempo in condizioni di notevole stabilità, in modo che lo speleotema risultante sia

costituito da un singolo aggregato e non da una sequenza di aggregati. Il cambiamento delle condizioni ambientali potrebbe provocare ad esempio la genesi di un altro aggregato, con nuova nucleazione seguita da nuovo accrescimento. In tal caso si avrebbe una sovrapposizione di strati con caratteristiche morfologiche e mineralogiche diverse. Non a caso i *frostworks* a Is Zuddas, vengono generalmente rinvenuti in zone più riparate e stabili, come piccoli ambienti chiusi, privi di ulteriori diramazioni. I coralloidi al contrario sono spesso rinvenuti in zone interessate da una maggiore circolazione d'aria e da una certa variabilità ambientale, come zone di snodo tra ambienti diversi. Le continue variazioni ambientali negli ambienti genetici dei coralloidi sono indicate da continue alternanze di strati diversi. Queste variazioni includono non solo transizioni di fase ma anche alternanze tra pseudoaggregati ed aggregati veri e propri, alternanze tra strati monofasici e polifasici, diverso contenuto in impurità, diversa dimensione dei cristalli. Nei coralloidi vengono addirittura rinvenute talvolta delle cristallinità, vale a dire degli aggregati ramificati costituenti i *frostworks*.

In conclusione sembrerebbe che nel caso dei *frostworks* il *range* di variazione delle condizioni di sovrassaturazione sia molto limitato e la sovrassaturazione si mantenga costantemente bassa. Nel caso dei coralloidi invece il *range* di variazione è ampio e determina la genesi di una sequenza di diversi aggregati, oscillando fra la sovrassaturazione dei *frostworks* e quella molto elevata di pseudoaggregati contenenti calcite.

### 5.6.7 Campione IZ52

Per il campione IZ52, considerato che si tratta di una stalattite, è conosciuta la direzione del moto dell'acqua alimentante. Su una porzione della sezione verticale è stato individuato uno strato di calcite, detto IZ52CM, di cui è già stata descritta nel Cap. 4 la composizione in elementi minori e in tracce. Tale strato rappresenta un aggregato massivo sopra un substrato alquanto irregolare. Lungo lo strato, nella direzione del moto dell'acqua (dall'alto verso il basso), sono state acquisite quattro analisi isotopiche (1, 2, 3 e 4). Il punto 2 ed il punto 4 si collocano su una concavità, mentre il punto 1 ed il punto 3 si trovano su di una sporgenza (fig. 5-17). I dati ottenuti, riportati in fig. 5-18, evidenziano una correlazione nell'andamento del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$ . Inoltre, come già verificato nel campione IZ70, anche in questo caso nella calcite è presente una tendenza all'aumento dei rapporti isotopici nella direzione del moto dell'acqua. Ciò è dovuta al fatto che il liquido si arricchisce in isotopi pesanti man mano che avanza, come conseguenza del degassamento e dell'evaporazione.

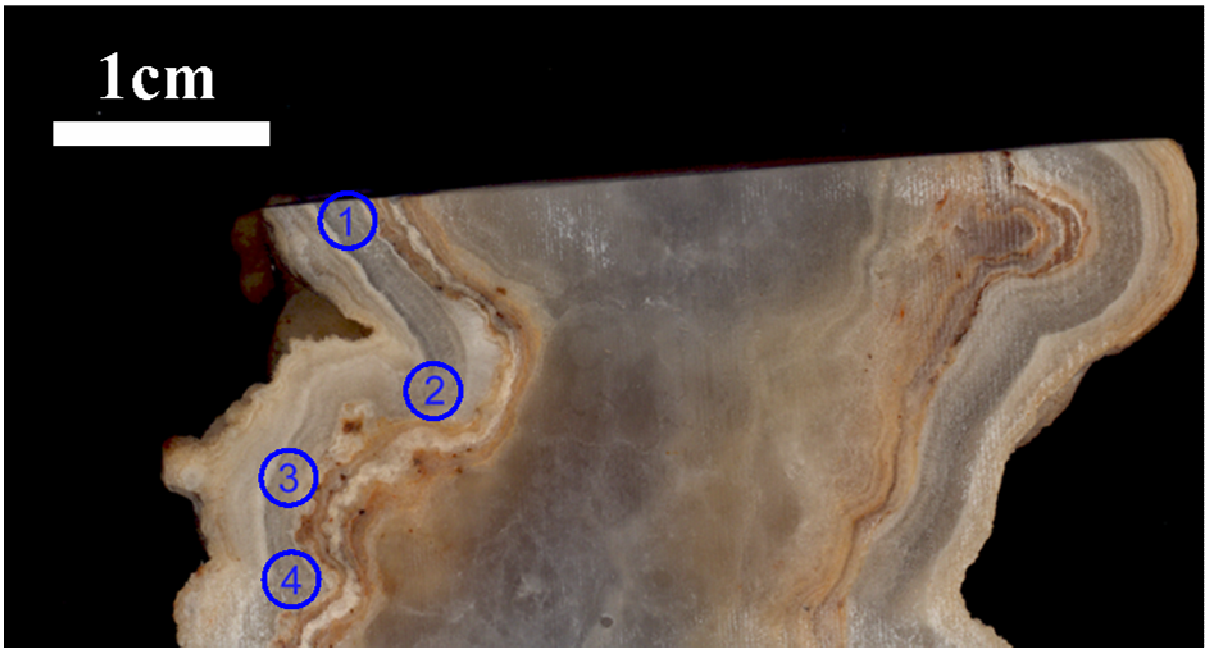


Fig. 5-17. Sezione della stalattite IZ52. I numeri indicano la posizione delle analisi isotopiche.

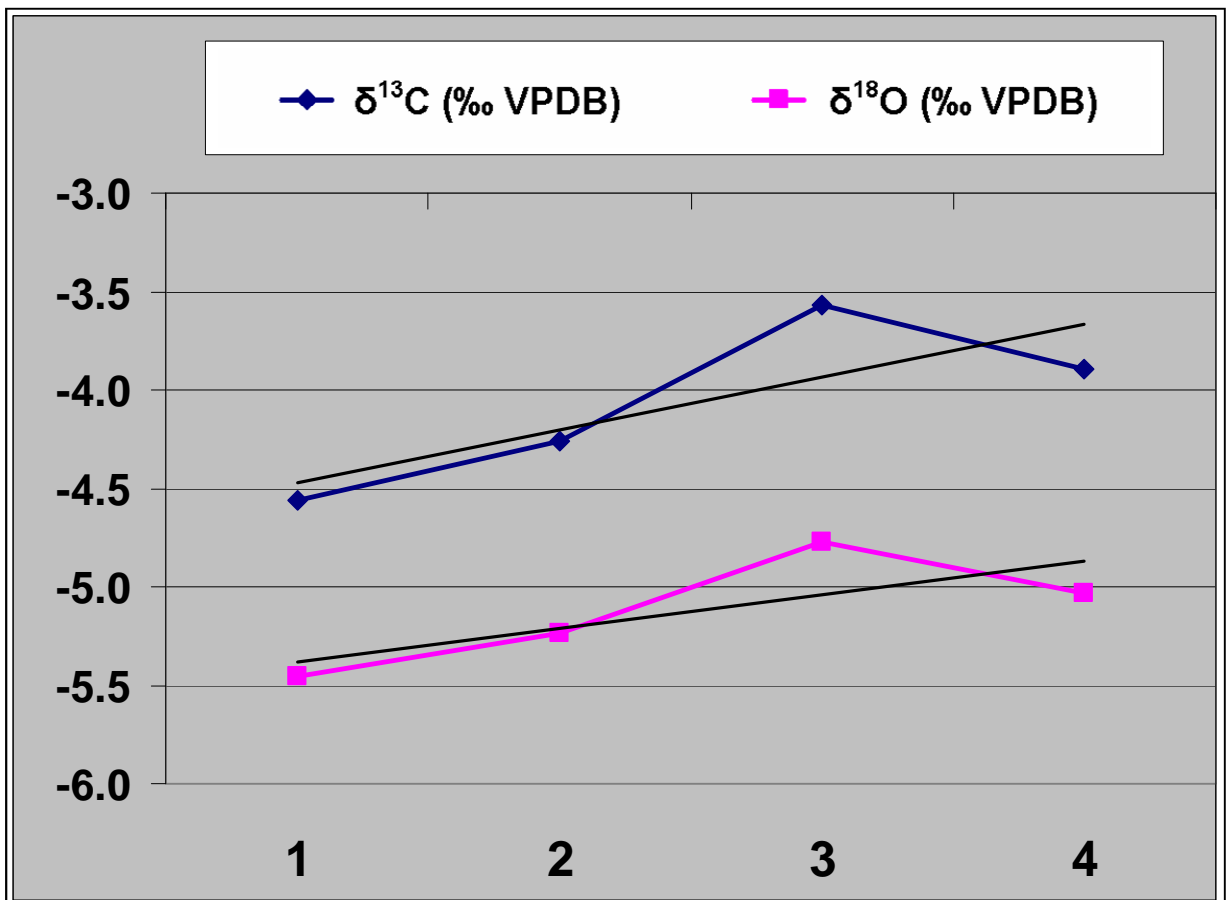


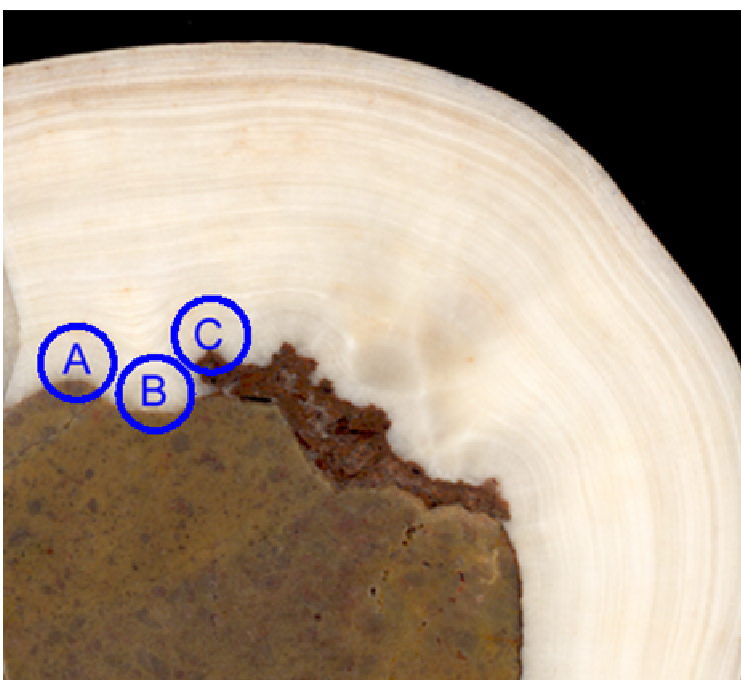
Fig. 5-18. Variazione della composizione isotopica lungo lo strato di calcite della stalattite IZ52. Vengono anche indicate le linee di tendenza (segmenti neri).

Rispetto al campione IZ70 però, tale tendenza risulta più accentuata, a suggerire un movimento più lento dell'acqua o condizioni ambientali più favorevoli al degassamento ed all'evaporazione (ad esempio bassa umidità relativa o presenza di una corrente d'aria).

A differenza dell'aggregato massivo di IZ70 inoltre, in questo campione è presente anche un chiaro effetto del substrato sul frazionamento isotopico. I valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  sono infatti maggiori nel punto più sporgente (3) rispetto ai punti delle concavità limitrofe, dove il degassamento dovrebbe essere inferiore. L'effetto del maggiore degassamento apicale non si accompagna tuttavia in questo caso a variazioni in spessore, contrariamente a quanto osservato nell'aggregato ramificato IZ40. Questo campione suggerisce che anche in un aggregato massivo può essere presente un controllo del substrato sulla composizione isotopica.

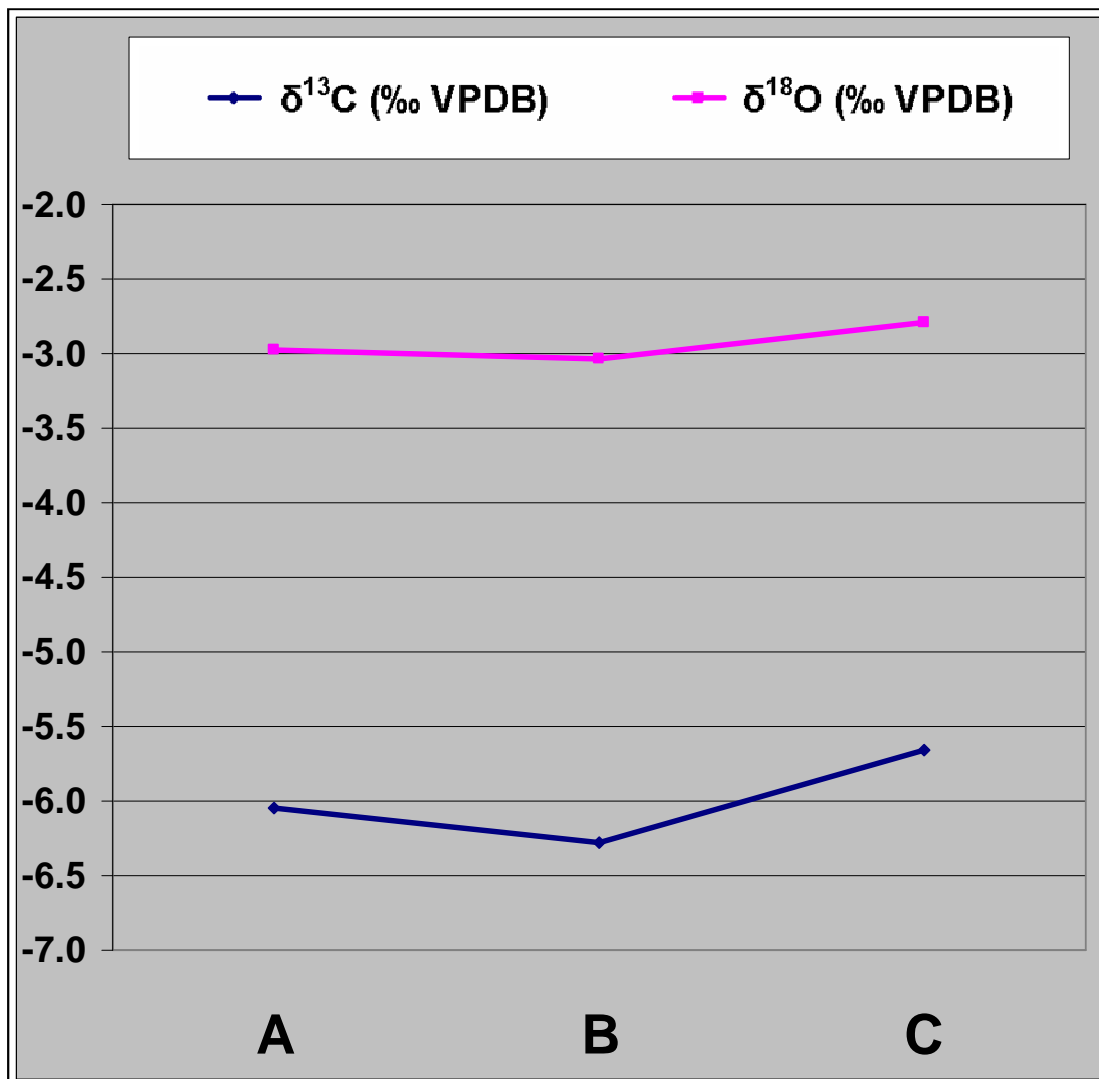
### 5.6.8 Campione IZ46

Il campione IZ46 è una colata di aragonite che riveste un substrato con alcune evidenti irregolarità. In questo caso le analisi isotopiche sono state effettuate in modo mirato sulle sporgenze e le depressioni del substrato. Non si conosce però la direzione del flusso idrico di alimentazione. Vengono presi in considerazione tre punti (fig. 5-19). Quello centrale è situato in una concavità (punto B) e gli altri due nelle sporgenze limitrofe (A e C). I risultati vengono riportati in fig. 5-20. Anche in questo aggregato massivo si osserva un effetto substrato sul frazionamento, sia per l'ossigeno che per il carbonio, essendo il  $\delta^{13}\text{C}$  ed il  $\delta^{18}\text{O}$  maggiori sulle zone teoricamente più esposte al degassamento e all'evaporazione.



**Fig. 5-19.** Sezione della colata di aragonite IZ46 e indicazione dei punti relativi alle analisi isotopiche.





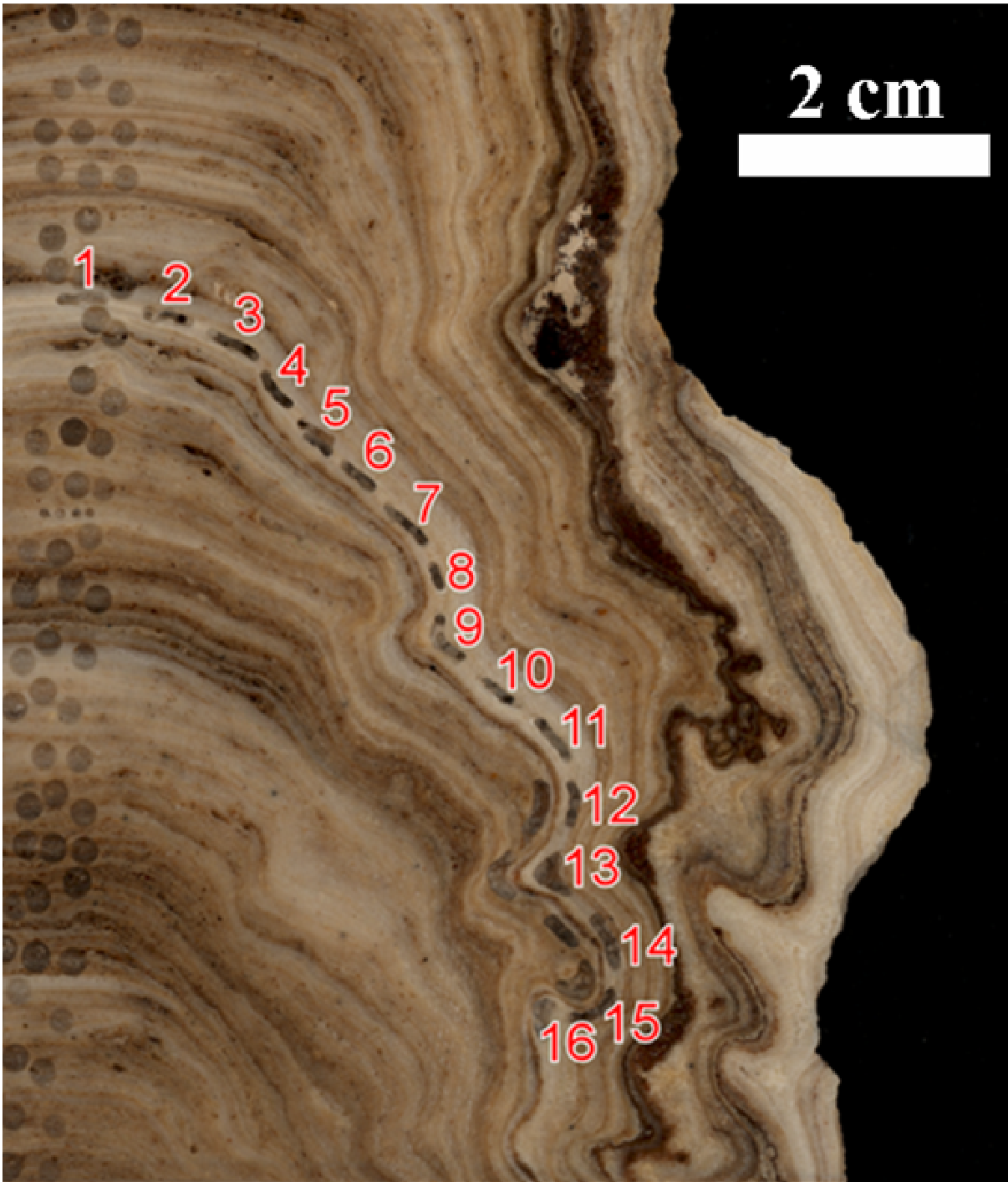
**Fig. 5-20.** Composizione isotopica nei tre punti dell'aggregato di aragonite del campione IZ46.

### 5.6.9 Campione BTW1

Il campione BTW1 è una stalagmite della Grotta Drotsky (Botswana) e rappresenta, come abbiamo visto, l'unico speleotema di questo studio che non proviene da una cavità sarda.

Una sezione verticale della stalagmite mette in mostra una successione di strati che dall'asse si protendono lungo i fianchi (fig. 5-21). In questo caso, trattandosi di una stalagmite, è nota la direzione di scorrimento delle acque che hanno depositato tale successione. Infatti l'acqua delle gocce impattanti sull'apice della stalagmite, dopo aver depositato carbonato di calcio nella zona apicale, comincia a scorrere lungo i fianchi. Durante il suo movimento verso il basso, il liquido continua a depositare, accrescendo così la stalagmite in larghezza. Si nota chiaramente che il profilo morfologico della stalagmite è cambiato spesso nel tempo a causa

delle differenti modalità di sovrapposizione degli strati. In alcuni casi le irregolarità dello strato sottostante non si conservano in quello successivo, perché prevale una tendenza al riempimento delle concavità. In altri casi, si osserva una crescita uniforme con spessori circa costanti nelle zone convesse e concave. Più raramente si nota invece la tendenza all'accentuazione delle ondulazioni morfologiche di uno strato sottostante, in seguito alle crescite più rapide nelle sporgenze.



**Fig. 5-21.** Sezione della stalagmite BTW1 e posizionamento dei 16 punti relativi alle analisi isotopiche.

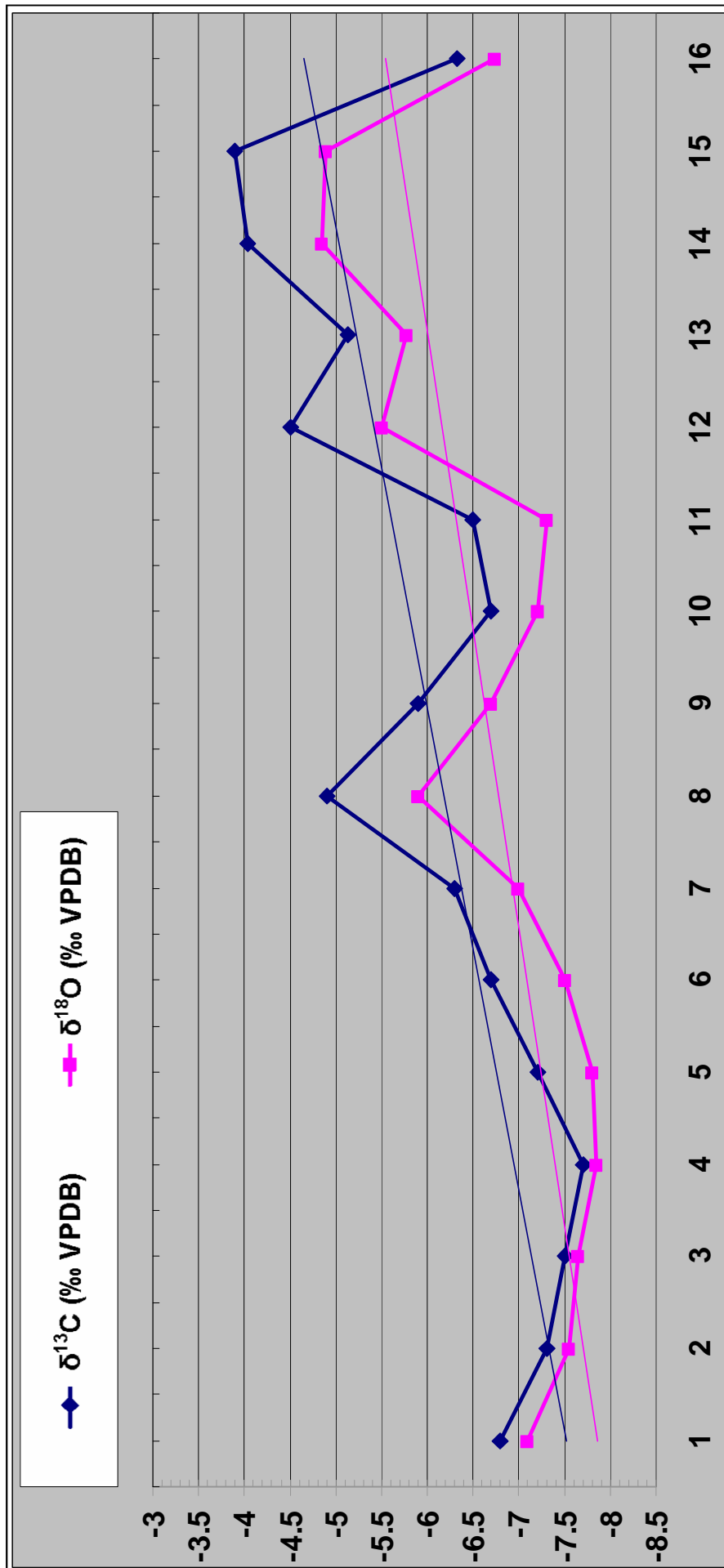


Fig. 5-22. Composizione isotopica lungo lo strato di calcite del campione BTW1.

Su questo campione è stato individuato uno strato di calcite chiara ed omogenea, a spessore circa costante (salvo una tendenza all'assottigliamento lungo la direzione del moto dell'acqua), formatosi su di un substrato a morfologia alquanto variabile. A partire dall'asse della stalagmite, sono state effettuate su tale aggregato massivo una serie di 16 analisi isotopiche allo scopo di mettere in evidenza eventuali relazioni tra la composizione isotopica e la morfologia del substrato. In fig. 5-21 viene riportato il dettaglio della posizione dei 16 punti analisi, mentre in fig. 5-22 vengono riportati i valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  ottenuti.

Innanzitutto anche in questo caso emerge una tendenza all'arricchimento in isotopi pesanti nella direzione del moto dell'acqua. Le tendenze sono mostrate dalle due rette in fig. 5-22. Inoltre è possibile notare un marcato controllo sul frazionamento isotopico da parte della morfologia del substrato. Il  $\delta^{13}\text{C}$  ed il  $\delta^{18}\text{O}$  aumentano sensibilmente in ogni passaggio da una concavità ad una convessità e diminuiscono con altrettanta evidenza da una convessità ad una concavità. I punti 8, 12, 14 e 15 in particolare, che rappresentano dei massimi relativi del frazionamento (fig. 5-22), corrispondono alle zone più sporgenti (fig. 5-21). Analogamente i punti 10, 11, 13 e 16, che rappresentano dei minimi relativi di frazionamento, giacciono su zone depresse del substrato. In questo campione sembrerebbe quindi che le perdite di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$  da una soluzione acquosa che ricopre un substrato irregolare siano maggiori nelle sporgenze rispetto alle depressioni. Tuttavia, ancora una volta, come già osservato in IZ52, IZ46 ed IZ70, un differente degassamento tra zone concave e convesse non è sufficiente a produrre un aggregato ramificato, trattandosi ancora una volta di un aggregato a spessore costante.

#### **5.6.10 Considerazioni sugli aggregati massivi**

Dei 4 aggregati massivi sottoposti ad analisi isotopiche lungo un singolo strato (IZ70, IZ46, IZ52 e BTW1) 3 hanno evidenziato un controllo del substrato sulla composizione isotopica. Questo risultato permette di affermare che la potenziale causa invocata inizialmente per spiegare la formazione degli aggregati ramificati è effettivamente presente in un film d'acqua. Tuttavia, il fatto che tale causa sia stata messa in evidenza anche negli aggregati massivi, induce a pensare che essa non possa rappresentare una condizione sufficiente alla genesi di un aggregato ramificato. Il fatto che ci sia una corrispondenza tra la simmetria del substrato e la simmetria del frazionamento non significa infatti che sia possibile evidenziare la stessa simmetria nelle variazioni in spessore. La corrispondenza tra simmetria del substrato, simmetria dello spessore e simmetria del frazionamento è stata però verificata nell'aggregato ramificato IZ40. Un degassamento differenziale legato alle irregolarità del substrato sembra

insomma aver luogo molto spesso, ma non sempre questo conduce alla formazione di aggregati ramificati (variazioni in spessore). Una possibile spiegazione potrebbe essere la seguente. Bisogna considerare il fatto che a parità di deposito su ciascun punto del substrato, il volume sovrastante per unità di superficie è maggiore nelle zone convesse rispetto alle zone concave. Questo significa che l'accrescimento è più rapido in una concavità rispetto ad una convessità. Ne consegue che per formare aggregati ramificati, in vero, non basterebbe una differenza di crescita tra zone concave e convesse ma sarebbe necessario che tale differenza superi un certo valore. Il controllo del substrato sul frazionamento può quindi effettivamente emergere senza che emerga una crescita maggiore nelle sporgenze.

Il fatto che anche in alcuni aggregati massivi sia possibile mettere in evidenza un effetto substrato sul frazionamento (come BTW1, IZ46 oppure IZ52) suggerisce però che almeno in qualche momento della genesi dell'aggregato le acque stazionino per un tempo sufficiente da acquisire un frazionamento differente nei diversi punti. Se il deposito avvenisse solamente da acque in movimento non sarebbe spiegabile per quale ragione nei passaggi dalle convessità alle concavità si osserva spesso un impoverimento in isotopi pesanti. Ammesso che l'acqua si arricchisca in isotopi pesanti più rapidamente nelle convessità, quando l'acqua passa da una convessità ad una concavità non può impoverirsi in isotopi pesanti. L'arricchimento in  $^{13}\text{C}$  e in  $^{18}\text{O}$  è infatti cumulativo nella direzione del moto dell'acqua; può aumentare di meno o al limite restare uguale ma non diminuire.

Il fatto che in fig. 5-22 al di là del *trend* di aumento nella direzione del moto dell'acqua possano esserci degli impoverimenti in isotopi pesanti da una zona convessa ad una concava, potrebbe significare che il deposito è la risultante di due diversi stadi: uno di movimento ed uno di stazionamento. Per spiegare meglio questo concetto partiamo dalla considerazione del fatto che in realtà l'analisi isotopica include una porzione di strato (intesa come spessore) che a sua volta è il risultato di innumerevoli eventi deposizionali. Possiamo considerare un evento deposizionale come causato da un impulso idrico o un'oscillazione di portata che consiste in un incremento del flusso fino ad un massimo, seguito da una riduzione in portata che può condurre alla cessazione dell'alimentazione. Possiamo suddividere tale impulso in due momenti. Un primo stadio in cui l'acqua scorre per gravità sullo speleotema (periodo gravifico) ed un secondo stadio in cui la cessazione di alimentazione favorisce la permanenza di un film d'acqua capillare in evaporazione (periodo capillare). La durata del primo stadio dipende dall'ampiezza dell'impulso idrico, la durata del secondo dal tempo che intercorre fra due impulsi successivi. Ne consegue che impulsi lunghi e poco distanziati fanno sì che la durata del primo stadio sia mediamente più lunga rispetto alla durata del secondo. Mentre

impulsi molto brevi ma separati da lunghi intervalli temporali fanno sì che il periodo capillare sia mediamente più lungo del periodo gravifico. In questo secondo caso la lunga durata del periodo capillare può condurre alla completa evaporazione dell'acqua. Mentre nel caso in cui la distanza tra gli impulsi sia molto breve (ad esempio per un clima mediamente più umido), la completa evaporazione dell'acqua nel periodo capillare non si verifica a causa delle frequenti riprese dell'alimentazione.

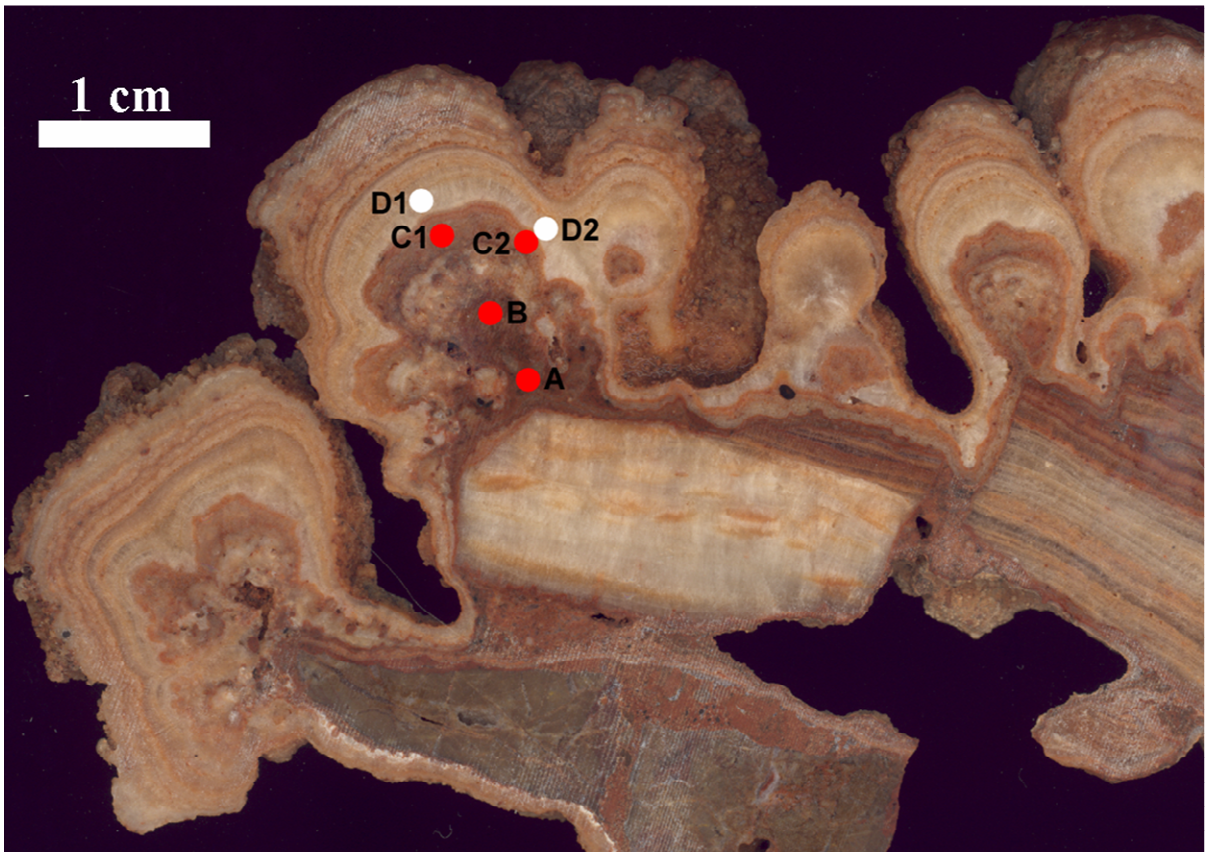
Il primo stadio di ogni impulso dovrebbe favorire la formazione di un aggregato massivo, in quanto l'acqua che deposita si muove per gravità ed omogeneizza le condizioni ambientali lungo il fronte di crescita.

Il secondo stadio invece dovrebbe favorire la formazione di un aggregato ramificato. Infatti lo stazionamento dell'acqua dovrebbe permettere alla soluzione acquosa di differenziarsi nel tempo a seconda del punto che occupa nel substrato.

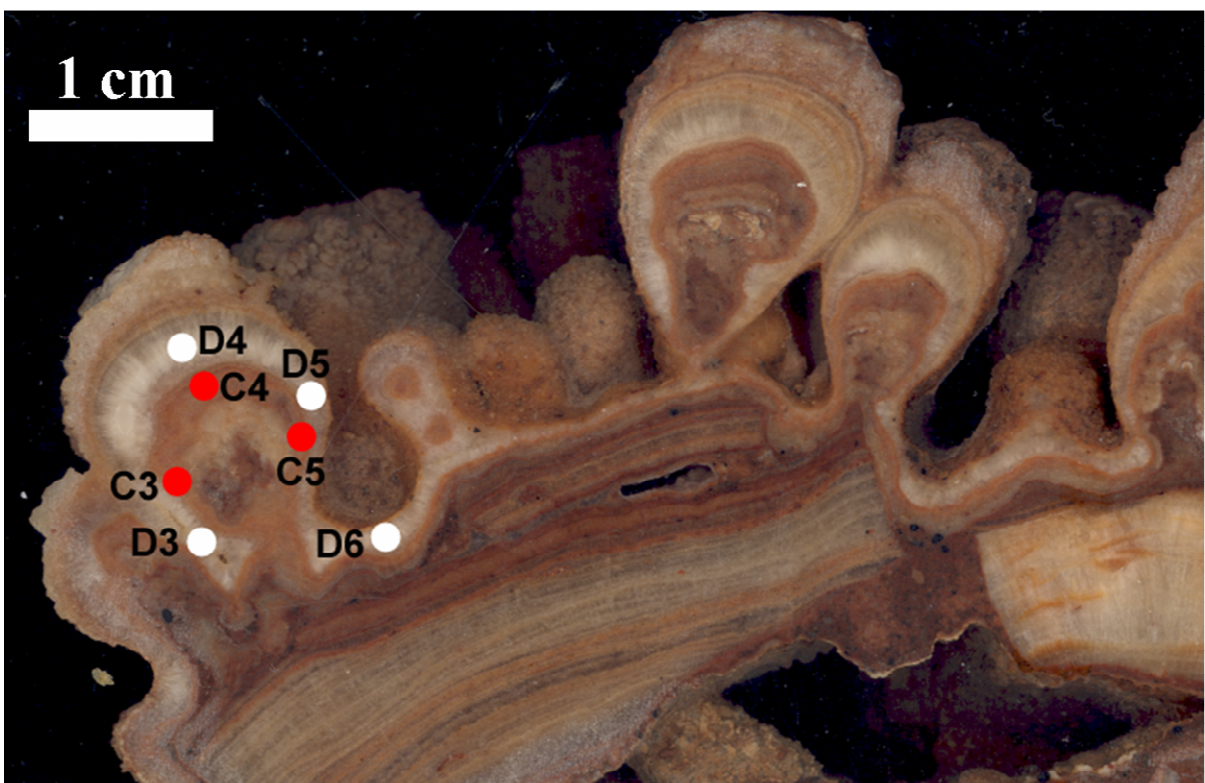
Dalla sovrapposizione di tutti questi depositi relativi ai diversi eventi idrici, l'aggregato finale potrà quindi risultare, a seconda dei casi, un aggregato massivo o ramificato. Questo meccanismo, basato sulla suddivisione in due stadi può spiegare sia il *trend* di aumento del frazionamento nella direzione del moto dell'acqua, sia l'aumento del frazionamento da zone concave a zone convesse in entrambe le direzioni (nella direzione del moto dell'acqua e nella direzione contraria). Il primo effetto sarebbe infatti la conseguenza del contributo al frazionamento dato nei periodi gravifici, il secondo effetto deriverebbe invece dal contributo al frazionamento dato dalle acque che depositano nei periodi capillari.

### **5.6.11 Campione COR1**

Il campione COR1 è un coralloide subaereo rinvenuto sul fondo di una cavità ad andamento verticale (Grotta del Corallo). Il campione si trovava adagiato sul pavimento a cui non era saldato. Il substrato sopra il quale si sono formati i coralloidi è costituito da alcuni frammenti caduti dalle parti alte, rappresentati sia da roccia incassante che da speleotemi. Questo si può notare oltre che dalla forma di insieme del campione anche dalle sue sezioni, mostrate in fig. 5-23 e 5-24. Dalle sezioni si nota inoltre che la formazione delle ramificazioni coralloidi ha origine a partire dalle zone spigolose di questi frammenti. In ciascun ramo coralloide si possono distinguere diversi strati, fra i quali due a maggiore spessore. Il primo, di colore marrone, è costituito da un disordinato ammasso di calcite microcristallina che in corrispondenza di alcuni livelli è mista ad aragonite. Tale strato potrebbe essere definito come



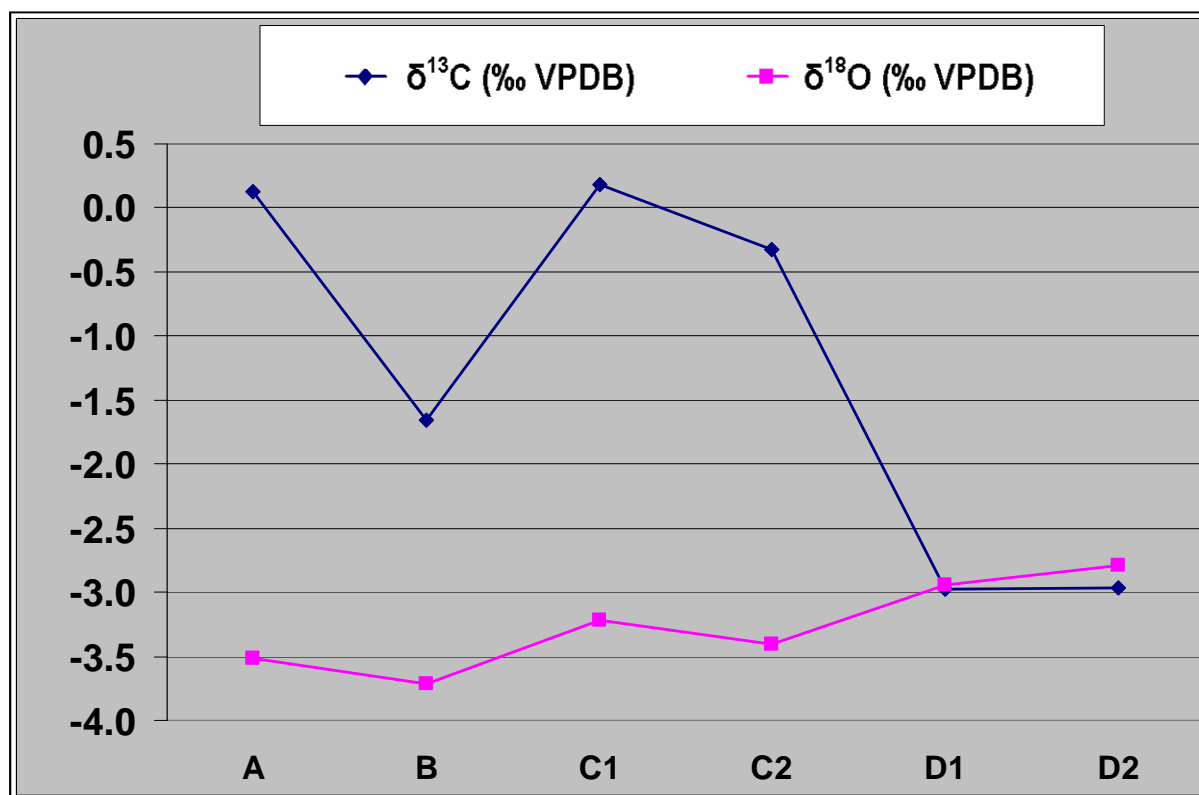
**Fig. 5-23.** Prima sezione del campione COR1 con indicati i punti in cui sono state effettuate le analisi isotopiche. I punti rossi si trovano nella calcite, i punti bianchi nell'aragonite.



**Fig. 5-24.** Seconda sezione del campione COR1 con indicati i punti in cui sono state effettuate le analisi isotopiche. I punti rossi si trovano nella calcite, i punti bianchi nell'aragonite.

uno pseudoaggregato ramificato, più che aggregato ramificato. Il secondo strato, chiaro e di aspetto cristallino, è costituito da un aggregato di aragonite, che può essere definito aggregato ramificato (corallite massiva). In tale aggregato la tendenza alla ramificazione risulta meno accentuata rispetto allo strato di calcite sottostante.

Sono state realizzate una serie di analisi isotopiche, sia lungo strati singoli, sia in sequenza su diversi livelli. In fig. 5-23 è mostrata la posizione dei punti analisi relativi ad una prima sezione. Quattro punti sono qui allineati su diversi livelli secondo la sequenza: A, B, C1 e D1 mentre i due punti C2 e D2 sono situati in posizione più decentrata, rispettivamente sullo stesso livello dei punti C1 e D1. Lo strato in cui sono localizzati i punti D1 e D2 è costituito da aragonite mentre lo strato marrone in cui si trovano i punti rimanenti è costituito da calcite. Nel seguito identificheremo lo strato calcitico in cui si trovano i punti C1 e C2 semplicemente come livello C e quello aragonitico sovrastante come livello D.



**Fig. 5-25.** Variazione della composizione isotopica lungo la sequenza A, B, C1 e D1 della prima sezione di COR1. Le due analisi C2 e D2 fanno riferimento a due punti decentrati dall'asse della sequenza, rispettivamente sullo stesso livello dei punti C1 e C2.

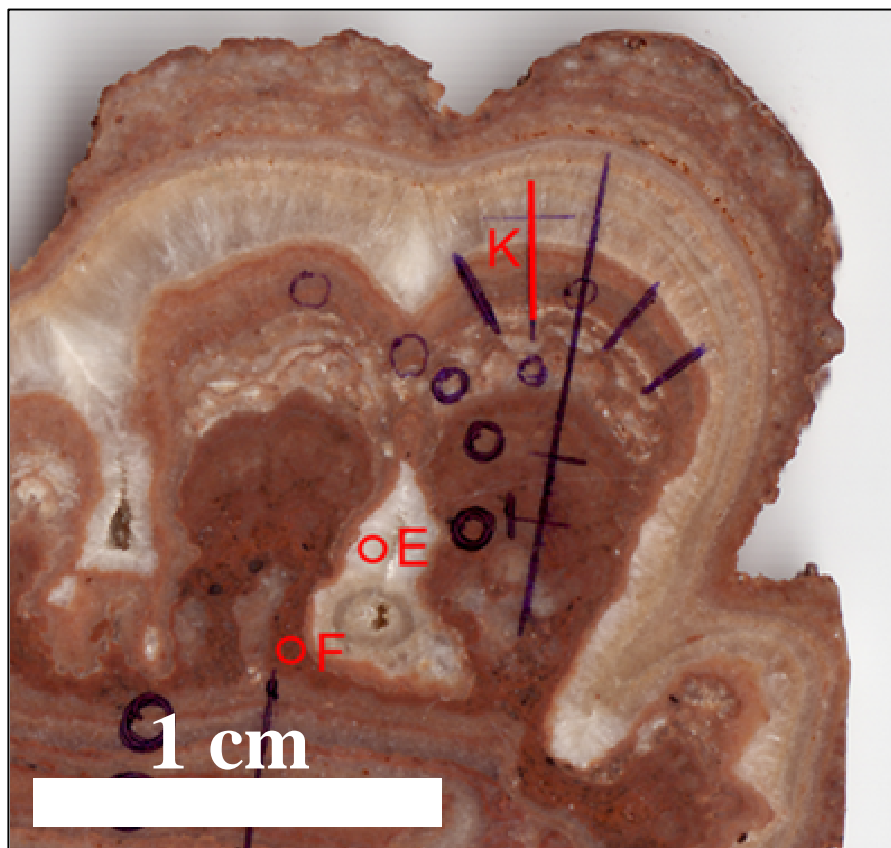
La fig. 5-25 mostra le variazioni del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  lungo la sequenza sopra riportata, compresi i punti decentrati. Risalta immediatamente il sensibile decremento del  $\delta^{13}\text{C}$  tra lo strato di calcite (livello C) e quello seguente di aragonite (livello D). Nei punti C1 e C2 infatti



il  $\delta^{13}\text{C}$  è pari a +0.18‰ e -0.32‰ ma si riduce nei punti D1 e D2 a -2.98‰ e -2.97‰. La differenza è notevole, soprattutto se si considera che riguarda un passaggio da calcite ad aragonite. Valgono in questo caso le stesse considerazioni fatte per la terza sezione del campione IZ40. Nel senso che soltanto un sensibile impoverimento in  $^{13}\text{C}$  nelle soluzioni acquose può giustificare una tale riduzione dei valori di composizione isotopica nel solido. In teoria, una riduzione sarebbe anche possibile a seguito di una diminuzione di temperatura nel luogo di deposito ma questo sembra meno plausibile in ambiente di grotta. Anche una diminuzione a seguito di evoluzione climatica in senso umido sembra improbabile, perché questo sarebbe in contraddizione con il passaggio di fase calcite-aragonite, che dovrebbe essere caratterizzato da un incremento del rapporto Mg/Ca e quindi da una evoluzione verso minori portate. Siamo più propensi a ritenere che questa brusca riduzione del  $\delta^{13}\text{C}$  sia dovuta in questo caso ad una diminuzione dello stato di saturazione. È utile tuttavia osservare la variazione degli elementi minori o in tracce lungo una traversa realizzata tramite LA-ICPMS in corrispondenza del passaggio dal livello C al livello D. Tale analisi può infatti fornire delle indicazioni circa le differenze di portata tra le acque alimentanti il livello C ed il livello D.

La fig. 5-26 indica il posizionamento della traversa, denominata con la lettera K. Il primo punto della traversa (K1) ricade su uno strato sottile di aragonite bianca alla base, i successivi 8 punti (intervallo K2-K9) riguardano lo strato marrone di calcite del livello C, mentre gli ultimi 7 punti (intervallo K10-K16) si trovano nello strato di aragonite del livello D. In fig. 5-27 sono riportate in scala logaritmica le variazioni delle concentrazioni degli elementi minori e in tracce rinvenuti lungo la traversa K. Si nota che il passaggio aragonite-calcite è confermato tra il punto K1 ed il punto K2 dal brusco incremento in Mg e dal brusco decremento in Sr. Analogamente il passaggio calcite-aragonite è confermato tra il punto K9 ed il punto K10 dall'aumento in Sr e dalla diminuzione in Mg. Si osserva inoltre che tipici elementi costituenti il sedimento argilloso, quali Si, Al, K, Fe e Mn, sono covarianti tra loro. Tali elementi subiscono un netto incremento dall'aragonite basale (punto K1) alla calcite del livello C (punto K2), mantengono i valori più elevati lungo tutto questo strato di calcite e diminuiscono nuovamente nello strato di aragonite del livello D. Nel tratto terminale, in corrispondenza di alcuni orizzonti in cui l'aragonite è più scura, si osserva un nuovo incremento di tali elementi. A giudicare dall'incremento del Mg in questi ultimi due punti (K15 e K16) non è da escludere che in corrispondenza di questo orizzonte possa comparire anche una quantità minoritaria di calcite. Dall'esame della traversa K emerge in definitiva la presenza di una frazione detritica e soprattutto una maggiore abbondanza di questa nella calcite rispetto all'aragonite, che giustifica tra l'altro la diversa colorazione. Ciò risulta

alquanto evidente dalla fig. 5-28, la quale pone a confronto le analisi chimiche di due punti a notevole differenza cromatica, detti E ed F, il primo sull'aragonite ed il secondo sulla calcite. La posizione di questi due punti è indicata in fig. 5-28. Oltre alla notevole differenza in Fe, Si e Al tra il punto marrone e quello bianco, si nota anche che le concentrazioni raggiunte dal Mg nel punto F (calcite contenente detrito) sono molto maggiori di quelle possibili nella sola calcite. Questo dimostra che una parte del Mg presente nella calcite di tale campione deriva da fasi estranee, per cui non è stato possibile determinare la percentuale in Mg di questa calcite per via chimica. A giudicare dallo *shift* del picco di diffrazione più intenso della calcite, come mostra la fig. 3-4, la percentuale in  $MgCO_3$  nella calcite di tale campione (livello C) risulta appena maggiore al 4%. L'andamento della concentrazione del P lungo la traversa è in linea con l'andamento delle impurità, a riprova che la presenza di una certa quantità di materiale detritico è indice di una maggiore portata d'acqua. Se poniamo in relazione la portata con la quantità di detrito presente, a sua volta connessa al colore esibito, risulta che la calcite si forma in condizioni di maggiore portata, dal momento che questa differisce sempre nettamente dall'aragonite per il colore. Una serie di analisi XRD, effettuate sulle polveri prelevate da diversi punti in questo campione, hanno mostrato infatti una stretta relazione tra il colore e i due polimorfi presenti. Le zone marroni sono sempre costituite da calcite, quelle chiare sempre da aragonite. Le zone a colorazione intermedia, contengono entrambe le fasi.



**Fig. 5-26.** Fettina del campione COR1 studiata tramite Laser Ablation-ICPMS. Vengono indicati la traversa K ed i punti E ed F.

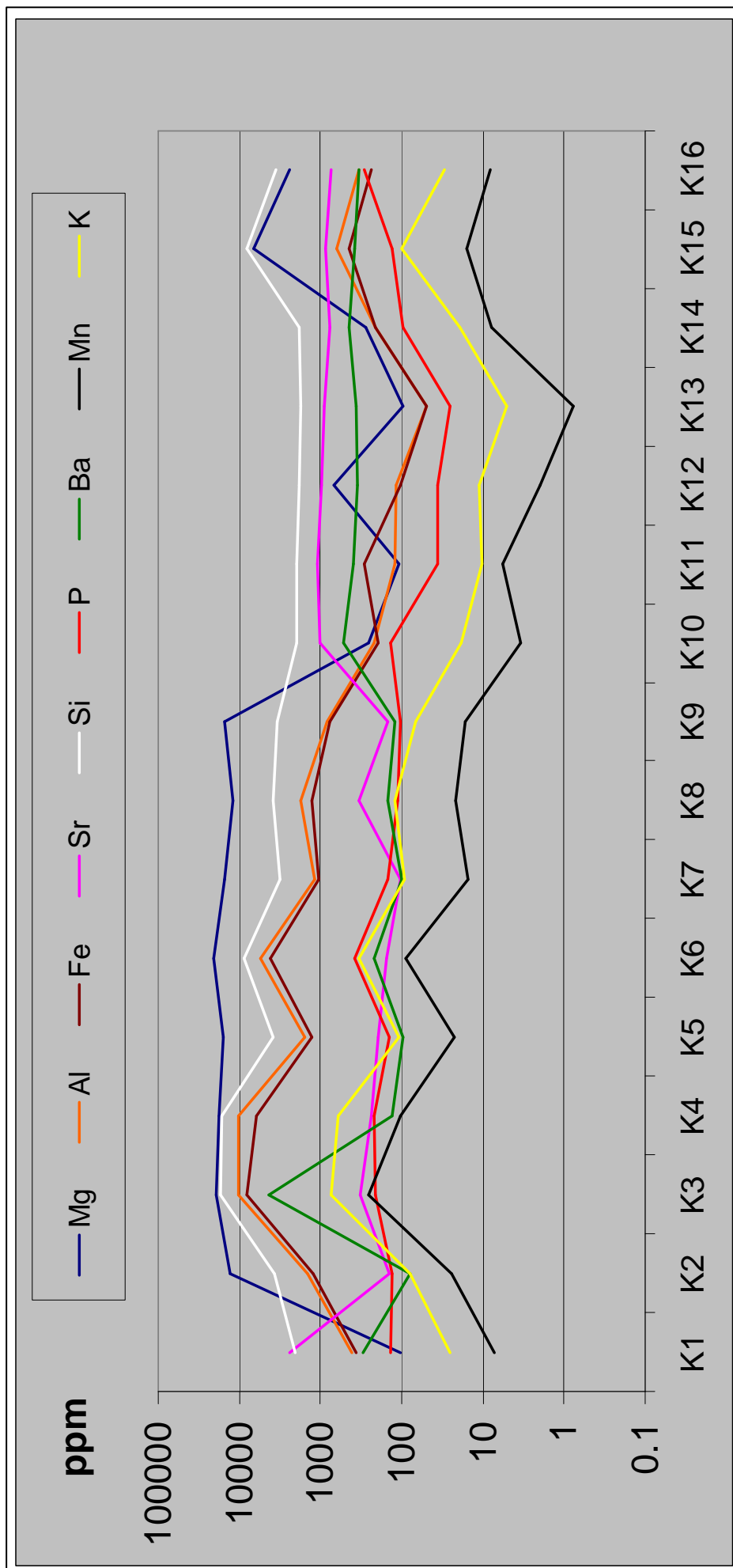
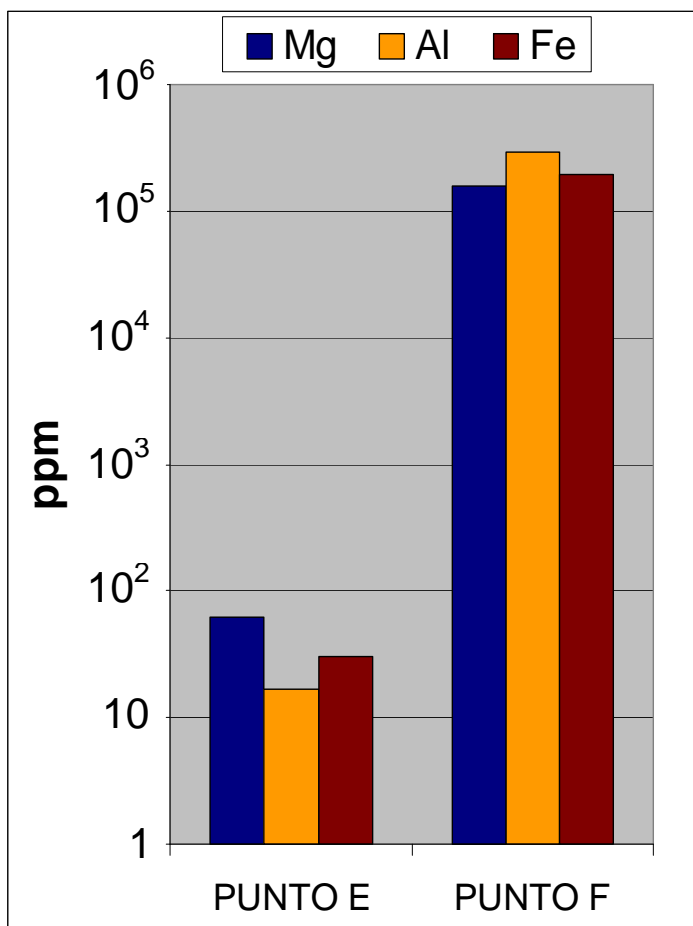


Fig. 5-27. Concentrazioni in ppm di vari elementi minori o in tracce lungo la traversa K.



**Fig. 5-28.** Confronto in scala logaritmica delle concentrazioni in Mg, Al e Fe nei punti E ed F.

Ritornando alla sequenza di analisi isotopiche di fig. 5-25 si può quindi dire che effettivamente sembrerebbe esserci stato un decremento di portata dal livello C (punti C1 e C2) al livello D (punti D1 e D2). La riduzione del frazionamento isotopico del carbonio dallo strato di calcite a quello di aragonite sembrerebbe quindi poter essere spiegato solo con un decremento del grado di sovrasaturazione. Questo è in accordo con quanto osservato al passaggio calcite-aragonite nella terza sezione del campione IZ40 e con quanto finora detto nei precedenti capitoli. Infatti se l'acqua ha una maggiore portata, oltre ad avere una maggiore capacità di trasportare il detrito, ha avuto meno tempo di evolversi, per cui presenta rapporti Mg/Ca non elevati e ciò favorisce la formazione di calcite. Inoltre l'acqua a maggiore portata è più lontana dall'equilibrio perché ha avuto meno tempo di depositare carbonato di calcio e la sovrasaturazione è più elevata rispetto alle soluzioni lente ed evolute (prossime all'equilibrio). Una tendenza analoga a quella mostrata tra il livello C ed il livello D si osserva anche dal punto A al punto B. In questo caso si tratta di due punti nella calcite, tuttavia la riduzione del  $\delta^{13}\text{C}$  dal punto A al punto B nella calcite è seguita dalla precipitazione di

aragonite. Tra la calcite marrone dei punti A e B e quella del livello C si interpone infatti uno strato più chiaro contenente aragonite mista a calcite. Si ripropone quindi la tendenza alla diminuzione del  $\delta^{13}\text{C}$  man mano che si avvicina il momento in cui precipita aragonite.

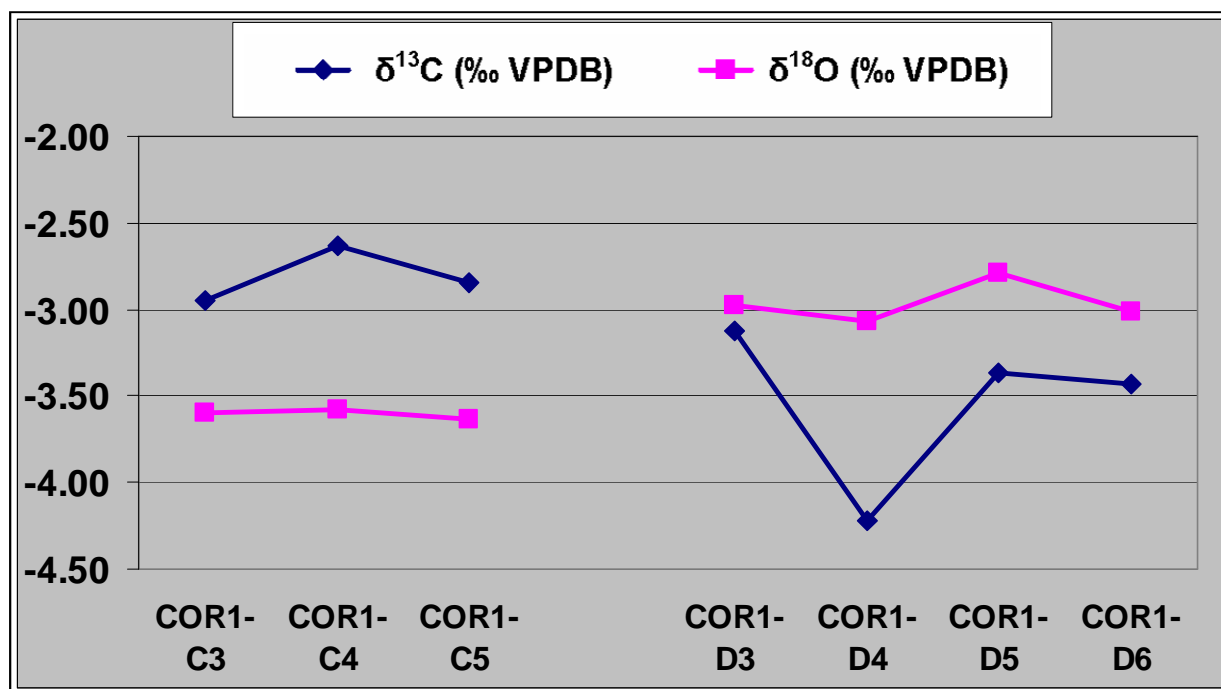
Le frequenti alternanze calcite-aragonite suggeriscono inoltre una variabilità ciclica delle condizioni ambientali che presiedono alla genesi di questo coralloide.

Per quanto riguarda la variazione del  $\delta^{18}\text{O}$  invece, si nota che dal livello C al livello D è presente un incremento di appena 0.28‰ (da -3.22‰ di C1 a -2.94‰ di D1). Considerato che al passaggio da una calcite con il 4% in  $\text{MgCO}_3$  ad aragonite ci si dovrebbe aspettare un incremento ancora maggiore a parità di altre condizioni (pari a 0.52‰), in realtà le acque da cui precipita l'aragonite sarebbero meno ricche anche in  $^{18}\text{O}$ . Anche circa questo aspetto le osservazioni sul campione COR1 sono in linea con le osservazioni fatte al passaggio calcite-aragonite nel campione IZ40. Sembrerebbe infatti che durante il periodo della calcite anche in questo campione siano state più intense sia l'alimentazione, sia l'evaporazione.

È noto che durante periodi più caldi rispetto alla media, l'umidità relativa delle grotte è maggiore e l'evaporazione è resa più difficile perché l'aria calda che entra nelle cavità si raffredda e tende a condensare. Al contrario, durante stagioni fredde, l'aria che entra all'interno, riscaldandosi diminuisce la sua umidità relativa e favorisce l'evaporazione. È anche noto che per quanto concerne il clima della Sardegna sud-occidentale il periodo dell'anno più piovoso corrisponde anche al periodo più freddo, mentre il periodo più caldo è generalmente abbastanza arido. Potrebbe quindi essere logico pensare che quando si formava la calcite in questo campione il clima fosse a dominanza freddo-umido, mentre durante la formazione di aragonite fosse prevalentemente caldo-secco. Una maggiore evaporazione durante il periodo della calcite è anche suggerita dalla forma dei rami coralloidi di calcite, che presentano una maggiore tendenza alla ramificazione. L'evaporazione infatti risulta maggiore nelle zone più sporgenti, dove conseguentemente si ha un deposito più rapido rispetto alle zone depresse. Più forte è l'evaporazione, più forte è la tendenza all'accentuazione delle sporgenze. I veli d'acqua infatti tendono a bagnare le zone che si asciugano prima e ciò determina anche un movimento dell'acqua, per capillarità, verso le zone più esposte all'evaporazione.

Se si osservano le variazioni laterali del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  tra il punto C1 ed il punto C2 si nota una differenza di frazionamento con valori più elevati nella zona apicale sia per  $\delta^{13}\text{C}$  che per  $\delta^{18}\text{O}$ . Tuttavia tali differenze risultano questa volta abbastanza contenute (0.50‰ per il C e 0.19‰ per l'O) non solo rispetto a quelle osservate nel campione IZ40 ma anche rispetto ad alcuni aggregati massivi (BTW1). Nello strato di aragonite non si osserva alcun

frazionamento tra il punto D1 e D2 per quanto riguarda il carbonio e per quanto riguarda l'ossigeno il frazionamento nella zona più esposta risulta addirittura minore. In questo campione quindi non si può dire, specie per il livello D, che le più rapide crescite osservate nelle sporgenze siano da attribuire a diverse perdite di CO<sub>2</sub> e/o di H<sub>2</sub>O dal velo d'acqua nelle varie parti dello speleotema.



**Fig. 5-29.** Variazione della composizione isotopica lungo l'aggregato di calcite (livello C) e l'aggregato di aragonite (livello D) nella seconda sezione del campione COR1.

Onde indagare meglio su questo punto consideriamo la seconda sezione del campione COR1 (fig. 5-24), in cui sono state realizzate ulteriori analisi lungo i due livelli secondo una serie di punti rappresentativi di depositi coevi. I punti D3, D4, D5 e D6 fanno riferimento ad analisi lungo zone diverse del livello D, mentre i punti C3, C4 e C5 si riferiscono a zone diverse del livello C. In fig. 5-29, dove vengono riportati i valori dei delta, si nota innanzi tutto che anche in questa sezione il δ<sup>13</sup>C è maggiore nel livello C (calcitico) rispetto al livello D (aragonitico). Al contrario il δ<sup>18</sup>O risulta maggiore nell'aragonite rispetto alla calcite. La variazione del δ<sup>18</sup>O corrisponde tuttavia a quella aspettata al passaggio tra una calcite magnesifera con il 4% in MgCO<sub>3</sub> ed un'aragonite. Per quanto riguarda invece le variazioni laterali lungo i singoli strati si osserva che nello strato di calcite il punto più prominente (C4) mostra un frazionamento

maggiore rispetto ai punti più depressi (C3 e C5), ma come nella sezione precedente la differenza è contenuta (circa 0.5‰ per il C, entro l'errore analitico per l'O). Nello strato di aragonite invece il punto apicale (D4) presenta valori alquanto minori rispetto ai punti più depressi, raggiungendo una differenza massima pari ad 1.10‰ in  $\delta^{13}\text{C}$ , rispetto al punto D3 ed una differenza massima di 0.88‰ in  $\delta^{18}\text{O}$ , rispetto al punto D5. Anche in questa sezione risulta quindi, come nella precedente, che un frazionamento leggermente maggiore nelle zone più esposte è presente solo nello strato di calcite. Nello strato di aragonite invece ancora una volta ciò non è verificato.

Le variazioni in spessore dello strato di aragonite in definitiva non sembrano dipendere in questo caso da diverse crescite dovute a diversa perdita di  $\text{CO}_2$  da un ipotetico velo d'acqua sulla superficie del fronte di crescita. Questo risultato è in opposizione con la prima ipotesi di Slyotov. Ciò suggerisce che l'acqua che deposita tale aggregato di aragonite non diventa sovrasatura nel luogo in cui deposita ma vi giunge già sovrasatura. È come se l'acqua abbia già perso la quantità di  $\text{CO}_2$  che la rende sovrasatura in un luogo diverso. Se ad esempio supponiamo che il velo d'acqua sulla superficie del fronte di crescita derivi da un effetto *splash*, ovvero da schizzi d'acqua gocciolante da stalattiti sovrastanti, tale acqua arriva già sovrasatura nel luogo di deposito e non accresce ulteriormente la sua sovrasaturazione. Ne consegue che l'acqua non può neppure diventare diversamente sovrasatura in funzione della forma del substrato. In questo caso la differenza in spessore dell'aggregato risultante non è controllata da perdite differenziali di  $\text{CO}_2$  lungo il fronte, ma dalla quantità di nutriente che nell'unità di tempo alimenta le diverse zone del substrato. La variazione del frazionamento inoltre dovrebbe essere caotica. In accordo con la seconda ipotesi di Slyotov, le zone sporgenti sono però ancora una volta favorite rispetto a quelle depresse in quanto possono ricevere l'idroaerosol derivante dall'effetto *splash* da un maggior numero di angolazioni (fig. 5-2). Questo meccanismo può spiegare la mancata corrispondenza tra le variazioni in spessore e le variazioni del frazionamento isotopico in questo campione. Nel caso dello strato di calcite l'alimentazione è probabilmente la stessa, con la differenza che l'acqua in arrivo, essendo proveniente da stalattiti a maggiore portata, è meno evoluta e quindi ha ancora un certo quantitativo di  $\text{CO}_2$  da perdere. Questo fa emergere nello strato di calcite una leggera variazione del frazionamento in funzione della morfologia del substrato. Inoltre l'acqua che deposita lo strato di calcite giunge ricca di detrito, visto che, date le elevate portate, tale detrito può essere trasportato fino al coralloide. Naturalmente però non appena l'acqua gravifica, successivamente all'effetto *splash*, diventa acqua capillare, non può più trasportare il detrito e lo deposita insieme alla calcite. In queste condizioni la presenza di particelle

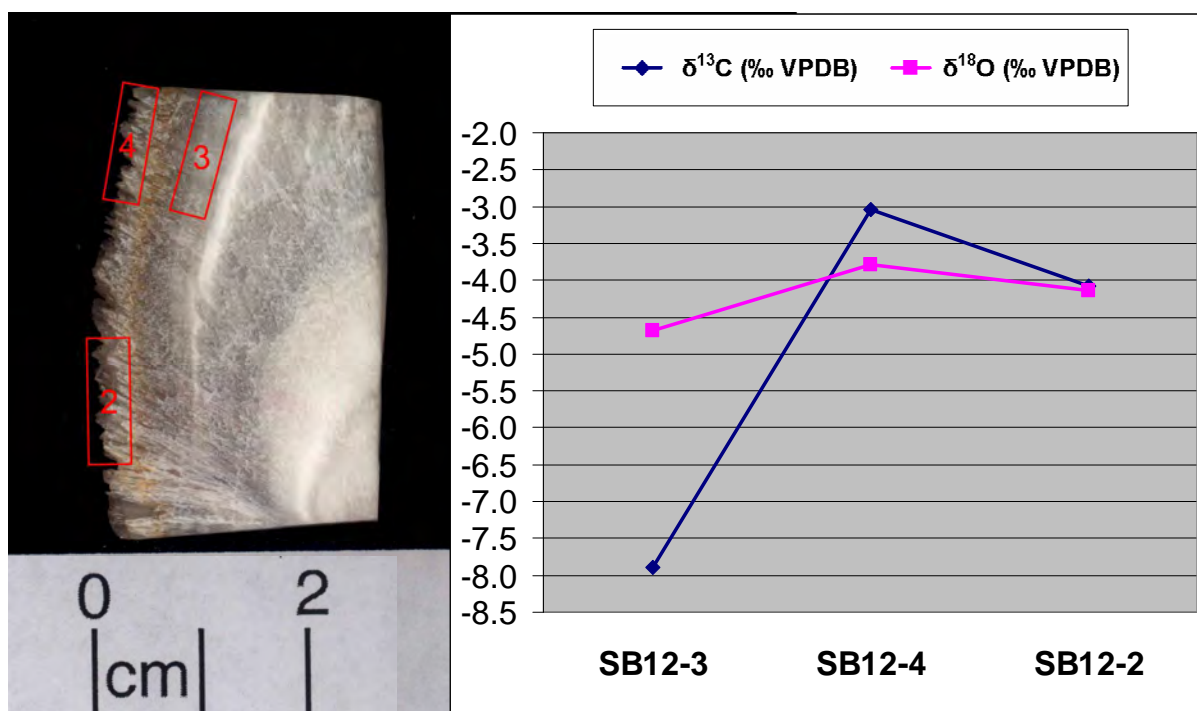
detritiche, associata ad una notevole sovrasaturazione (ulteriormente incrementata anche dall'effetto *splash*), agevola la nucleazione rapida di calcite, probabilmente attorno alle impurità co-precipitate. Ne risulta uno pseudoaggregato colorato di calcite microcristallina. Il tempo perché si verifichi una sovrasaturazione differenziale aggiuntiva lungo il substrato in tal caso sarebbe scarso e le variazioni del frazionamento in funzione delle irregolarità del substrato sarebbero appena percettibili. Naturalmente nel caso dello strato di aragonite le impurità non sono presenti perché l'acqua arriva sul coralloide già "pulita". In tal caso infatti il liquido ha già depositato le impurità nelle stalattiti, dove la portata e l'energia di trasporto del detrito non sono sufficienti a mantenerlo in sospensione. L'assenza di impurità associata al basso grado di sovrasaturazione spiega inoltre le caratteristiche strutturali dell'aggregato di aragonite, costituito da cristalli che cominciano a formarsi a partire dal substrato e costituiscono un aggregato vero e proprio.

Riassumendo, le analisi delle variazioni degli elementi in tracce, delle variazioni isotopiche dell'O e del C, nonché delle variazioni di fase e strutturali di tale coralloide subaereo suggeriscono che la sua genesi sia riconducibile ad un effetto *splash*, o comunque al deposito di un idroaerosol già sovrasaturato. Il coralloide subaereo COR1 da questo punto di vista si differenzia dal coralloide IZ40. La possibilità di una genesi per effetto *splash* è compatibile con la sua collocazione nel pavimento, alla base di una frattura rivestita da stalattiti. Come nel caso del coralloide IZ40 però il coralloide COR1 sembra essersi formato sotto condizioni ambientali instabili e variabili ciclicamente nel tempo.

### 5.6.12 Campione SB12

In fig. 5-30 è riportato un campione di aragonite costituito da un frammento di stalagmite (aggregato massivo), il quale nella parte esterna risulta rivestito da *frostworks* (aggregato ramificato). In questo caso si nota quindi l'evoluzione nel tempo di un aggregato massivo in un aggregato ramificato. Le due analisi relative ai *frostworks* (punto 2 e punto 4) mostrano un arricchimento in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  rispetto all'analisi della zona massiva (punto 3). Questo dato è in accordo con quanto detto circa le differenze ambientali che favoriscono la formazione di aggregati massivi e ramificati, in particolare per quanto riguarda la mobilità dell'acqua. L'arricchimento in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  nell'aggregato ramificato (*frostworks*) rispetto a quello massivo (stalagmite) suggerisce che la transizione morfologica corrisponde ad una transizione di portata delle acque alimentanti, con progressiva riduzione della mobilità di queste.





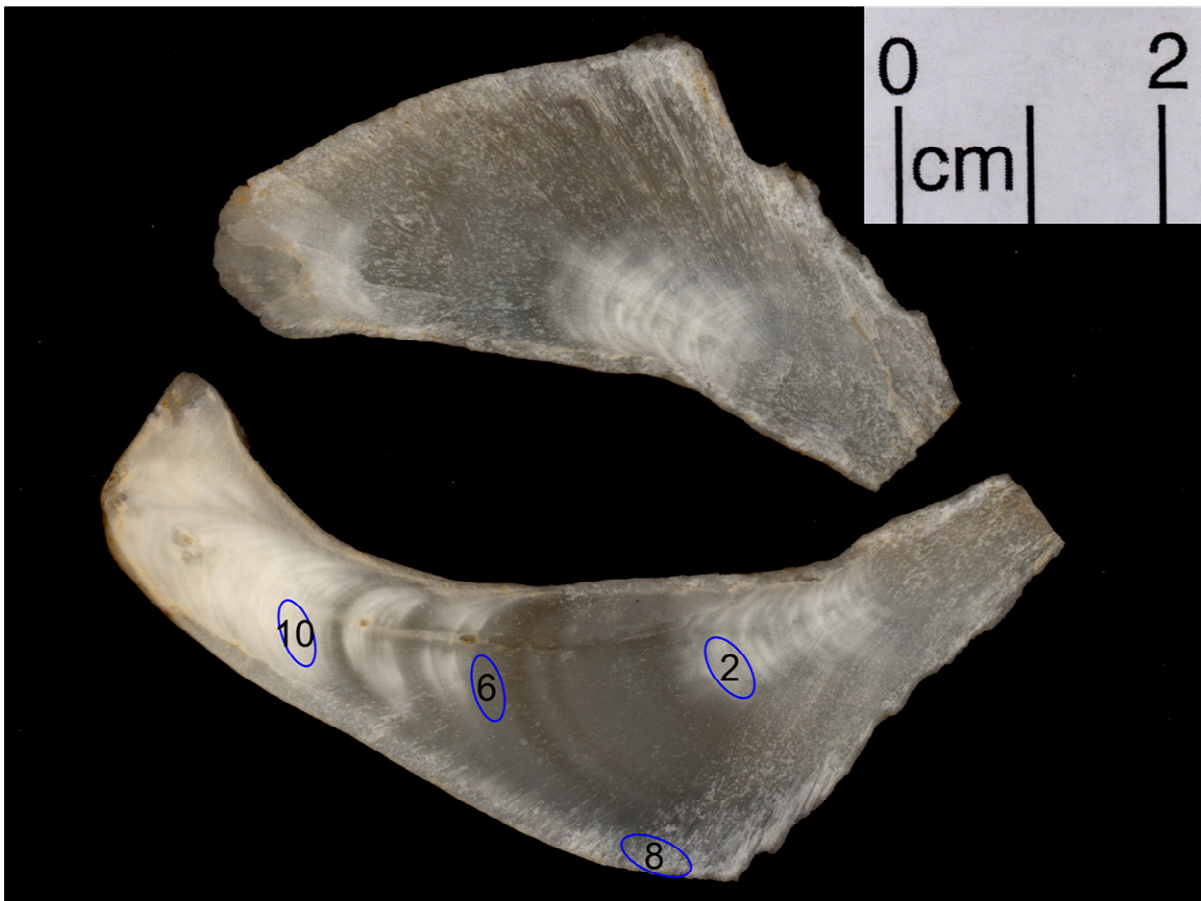
**Fig. 5-30.** Sezione del campione SB12, dettaglio delle aree sottoposte ad analisi isotopiche e risultati ottenuti.

### 5.6.13 Campione SP3

In fig. 5-31 è riportata la sezione di una spessa eccentrica di aragonite, nella quale è possibile anche osservare il canalicolo interno di alimentazione. Tramite il canalicolo una soluzione acquosa giungeva all'estremità dell'eccentrica per capillarità, favorendone l'allungamento. In questi casi l'acqua che fuoriesce dall'orifizio apicale forma un velo capillare di soluzione che deposita carbonato di calcio attorno al poro di uscita. Tuttavia in alcuni periodi l'acqua poteva probabilmente muoversi sotto l'effetto della gravità, alimentando maggiormente la parte dell'eccentrica rivolta verso il basso. Ciò è suggerito dall'asimmetria morfologica dell'eccentrica, caratterizzata da crescite diseguali tra i subindividui del fianco "ventrale" rispetto a quelli del fianco "dorsale". Eccentriche di questo genere vengono anche dette "*Butterfly*" (Hill & Forti, 1997).

Lungo la sezione sono state effettuate delle analisi isotopiche, tre delle quali presso l'orifizio di alimentazione, in diversi stadi di sviluppo dell'eccentrica (punti 2, 6 e 10), ed una nella zona bassa decentrata (punto 8) sullo stesso livello del punto 6. Se si considerano i tre punti in sequenza della zona apicale si osserva una progressiva riduzione del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  (fig. 5-32), ma nel punto 8 (quello decentrato sullo stesso livello del punto 6), si osserva un incremento rispetto al punto 6. In questo caso la direzione del moto dell'acqua è nota, visto

che questa raggiunge il punto 6 prima del punto 8. La soluzione che deposita nel punto 8 risulta quindi più evoluta rispetto al punto 6. Ciò è in accordo col meccanismo genetico sopra descritto, dato che come più volte appurato, le soluzioni risultano tanto più arricchite in isotopi pesanti quanto più sono residuali, a seguito delle maggiori perdite subite sia di  $\text{CO}_2$  che di  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 5-31.** Sezione di un' eccentrica di aragonite su cui sono state ottenute quattro analisi isotopiche, nei punti indicati.

L'acqua che forma le eccentriche evapora completamente dalla loro superficie. Nonostante ciò il  $\delta^{18}\text{O}$  in questo campione ha valori compresi tra  $-4.42\text{‰}$  e  $-3.15\text{‰}$ , molto simili a quelli di speleotemi massivi come la colata di aragonite IZ46. La soluzione acquosa che fuoriesce dall'orifizio sembra quindi depositare  $\text{CaCO}_3$  per perdita di  $\text{CO}_2$  quando l'evaporazione non ha ancora avuto modo di arricchire troppo l'acqua in  $^{18}\text{O}$ . Una volta che l'acqua raggiunge l'equilibrio, le ulteriori perdite di  $\text{H}_2\text{O}$  sembrano non contribuire ad ulteriore precipitazione se non in maniera molto subordinata.

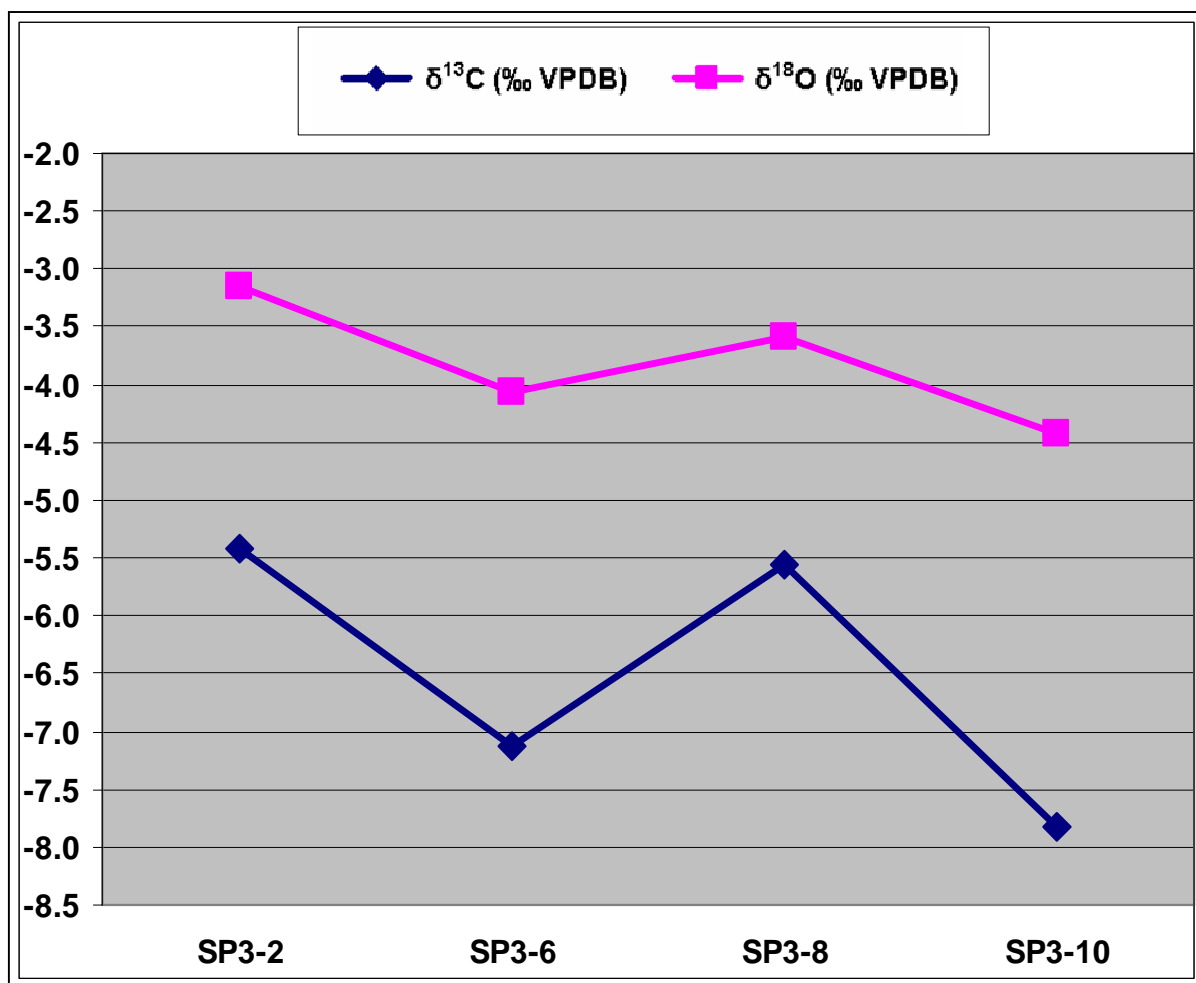
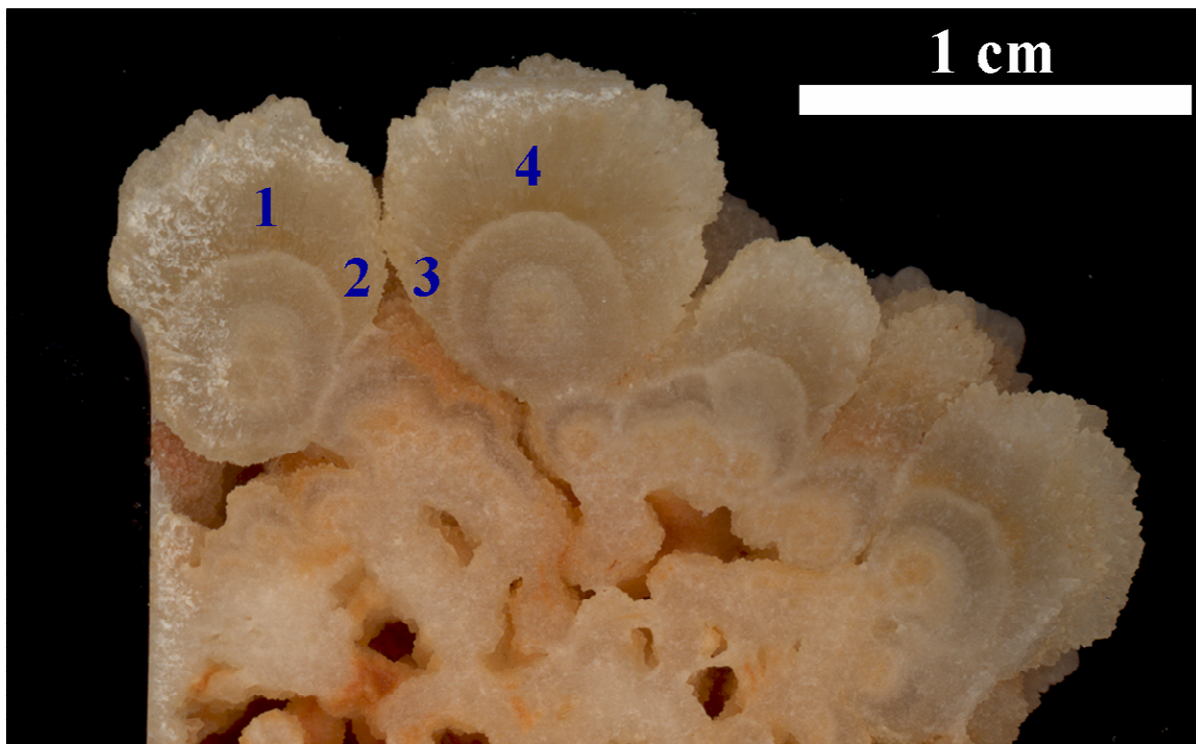


Fig. 5-32. Composizione isotopica nei punti 2, 6, 8 e 10 del campione SP3.

Questi dati suggeriscono che l'eccentrica SP3 si è formata in condizioni abbastanza prossime all'equilibrio. Essa in effetti è stata rinvenuta in un ambiente molto tranquillo e riparato, di piccole dimensioni e privo di circolazione d'aria percettibile. In tali ambienti il degassamento complessivo ed i tempi per il raggiungimento dell'equilibrio possono ridursi a causa dell'elevata  $p\text{CO}_2$ . L'evaporazione può essere ostacolata invece dall'elevata umidità relativa. Il mantenimento del film capillare è in questo caso dovuto alla scarsissima portata attraverso il canalicolo capillare di alimentazione. La precipitazione dell'aragonite sembra quindi avvenuta da acque che non hanno avuto modo di subire una notevole evaporazione. L'acqua in seguito continua ad evaporare completamente ma la parte più consistente del deposito ha già avuto luogo. Quando un nuovo impulso idrico alimenta l'eccentrica il processo si ripete ma nel solido definitivo il frazionamento non è particolarmente elevato. Non si direbbe quindi che le eccentriche siano caratterizzate da un'alimentazione continua ma semmai discontinua, con impulsi brevi intervallati da pause molto lunghe.

### 5.6.14 Speleotemi subacquei

I campioni precedentemente considerati sono tutti relativi ad ambienti subaerei. Qui vengono illustrati i risultati delle analisi riguardanti speleotemi di origine subacquea o formati sulle superfici delle pozze di grotta.



**Fig. 5-33.** Sezione del campione IZ39. I numeri indicano la posizione dei punti su cui sono state effettuate analisi isotopiche.

Il campione IZ39 è un coralloide subacqueo di calcite rinvenuto in una pozza quasi prosciugata. Il coralloide è prevalentemente costituito da un aggregato ramificato (corallite massiva) i cui cristalli si sono sviluppati con diverse velocità nei diversi punti del substrato, secondo la regola geometrica. In questo caso sono state acquisite 4 analisi isotopiche per verificare eventuali relazioni tra il frazionamento e la posizione dei punti (fig. 5-33). In fig. 5-34 vengono riportati i valori corrispondenti del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$ . Come previsto, essendo questo aggregato di origine subacquea, il  $\delta^{13}\text{C}$  risulta pressoché costante, con una differenza massima di appena 0.14%. In questo caso l'interfaccia aria-acqua non segue le irregolarità del substrato ma si trova molto distante ed il liquido sommerge interamente il coralloide. È quindi confermato che per un coralloide subacqueo non si verificano perdite differenziate di  $\text{CO}_2$  nei diversi punti del substrato. L'andamento del  $\delta^{18}\text{O}$  presenta invece valori maggiori nelle zone

apicali rispetto alle zone depresse (al massimo 0.45‰). Questo dato, tuttavia, deve essere sottoposto ad ulteriori verifiche. Non essendo la stratificazione molto evidente in questo campione è possibile infatti che i prelievi apicali (1 e 4), effettuati manualmente, non siano perfettamente coevi rispetto a quelli sulle depressioni (2 e 3).

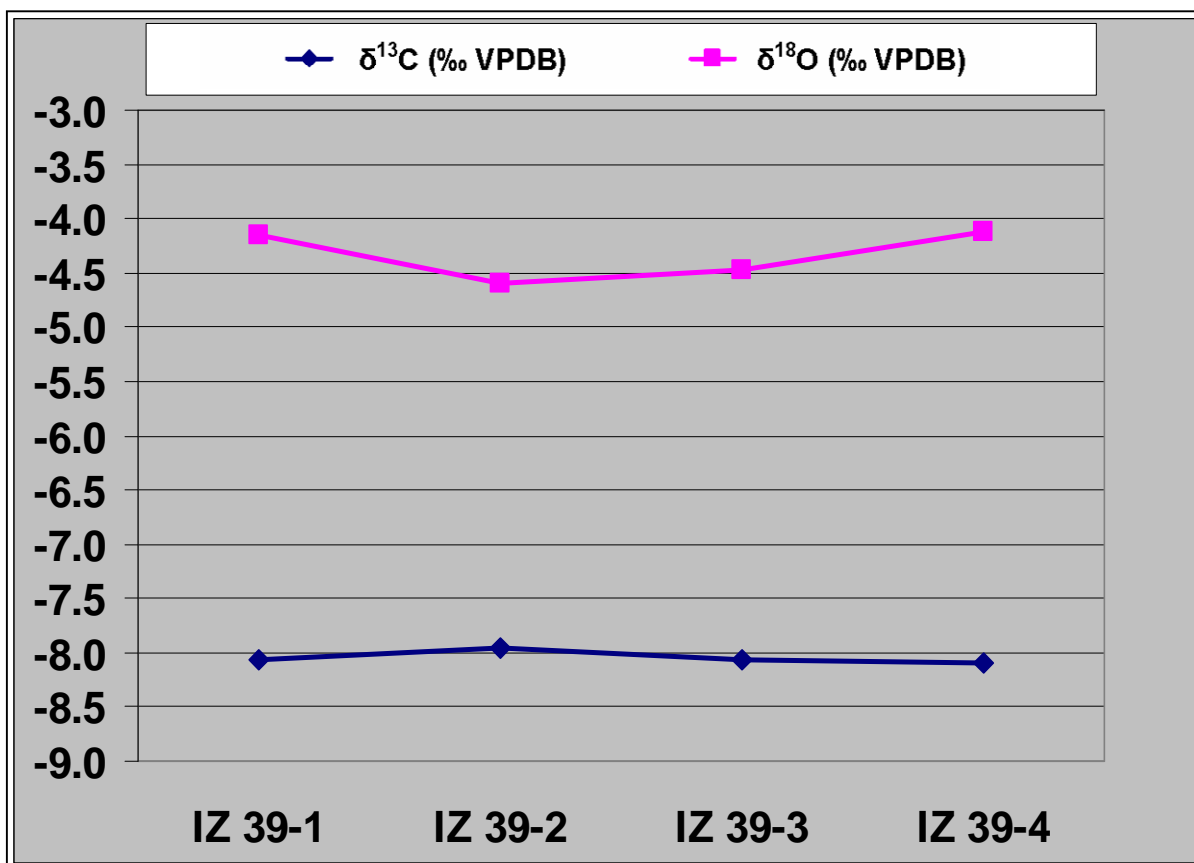


Fig. 5-34. Composizione isotopica nei quattro punti della sezione del campione IZ39.

In ogni caso il dato più interessante, che può essere ricavato, soprattutto se si confronta tale campione con i coralloidi subaerei finora studiati, è rappresentato dal valore sensibilmente più basso del  $\delta^{13}\text{C}$ , che si attesta intorno a -8‰. Considerato che si tratta di un coralloide subacqueo, tale differenza può essere indicativa per distinguere gli aggregati ramificati subacquei da quelli subaerei. Questi ultimi infatti hanno mostrato sempre dei valori relativamente elevati dei delta, a volte addirittura positivi.

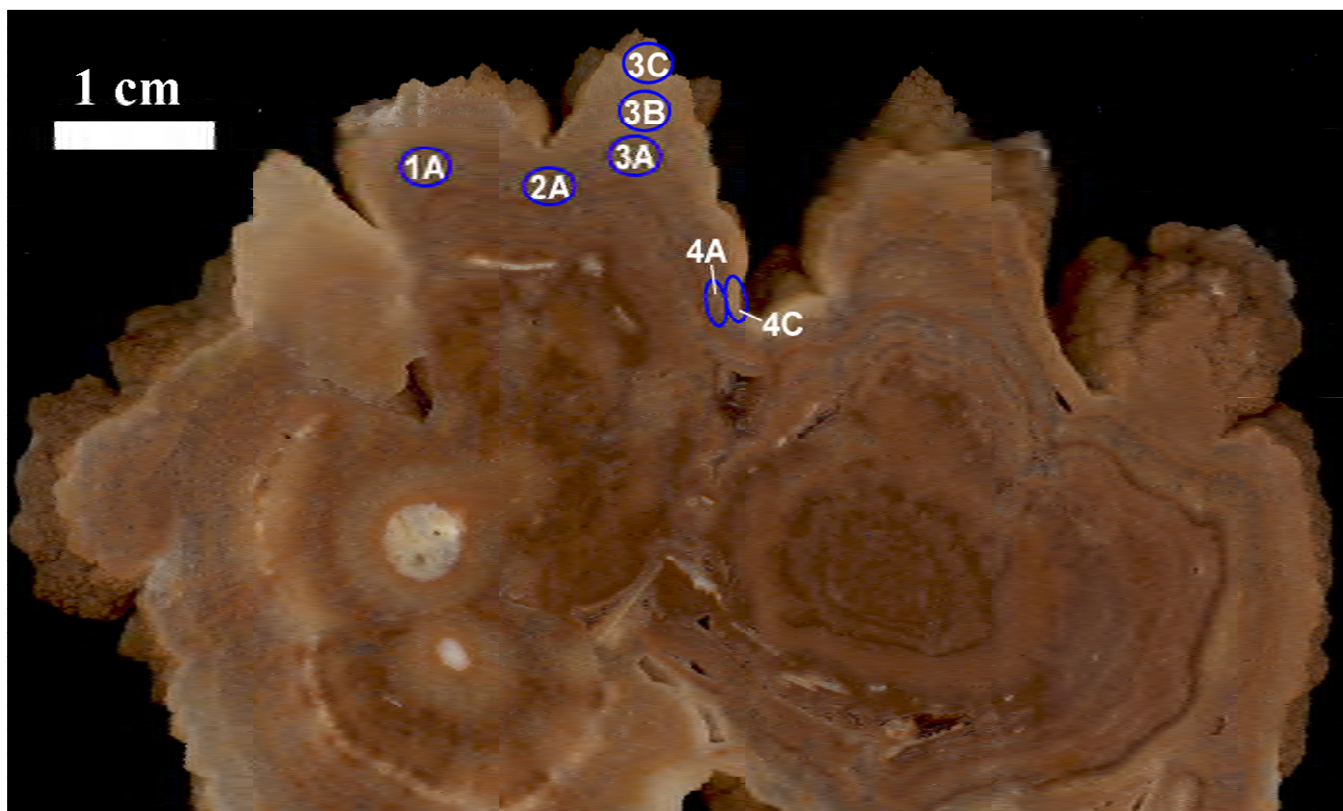


Fig. 5-35. Prima sezione del campione IZ80 con le indicazioni relative ai punti sottoposti ad analisi isotopiche.

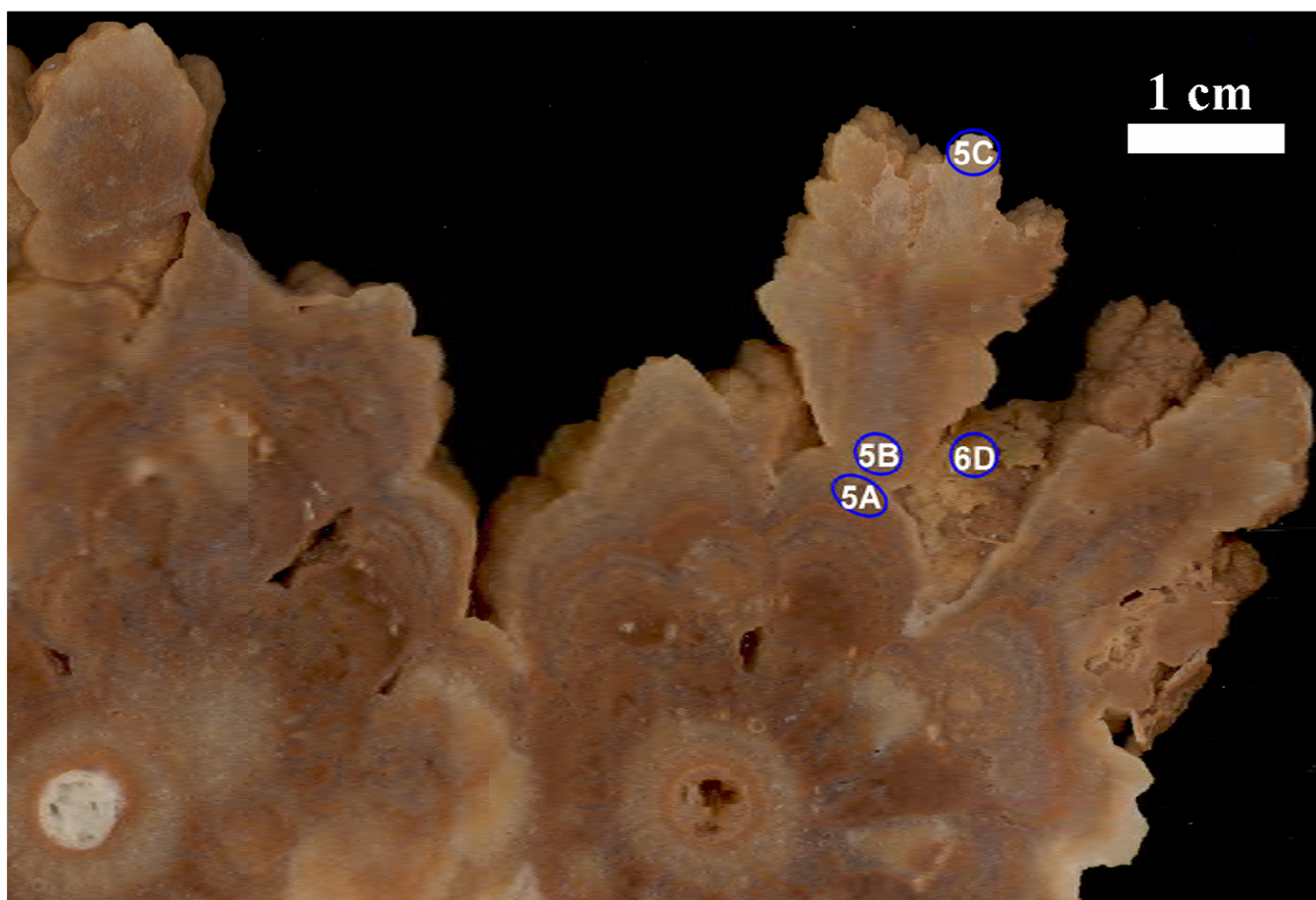
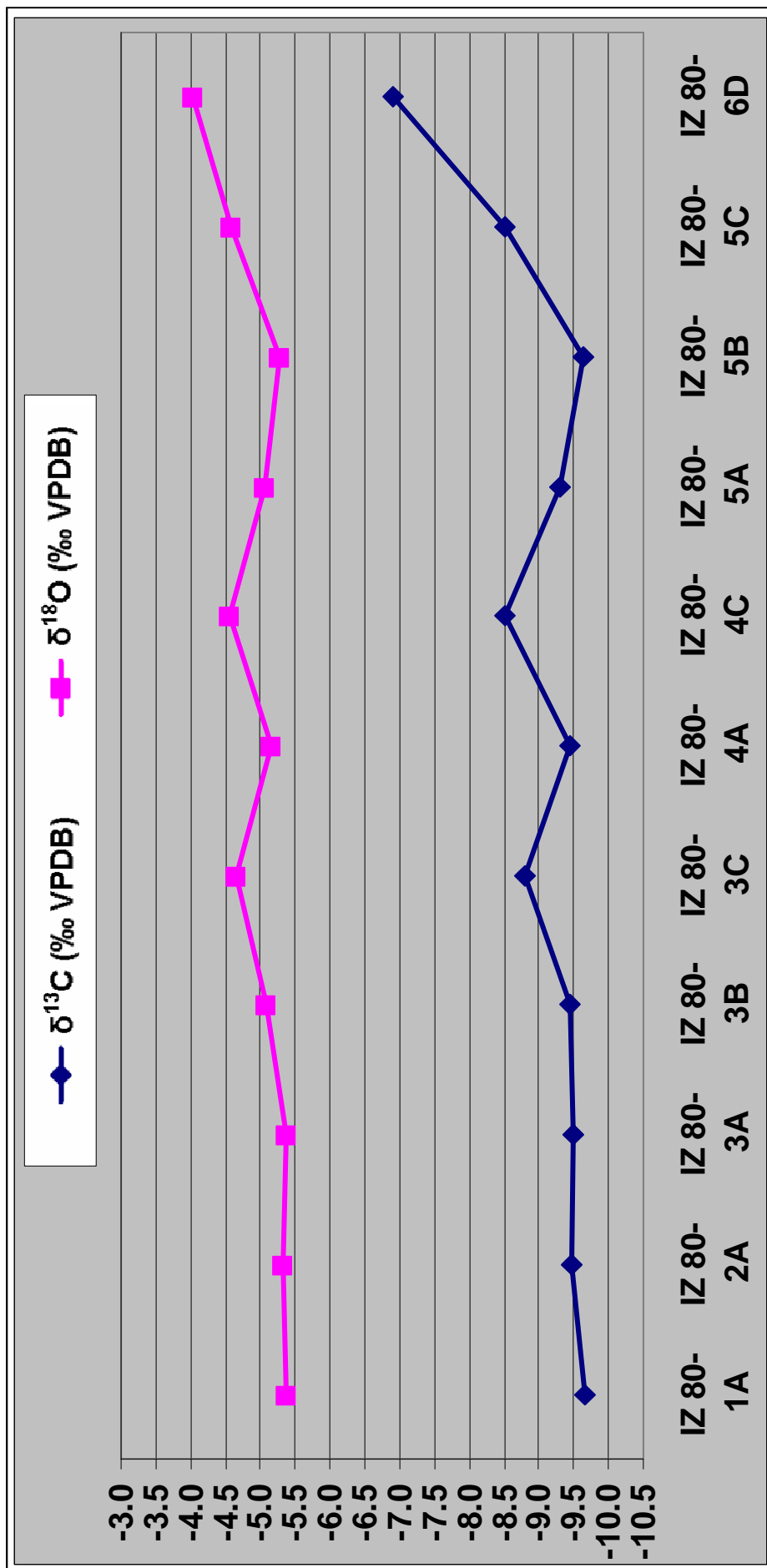


Fig. 5-36. Seconda sezione del campione IZ80 con le indicazioni relative ai punti sottoposti ad analisi isotopiche.

Il campione IZ80 rappresenta un altro speleotema subacqueo, costituito da coralloidi in associazione con *pool spar* e rinvenuto in una pozza asciutta. La passata presenza d'acqua in questo ambiente è documentata dall'associazione di vari speleotemi tipici di pozza, come *shelfstones* e *rafts*, oltre che coralloidi e *pool spar*. Lo speleotema costituente il campione è stato rinvenuto sul pavimento della pozza, in una posizione non originaria. Esso infatti deriva probabilmente dalla coalescenza di depositi subacquei originatisi a partire da alcune stalattiti tubolari sommerse e presenta per questo una certa forma allungata (forma pseudostalattitica). Due sezioni orizzontali dello speleotema mettono in evidenza due centri di crescita rappresentanti le sezioni orizzontali delle sopra citate stalattiti tubolari (fig. 5-35 e 5-36). Nella prima sezione (fig. 5-35) le analisi isotopiche sono state realizzate sia lungo un singolo strato del coralloide (punti 1A, 2A, 3A e 4A), indicato livello A, sia secondo due sequenze perpendicolari agli strati. La prima sequenza include tre analisi (3A, 3B e 3C) su più livelli (A, B e C), lungo una sporgenza del coralloide evolvente in *pool spar*; la seconda include due soli punti (4A e 4C) ed è più decentrata, nella zona sottile e depressa del coralloide. In fig. 5-35 è indicata la posizione di ciascun punto.

Nella seconda sezione (fig. 5-36) i punti risultano allineati lungo una sequenza perpendicolare agli strati corrispondenti ai livelli della sezione precedente (A, B e C). Anche in questa sezione è stata effettuata un'analisi su ciascuno di tali livelli (punti 5A, 5B e 5C). In aggiunta, è presente un'analisi ulteriore (punto 6D) riguardante un deposito discontinuo che localmente può essere rinvenuto sulla superficie dello speleotema e che risulta costituito da *rafts* di calcite. La presenza di *rafts* sulla superficie del campione IZ80 è probabilmente dovuta all'abbassamento del livello dell'acqua nella pozza, che consente alla calcite flottante di aderire alla superficie di speleotemi subacquei raggiunti dall'interfaccia aria-acqua (Hill & Forti, 1997). I valori ottenuti per il  $\delta^{18}\text{O}$  ed il  $\delta^{13}\text{C}$  vengono riportati in fig. 5-37 per entrambe le sezioni descritte.

Prendendo in considerazione le variazioni del frazionamento lungo un singolo strato (ad esempio livello A, costituito da tutti i punti indicati dalla lettera A), si nota che le variazioni risultano alquanto contenute anche nel campione IZ80, come già osservato nel campione IZ39. La constatazione del fatto che, tuttavia, le crescite dei cristalli nei coralloidi subacquei siano comunque in relazione con la morfologia del substrato, suggerisce che il substrato controlla la velocità di crescita dei cristalli attraverso un meccanismo diverso dal degassamento o dall'evaporazione. Questo meccanismo è probabilmente legato in tal caso alla differente alimentazione delle varie parti del substrato, direttamente dal mezzo liquido e per diffusione. Ammettendo che la diffusione del nutriente, vale a dire degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , si



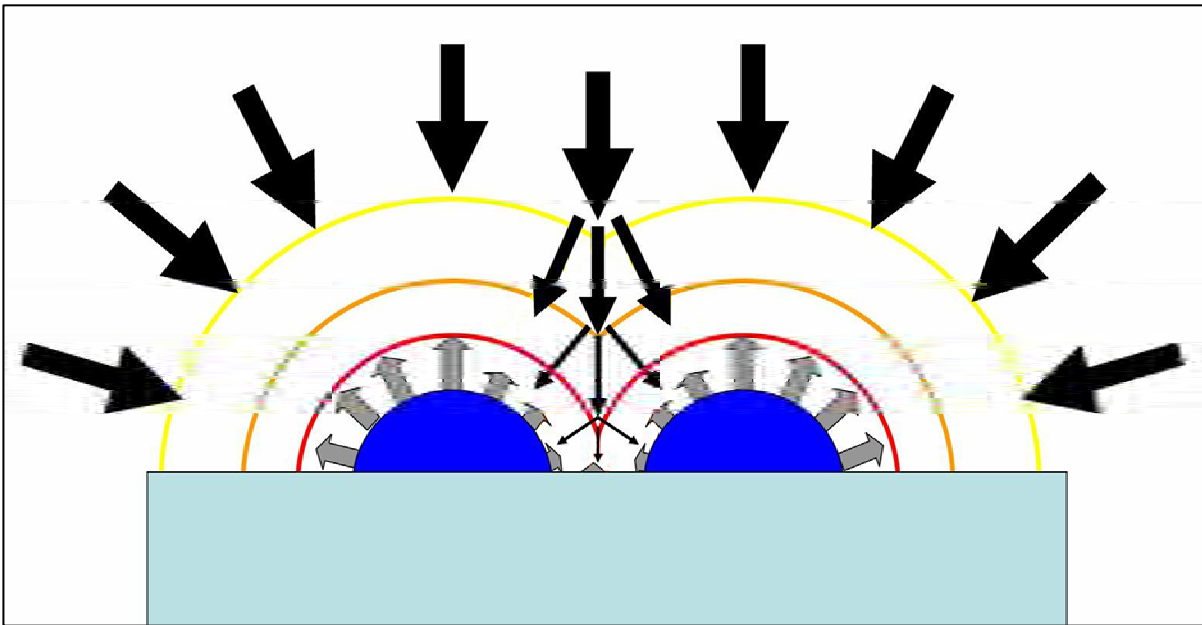
**Fig. 5-37.** Quadro riassuntivo della composizione isotopica del campione IZ80. Le lettere A, B e C identificano tre differenti livelli riconosciuti in entrambe le sezioni, mentre i numeri indicano diversi punti sullo stesso livello. Il livello aggiuntivo D rappresenta delle rafts.



verifichi in acqua stagnante, un modello che spiega le crescite differenti in funzione del substrato in condizioni subacquee è schematizzato in fig. 5-38. Viene considerato il caso teorico di un substrato a sporgenze circolari su cui crescono individui cristallini, il cui vettore di crescita in funzione della regola geometrica è indicato dalle frecce grigie. Come il carbonato di calcio comincia a precipitare, nella soluzione si viene a creare una zona impoverita in ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e in ioni  $\text{CO}_3^{2-}$  che induce il richiamo di tali ioni per diffusione dalla zona sovrastante del liquido. Tale zona a sua volta si impoverisce, richiamando per diffusione ioni da una zona più esterna. La concentrazione degli ioni sarà quindi tanto maggiore quanto ci si allontana dalla zona impoverita più prossima al substrato. Si possono quindi individuare delle superfici di eguale concentrazione, costituite da punti equidistanti dal substrato, indicate in fig. 5-38 dalle curve circolari (gialle, arancio e rosse). Tali curve delimitano progressivamente zone più impoverite in nutrienti. Ad esempio, la superficie rossa delimita la zona maggiormente impoverita in nutrienti mentre all'esterno della superficie gialla l'impoverimento è quello minimo della rappresentazione. La diffusione avverrà secondo una direzione di flusso orientata secondo il massimo gradiente, vale a dire perpendicolarmente alle curve di isoconcentrazione. Questa rappresentazione può spiegare perché le zone più depresse ricevono meno nutriente rispetto alle zone sporgenti e perché i cristalli crescono meno rapidamente in queste zone. In fig. 5-38 infatti le frecce nere rappresentano la direzione di diffusione del nutriente e la loro dimensione schematizza la quantità di nutriente in arrivo nell'unità di tempo. I cristalli che sono favoriti dalla regola geometrica ricevono una maggiore quantità di nutriente mentre quelli sfavoriti competono per esso, che verrà ripartito tra gli uni e gli altri. In fig. 5-38 tale fatto è schematizzato dalla suddivisione della freccia nera centrale in frecce sempre più sottili man mano che il nutriente si avvicina al substrato nella zona in cui i cristalli competono per l'alimentazione. Questo meccanismo può spiegare la genesi di aggregati ramificati in ambiente subacqueo senza che vi sia frazionamento diverso nei vari punti. Una condizione necessaria perché questo processo possa verificarsi è però lo stazionamento dell'acqua. Se infatti l'acqua si muovesse, l'avvezione ed il mescolamento lungo il substrato non permetterebbero la formazione in soluzione della zonazione di concentrazione descritta e le condizioni sarebbero omogenee lungo il substrato. La formazione di aggregati ramificati in ambiente subacqueo è quindi favorita, secondo questo modello, dalla presenza di acque stagnanti o quasi.

Come nel campione IZ39 inoltre, nel campione IZ80 si registrano valori relativamente bassi dei delta, a conferma che gli aggregati ramificati subacquei risultano alquanto impoveriti in

isotopi pesanti rispetto a quelli subacerei. In tal caso infatti il  $\delta^{13}\text{C}$  oscilla intorno a  $-9\text{‰}$  mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  si colloca intorno a  $-5\text{‰}$ , come mostra la fig. 5-37.



**Fig. 5-38.** Rappresentazione di alimentazione differenziata di un substrato non piano, tramite diffusione da un mezzo liquido.

Alquanto interessante risulta inoltre la composizione isotopica del punto 6D, che fa eccezione rispetto a quanto appena sopra detto. Tale analisi spicca chiaramente per i maggiori valori di  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  rispetto a tutti gli altri punti di questo campione. Il  $\delta^{13}\text{C}$  raggiunge in questo punto il valore di  $-6.9\text{‰}$  mentre il  $\delta^{18}\text{O}$  è pari a  $-4.02\text{‰}$ . Tale punto analisi come abbiamo visto è relativo alle *rafts* generatesi in superficie. Questa sensibile differenza tra depositi subacquei e depositi di superficie nella medesima pozza può essere spiegata con il fatto che il degassamento di  $\text{CO}_2$  e l'evaporazione hanno luogo proprio in superficie. In conseguenza di ciò è anche logico attendersi presso la superficie una maggiore sovrassaturazione. Infatti la sovrassaturazione, conseguente al degassamento, può trasmettersi al fondo della pozza solo per diffusione delle specie chimiche in equilibrio lungo il liquido, ma tale processo risulta molto più lento rispetto alla diffusione della  $\text{CO}_2$  dall'acqua all'aria (Dreybrodt, 1980). Questo spiega anche perché nelle pozze, gran parte del deposito tende a precipitare in superficie sotto forma di *rafts* o *shelfstones*. Quando la sovrassaturazione viene raggiunta anche in zone più profonde inoltre, essa dovrebbe mantenersi bassa.

Per quanto riguarda gli altri punti, in fig.5-37 si nota che i livelli A e B risultano meno frazionati rispetto al livello C, essendo i punti 3C, 4C e 5C più arricchiti in  $^{18}\text{O}$  e in  $^{13}\text{C}$  rispetto ai punti 1A, 2A, 3A, 4A e 5A, 3B, 5B. Il fatto che i punti a maggiori valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e

del  $\delta^{13}\text{C}$  contraddistinguono lo strato più esterno suggerisce che l'acqua tendeva nel tempo ad arricchirsi in isotopi pesanti. Tale tendenza sembra indicare quantità d'acqua progressivamente minori nella pozza. Una riduzione d'acqua, infatti, favorisce un arricchimento in isotopi pesanti, sia perché da un lato si accompagna a degassamento ed evaporazione senza ulteriori ricambi, sia perché dall'altro lato favorisce l'avvicinamento alla zona di deposito della superficie della pozza che come abbiamo visto è maggiormente influenzata dall'evaporazione e dal degassamento. L'abbassamento del livello della pozza è in accordo tra l'altro con la comparsa delle *rafts* sulla superficie dello speleotema subacqueo in questione.



**Fig. 5-39a.** *Pool spar* originatosi presso l'interfaccia aria-acqua di una pozza attualmente prosciugata (Grotta Is Zuddas).



**Fig. 5-39b.** *Pool spar* originatosi in condizioni subacquee lungo il proseguimento di una frattura. Dalla stessa frattura, in ambiente subaereo, hanno avuto origine dei *frostworks* di aragonite (Grotta Is Zuddas).

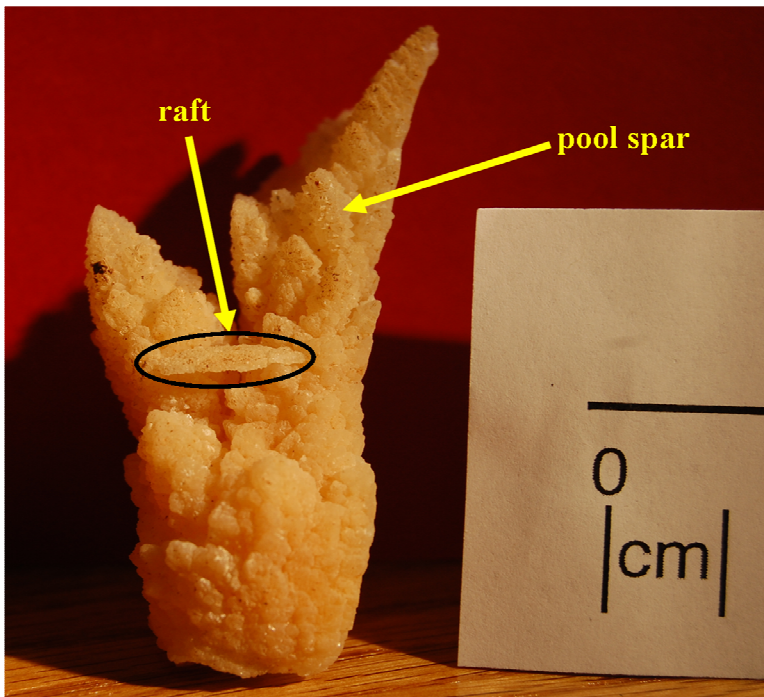
Visto che dal livello A al livello C lo speleotema evolve da coralloide subacqueo (punto 3A) a *pool spar* (punto 3C) si può dire che l'avvicinamento dell'interfaccia aria-acqua si accompagna in questo caso ad una modificazione morfologica. Un avvicinamento della superficie dell'acqua potrebbe significare un aumento della sovrasaturazione ma è pur vero che se il livello si abbassa, trattandosi di una vaschetta, significa che i rifornimenti sono scarsi o assenti per cui l'acqua tende all'equilibrio e alla saturazione. Non è chiaro quindi se la transizione da un coralloide subacqueo a *pool spar* si accompagna ad una diminuzione o ad un incremento dello stato di saturazione. Dal punto di vista morfologico la differenza tra coralloidi subacquei e *pool spar* sembra legata ad una diversa capacità selettiva del sistema, la quale sembrerebbe maggiore nel *pool spar*, in cui si osserva una accentuazione delle differenze di crescita fra gli individui favoriti dalla regola geometrica e quelli sfavoriti. Ne consegue la comparsa di aggregati costituiti da un minor numero di cristalli ma occupanti maggiore spazio. La formazione di cristalli più grandi dovrebbe essere favorita da sovrasaturazione molto bassa e quindi da crescita lentissima (Stepanov, 1997). Questo

potrebbe essere il caso, anche se non si hanno sufficienti elementi per confermare un legame tra la comparsa di cristalli più grandi ed un minore stato di saturazione.

In realtà si osservano spesso dei casi in cui grossi cristalli si formano presso la superficie di stazionamento dell'acqua (fig. 5-39a, 5-39b). Nel caso della fig. 5-39b è particolarmente interessante notare che una frattura alimenta alcuni *frostworks* di aragonite al di sopra della superficie dell'acqua di una pozza ed alimenta dei *pool spar* di calcite appena al di sotto della superficie. Il *pool spar*, infatti, cresce in continuità lungo la frattura sommersa. A giudicare anche dalla fig. 5-39a relativa alla medesima pozza sembrerebbe che il *pool spar* cresca maggiormente dove l'acqua di pozza riceve alimentazione da acqua percolante. L'acqua alimentante scorre infatti lungo i fianchi della colonna semisommersa nel caso di fig. 5-39a e trasuda dalla frattura nel caso della fig. 5-39b. In questo caso la genesi di *pool spar* rispetto ai coralloidi, che sono localizzati più in profondità, sembra favorita da maggiore sovrasaturazione e maggiore apporto di nutriente nel tempo. Tuttavia bisogna anche tenere presente il fatto che il mescolamento di due soluzioni diverse (acqua percolante ed acqua di pozza in questo caso) potrebbe anche mantenere più basso il grado di sovrasaturazione in superficie favorendo la genesi di cristalli più grandi a minore sovrasaturazione. Un frammento di *pool spar* è stato rinvenuto sul pavimento di questa pozza in una posizione non originaria. Esso infatti ha probabilmente avuto origine allo stesso livello degli altri cristalli intatti di *pool spar* perché non si osservano grossi cristalli al di sotto di quel livello. Sulla superficie di tale campione (IZ26) c'è inoltre una *raft* di calcite (fig. 5-40). La *raft* di calcite ha evidenziato un  $\delta^{13}\text{C}$  pari a  $-5.65\text{‰}$  ed un  $\delta^{18}\text{O}$  pari a  $-4.31\text{‰}$ . Valori elevati dei delta risultano anche da due analisi effettuate direttamente sul *pool spar* del campione IZ26, di cui una alla base ( $-4.69\text{‰}$   $\delta^{13}\text{C}$  e  $-3.90\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$ ) ed una in punta ( $-5.88\text{‰}$   $\delta^{13}\text{C}$  e  $-4.50\text{‰}$   $\delta^{18}\text{O}$ ). Ancora una volta si ha la conferma quindi che speleotemi di pozza formati presso l'interfaccia aria-acqua, sia che si tratti di *rafts* sia che si tratti di *pool spar*, mostrano valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  piuttosto elevati rispetto ai campioni subacquei IZ39 ed IZ80, relativi a zone più profonde.

Anche il cono IZ31 rinvenuto in un'altra pozza, il quale, pur trovandosi sul fondo della pozza, ha un'origine superficiale, è caratterizzato da valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  piuttosto elevati, pari a  $-4.84\text{‰}$  e  $-3.58\text{‰}$  rispettivamente.

Questi dati confermerebbero in definitiva che in ambiente di pozza gli speleotemi con maggiori valori del  $\delta^{13}\text{C}$  e del  $\delta^{18}\text{O}$  sono quelli che si formano a contatto con l'aria, il che è in accordo con le rapide perdite di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$  che hanno luogo in superficie. Non è ben chiaro invece quali fattori presiedano alle differenze morfologiche tra *pool spar* e coralloidi subacquei, comunque spesso associati ed evolventi gli uni negli altri nello spazio e nel tempo.



**Fig. 5-40.** Campione IZ26 rinvenuto sul pavimento ma formatosi a partire dalla parete probabilmente allo stesso livello dei grossi cristalli di *pool spar*. Notare una *raft* di calcite.

### 5.6.15 Tendenze generali

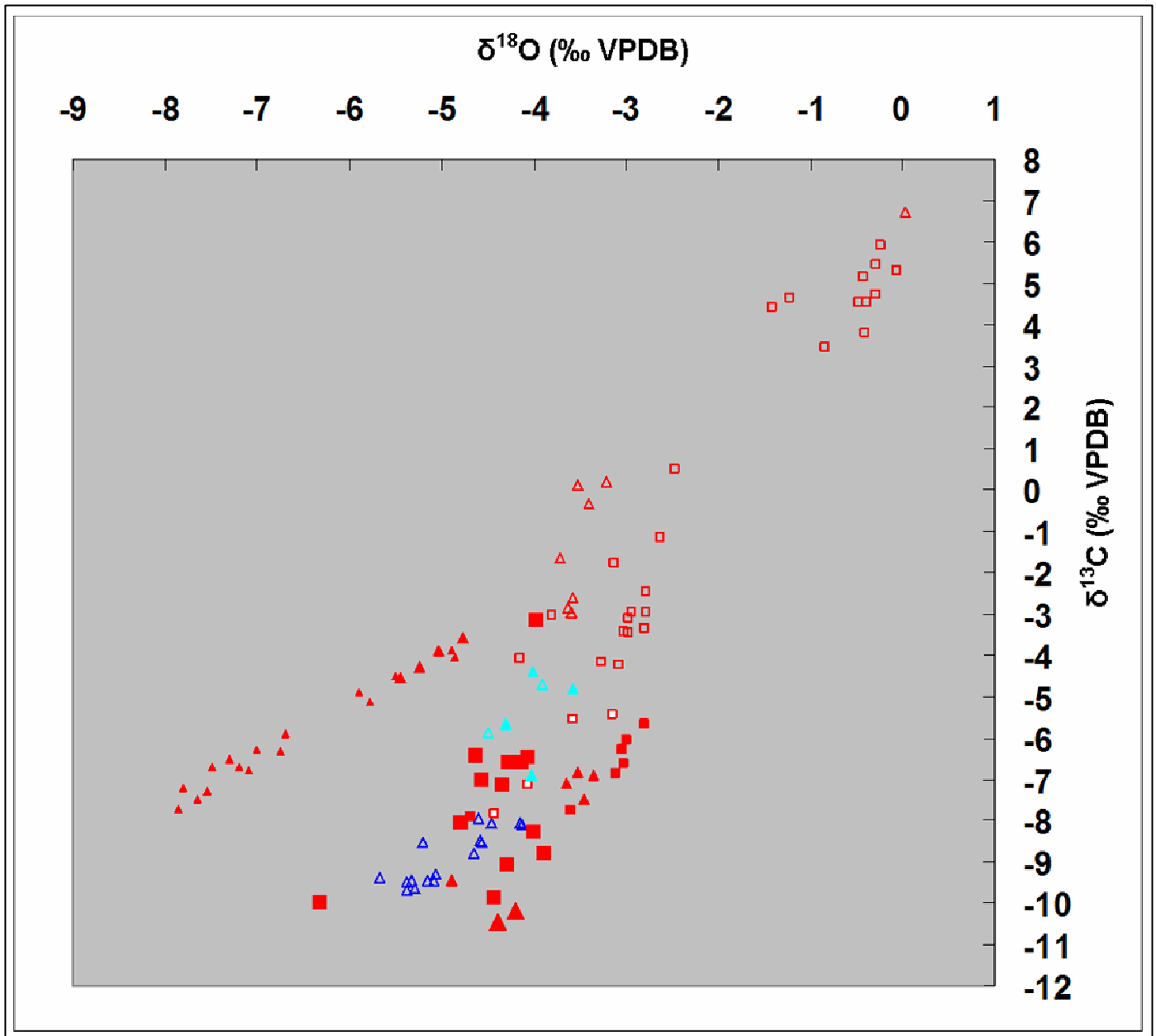
In fig. 5-41 viene riportato un quadro completo di tutte le analisi isotopiche realizzate in questo studio e precedentemente illustrate. Oltre alle analisi dei campioni esaminati con un certo dettaglio, il grafico include 4 analisi aggiuntive, relative ad un campione di *frostworks* (IZ100) e due analisi relative ad un campione di *tower coral* subaereo (IZ1).

Ogni punto analisi è espresso in funzione del  $\delta^{13}\text{C}$  (in ordinate) e del  $\delta^{18}\text{O}$  (in ascisse). I diversi simboli permettono un confronto tra varie caratteristiche degli speleotemi. Simboli quadrati si riferiscono all'aragonite, simboli triangolari alla calcite. Il colore rosso identifica speleotemi subaerei, l'azzurro speleotemi di pozza subacquei, il turchese speleotemi di pozza formati presso la superficie. I punti pieni fanno riferimento ad aggregati o speleotemi massivi mentre i punti vuoti si riferiscono ad aggregati o speleotemi ramificati. I quadrati rossi riempiti con colore bianco indicano le analisi del campione SP3 (aggregato interattivo) che non è annoverato né fra gli aggregati ramificati né fra quelli massivi. Le analisi relative a speleotemi di cavità di miniera vengono differenziate dalle altre tramite punti di maggiori dimensioni. Infine le analisi del campione BTW1, proveniente da una zona geografica molto diversa rispetto alla Sardegna sud-occidentale, vengono contraddistinte da simboli più piccoli. Dal grafico emerge una tendenza generale che indica un certo incremento del  $\delta^{18}\text{O}$  all'aumentare del  $\delta^{13}\text{C}$ . Tale tendenza suggerisce che le soluzioni acquose sottoposte a

maggiore degassamento hanno subito generalmente anche maggiore evaporazione. Le acque infatti durante il riequilibrio con l'aria della cavità hanno modo di perdere sia CO<sub>2</sub> sia una certa quantità di solvente. Ciò implica inoltre che maggiore è stato il tempo trascorso, maggiore dovrebbe essere, a parità di altre condizioni, l'arricchimento in <sup>13</sup>C e <sup>18</sup>O. Le acque più lente, caratterizzate da minore portata, dovrebbero quindi risultare maggiormente arricchite, influenzando di conseguenza la composizione isotopica del solido. La correlazione positiva fra δ<sup>18</sup>O e δ<sup>13</sup>C è in accordo con la tendenza delle acque, mostrata nel Cap. 2, secondo cui l'evaporazione acquista importanza nel tempo.

Un altro aspetto, che emerge chiaramente dal grafico di fig. 5-41, riguarda una netta differenza in ambiente subaereo (punti rossi) tra speleotemi ramificati (punti vuoti) e massivi (punti pieni). Si nota infatti che gli aggregati ramificati, sia di aragonite che di calcite, presentano un chiaro arricchimento in isotopi pesanti rispetto agli aggregati massivi. L'osservazione, ricavata dall'analisi della transizione da un aggregato massivo ad uno ramificato nel singolo campione (SB12), si ripropone quindi in fig. 5-41 come tendenza generale e conferma che gli aggregati ramificati precipitano da soluzioni acquose più lente e più evolute. Un tale risultato generale è in accordo con la spiegazione che è stata ricavata in questo studio dall'analisi particolareggiata di alcuni aggregati ramificati e massivi. Il movimento dell'acqua infatti, come abbiamo visto, rende omogenee le condizioni ambientali lungo il fronte di crescita, le quali tendono invece a differenziarsi per perdite di CO<sub>2</sub> in condizioni di stazionamento o minore mobilità.

La composizione isotopica degli aggregati ramificati subacquei (punti vuoti blu) risulta invece alquanto diversa rispetto a quella degli aggregati ramificati subaerei (punti vuoti rossi). Come abbiamo visto, in effetti, in ambiente subacqueo la genesi degli aggregati ramificati è basata su un meccanismo non legato a perdite differenziate di CO<sub>2</sub> lungo il fronte di crescita. Inoltre i volumi d'acqua in gioco nelle pozze sono molto più elevati e la superficie specifica estremamente inferiore rispetto ai veli d'acqua degli speleotemi subaerei. Tutto questo spiega il minore arricchimento in isotopi pesanti nel tempo, specie in profondità. Tuttavia, presso la superficie degli ambienti di pozza, dove la diffusione di CO<sub>2</sub> è rapida, il frazionamento delle acque e degli speleotemi risultanti è alquanto maggiore. Non a caso, un altro aspetto che emerge con chiarezza in fig. 5-41 è rappresentato proprio dai valori più elevati per gli speleotemi di pozza depositati presso la superficie (punti turchesi) rispetto a quelli di zone più profonde (punti blu).



**Fig. 5-41.** Grafico riassuntivo delle analisi isotopiche del C e dell' O. I simboli quadrati si riferiscono all'aragonite, i simboli triangolari alla calcite. Il colore rosso identifica speleotemi subaerei, l'azzurro speleotemi di pozza subacquei, il turchese speleotemi di pozza formati presso la superficie. I punti pieni fanno riferimento ad aggregati o speleotemi massivi mentre i punti vuoti si riferiscono ad aggregati o speleotemi ramificati. Le analisi relative a speleotemi di cavità di miniera sono rappresentate da punti di maggiori dimensione. Analisi del campione BTW1 (proveniente da una stalagmite africana) vengono contraddistinte da simboli più piccoli. I quadrati rossi riempiti con colore bianco indicano le analisi dell'eccentrica SP3.



Le acque maggiormente evolute, come più volte ricordato, sono caratterizzate da rapporti Mg/Ca più elevati. Ne consegue che acque più ricche in isotopi pesanti dovrebbero essere anche caratterizzate da un maggiore rapporto Mg/Ca e dovrebbero quindi essere più inclini a depositare aragonite. Nel grafico di fig. 5-41 emerge che l'aragonite (punti quadrati) è il principale costituente degli aggregati ramificati subaerei, i quali, sulla base di quanto detto, dovrebbero derivare da soluzioni a maggiori rapporti Mg/Ca. Desti tuttavia particolare attenzione il fatto che il punto più in alto a destra è rappresentativo di una calcite. Tale calcite si differenzia nettamente dalle altre e può essere considerata un'eccezione. Essa infatti è sospettata di potersi formare a rapporti Mg/Ca in soluzione per i quali in genere precipita aragonite. Tale particolarità sarebbe da ricercarsi in un grado di sovrasaturazione elevato, in accordo con gli esperimenti di Choudens-Sanchez & Gonzales (2009).

Un'altra eccezione è rappresentata dall'aragonite nelle grotte di miniera (punti quadrati grandi) che risulta mediamente più impoverita in isotopi pesanti rispetto all'aragonite di Is Zuddas. La maggior parte di queste aragoniti di miniera ricadono infatti nella zona bassa del grafico, cosa che non si osserva per le aragoniti di Is Zuddas. Come abbiamo visto nel Cap. 4, tuttavia, la genesi di aragonite nelle grotte di miniera sembra spesso essere influenzata dallo Zn più che dal Mg, il che spiegherebbe anche la posizione anomala occupata nel grafico di fig. 5-41.

Se si considera infine la composizione isotopica del campione IZ100, costituente un campione di *frostworks* di aragonite, risulta che il  $\delta^{13}\text{C}$  varia da -3.45‰ a +0.50‰ ed il  $\delta^{18}\text{O}$  da -3.12‰ -2.47‰. Tali valori sono maggiori rispetto a quelli degli aggregati massivi ma inferiori rispetto a quelli di altri aggregati ramificati, come ad esempio i coralloidi subaerei IZ40. Tale dato è in accordo con quanto detto in questo capitolo a proposito delle differenze tra *frostworks* e coralloidi. Infatti gli speleotemi che vengono depositati da acque capillari e residuali risultano arricchiti in isotopi pesanti rispetto agli speleotemi subacquei e agli speleotemi subaerei depositi da acque gravifiche. Fra gli speleotemi che hanno origine da film capillare tuttavia, i *frostworks* risulteranno meno arricchiti in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  rispetto ai coralloidi subaerei perché hanno origine in ambienti meno esposti ai processi di degassamento ed evaporazione. Questa è anche la ragione per la quale i *frostworks* di Is Zuddas crescono in condizioni di minore sovrasaturazione ed assumono la loro particolare morfologia.

## CONCLUSIONI

Negli speleotemi studiati sono state rinvenute diverse fasi mineralogiche, fra le quali le più diffuse sono la calcite e l'aragonite. In speleotemi di origine subacquea emerge una netta prevalenza della calcite mentre le due fasi si alternano negli speleotemi massivi subaerei. L'aragonite prevale invece negli aggregati subaerei ramificati. Nei *frostworks* in particolare, l'aragonite costituisce l'unica fase presente mentre nei coralloidi subaerei può essere associata a subordinata calcite.

La protodolomite è sempre associata ad aragonite, prevalentemente in coralloidi subaerei. L'hydromagnesite e l'huntite sono presenti esclusivamente sotto forma di *moonmilk* ma non vengono mai trovate nello stesso campione, dove può eventualmente esserci una quantità minoritaria di aragonite.

L'hemimorphite si rinviene solo in grotte di miniera, dove si alterna a calcite e/o aragonite ed in alcuni campioni è risultata la fase prevalente. Essa può alternarsi anche ad un silicato di Zn amorfo, il quale rispetto all'hemimorphite risulta impoverito in Zn ed arricchito in Si.

Altre fasi minoritarie occasionalmente osservate sono: barite, cerussite, aurichalcite e smithsonite.

La protodolomite ha un'origine secondaria e deriva da sostituzione dell'aragonite, cui risulta sempre associata. In tale processo di sostituzione sembrano coinvolte anche altre fasi magnesifere, quali huntite, hydromagnesite ed un silicato di magnesio (probabilmente sepiolite). La calcite secondaria è neomorfica su aragonite e mostra caratteristiche morfologico-tessiturali e geochemiche ben differenziabili rispetto alla calcite primaria.

La frazione detritica, quando presente, è prevalentemente costituita da sedimento argilloso contenente ossidi o idrossidi di Fe, i quali conferiscono la tipica colorazione bruna agli strati in cui è maggiormente concentrata. Tali impurità sono più abbondanti nella calcite che nell'aragonite.

Nelle cavità della Sardegna sud-occidentale l'anomala quantità di aragonite può essere prevalentemente attribuita a due fattori. Il primo è rappresentato dalla notevole diffusione di rocce incassanti dolomitiche, dalla cui dissoluzione derivano soluzioni acquose ricche in Mg. Il secondo è la presenza di mineralizzazioni a solfuri, dalla cui ossidazione derivano soluzioni acquose ricche in metalli ed in particolare in Zn. L'effetto di inibizione della calcite da parte del Mg è stato messo in evidenza negli speleotemi provenienti da cavità ubicate in rocce dolomitiche, prive di mineralizzazioni a solfuri (Grotta di Is Zuddas e Grotta dello Spaghetto).

L'effetto di inibizione della calcite da parte dello Zn emerge invece dall'analisi di speleotemi provenienti da grotte di miniera (Miniera di Sa Duchessa, Miniera di S.Giovanni, Miniera di S'Orieri). In entrambi i casi la genesi di aragonite sembra quindi essere addebitabile alla mancata precipitazione o alla difficoltà di formazione della calcite.

Essendo però differenti i meccanismi ambientali che determinano la variazione delle concentrazioni del Mg e dello Zn in soluzione, diverso è anche il significato ambientale che assume la comparsa di aragonite nei due casi.

La presenza di aragonite conseguente ad un incremento del Mg in soluzione indica un'evoluzione ambientale verso condizioni di minore apporto idrico, come dimostra lo studio delle acque. Tale studio ha evidenziato che soluzioni acquose più evolute ed a minore portata presentano maggiori rapporti Mg/Ca rispetto ad acque rapide e meno evolute. È stato mostrato, inoltre, che tale effetto è dovuto principalmente alla *prior precipitation* indotta dal degassamento ed in certa misura anche dall'evaporazione.

Attraverso lo studio della variazione degli elementi minori e in tracce lungo strati di crescita della calcite alternata ad aragonite, in accordo con Huang et al. (2001), è emerso il ruolo del P come marcatore di portata, data la sua chiara anticorrelazione rispetto al Mg.

Confrontando gli andamenti del P e del Mg con quelli dei metalli nella calcite e nell'aragonite delle grotte di miniera, è stato possibile attribuire un significato ambientale anche alle variazioni dei metalli, le quali riflettono in parte le variazioni nel liquido. La correlazione tra P ed i metalli derivanti dall'ossidazione dei solfuri, in particolare Pb, suggerisce che la lisciviazione degli ossidati è favorita da un incremento di portata. Contrariamente a quanto osservato per il Mg quindi, la comparsa di aragonite a seguito di un incremento di Zn in soluzione sembrerebbe accompagnarsi ad aumenti di portata, ovvero ad un'evoluzione in senso umido.

Nella cavità di S'Orieri gli effetti inibitori di Zn e Mg sembrano alternarsi nel tempo favorendo la comparsa di due aragoniti diverse sia cromaticamente che dal punto di vista geochimico: l'aragonite verde è più ricca in metalli, più povera in Sr ed impoverita in isotopi pesanti rispetto a quella bianca o incolore.

Un'ulteriore fattore di controllo sul polimorfismo calcite-aragonite sembra legato allo stato di saturazione, sulla base delle seguenti considerazioni. La calcite dei coralloidi subaerei presenta un contenuto in Mg mediamente elevato (fino al 12% in  $MgCO_3$ ), maggiore rispetto a quello che sembra possibile in altri speleotemi. Gli esperimenti di laboratorio di De Choudens-Sanchez & Gonzales (2009) hanno mostrato che all'aumentare del rapporto Mg/Ca in soluzione aumenta anche il valore della sovrasaturazione richiesta oltre il quale la calcite

può formarsi insieme all'aragonite; al di sotto di tale valore compare invece solamente aragonite. In accordo con questi autori, le calciti particolarmente ricche in Mg dei coralloidi subaerei di Is Zuddas possono essere spiegate con una elevata sovrasaturazione. Le analisi della composizione isotopica confermano questa previsione, evidenziando sensibili decrementi del frazionamento isotopico al passaggio dalla calcite all'aragonite. Inoltre, la calcite forma con l'aragonite degli strati polifasici (misure) che si alternano a strati monofasici di aragonite. Gli strati contenenti calcite risultano microcristallini mentre quelli di sola aragonite esibiscono cristalli a taglia maggiore. Ciò suggerisce sovrasaturazioni maggiori durante gli episodi in cui precipita calcite. È noto infatti che quando la sovrasaturazione è elevata la nucleazione prevale sull'accrescimento, comportando la genesi di un maggior numero di cristalli aventi dimensioni minori.

Un'ulteriore riflessione può essere fatta a proposito della differenza genetica tra due diverse tipologie di speleotemi originatisi da film d'acqua capillare: i coralloidi subaerei ed i *frostworks*. I *frostworks* sono costituiti da sola aragonite e presentano cristalli sviluppati e ben evidenti ad occhio nudo. Inoltre il frazionamento isotopico nell'aragonite dei *frostworks* risulta minore rispetto agli strati aragonitici dei coralloidi subaerei, sebbene maggiore a quello degli aggregati massivi. Questo suggerisce che i *frostworks* hanno origine in condizioni di minore sovrasaturazione rispetto ai coralloidi subaerei. Il minore grado di sovrasaturazione può anche spiegare le fattezze dei *frostworks*, dato che in tal caso l'accrescimento dei cristalli prevale sulla nucleazione di nuovi germi cristallini. Inoltre il fatto che i *frostworks* siano costituiti da un solo aggregato e non da sequenze, suggerisce condizioni di maggiore stabilità ambientale nel tempo rispetto ai coralloidi.

Le indagini petrografiche hanno evidenziato che la differenza tra speleotemi massivi e speleotemi ramificati risiede nel fatto che in questi ultimi sono riconoscibili degli aggregati ramificati lungo la sequenza costituente lo speleotema. La differenza tra aggregati massivi ed aggregati ramificati consiste invece nel fatto che nei primi la competizione tra le varie parti dell'aggregato (subindividui, individui, gruppi di individui) avviene per contatto, mentre nei secondi è indiretta (o senza contatto). Questo comporta che negli aggregati ramificati i cristalli rivolti verso lo spazio libero crescano più velocemente di quelli penalizzati dalla regola geometrica (fig. 5-10). Quindi lo spessore dell'aggregato è conseguentemente maggiore in corrispondenza delle originarie protrusioni del substrato.

Le analisi degli isotopi stabili di C ed O avevano lo scopo di verificare se i diversi spessori in funzione della forma del substrato fossero la conseguenza di differenti perdite di CO<sub>2</sub> e/o

H<sub>2</sub>O, come suggerito in Slyotov (1985). Differenti perdite dovrebbero infatti indurre diversi tassi di crescita. La verifica è stata effettuata su aggregati ramificati di due coralloidi subaerei (IZ40 e COR1) e di due coralloidi subacquei (IZ39 e IZ80). Nel caso dei coralloidi subacquei, come prevedibile, non si osserva un controllo del substrato sul frazionamento. Essendo infatti l'interfaccia aria-acqua posizionata a distanza, le differenti crescite possono solo essere spiegate con una differente alimentazione dal mezzo per diffusione (fig. 5-38). In uno dei due coralloidi subaerei (IZ40) è emersa invece una perfetta corrispondenza tra variazione del frazionamento del C, variazione in spessore e morfologia del substrato. In tal caso quindi, la causa della diversa crescita sembra poter essere attribuita alla diversa perdita di CO<sub>2</sub> nei diversi punti del fronte di crescita. Tale perdita si verificherebbe da veli d'acqua capillare poco mobili e capaci di differenziarsi nei diversi punti del substrato a seconda del subambiente aereo con cui entrano in contatto. Le zone a minore pCO<sub>2</sub>, più esposte alla circolazione d'aria, sembrerebbero essere quelle più sporgenti. L'acqua che alimenta il coralloide potrebbe in questo caso provenire dallo stesso substrato, per capillarità.

Nell'altro coralloide subaereo (COR1), al contrario, non si osservano variazioni del frazionamento in funzione della morfologia. La collocazione e l'analisi dettagliata del campione COR1 suggerisce per tale coralloide una genesi attraverso un idroaerosol già sovrassaturo, derivante ad esempio da un effetto *splash*. La soluzione infatti non sembra differenziarsi nel luogo di deposito perché vi giungerebbe già sovrassatura, essendo già stata violentemente esposta all'aria della cavità. Anche l'alimentazione aerea può del resto giustificare variazioni in spessore in funzione del substrato (Dublyansky & Pachenko, 1997; Slyotov, 1985; Perna, 1989), in quanto le zone più sporgenti sono ancora una volta avvantaggiate, potendo ricevere il nutriente da un più ampio *range* angolare (fig.5-2). La composizione isotopica in tal caso dovrebbe però risultare caotica. È quindi probabile che possano esserci diverse origini per gli aggregati ramificati in ambiente subaereo (Hill & Forti, 1997). Ulteriori e più mirate indagini su un maggior numero di aggregati ramificati sono necessarie per confermare questi primi dati.

Le analisi del frazionamento isotopico lungo aggregati massivi avevano inizialmente lo scopo di far emergere le differenze genetiche rispetto agli aggregati ramificati. Gli aggregati massivi studiati costituiscono spleotemi (stalattite, stalagmite, colate) che hanno origine da acque mobili per gravità e che si formano per degassamento di CO<sub>2</sub> da una soluzione acquosa sopra il fronte di crescita. Tali aggregati quindi possono essere confrontati con il solo aggregato ramificato IZ40, avendo gli altri 3 aggregati ramificati origine molto diversa (subacquea o idroaerosol).

Uno fra i 4 aggregati massivi studiati (IZ70) non ha mostrato un controllo del substrato sul frazionamento, nel senso che il frazionamento si mantiene pressoché invariato su sporgenze e depressioni. Questo risultato è proprio quanto ci si poteva aspettare di ottenere inizialmente, considerato che il movimento dell'acqua dovrebbe impedire la differenziazione delle soluzioni nei diversi punti del fronte di crescita e favorirne anzi l'omogeneizzazione. Tuttavia, 3 dei 4 aggregati massivi (IZ52, IZ46, BTW1) hanno evidenziato un controllo del substrato sul frazionamento. Nelle zone convesse infatti sia il  $\delta^{13}\text{C}$  che il  $\delta^{18}\text{O}$  presentano valori più elevati rispetto alle zone concave. Tale risultato, da un lato rafforza l'ipotesi che esistano dei subambienti diversi nell'aria, dipendenti dalla morfologia del substrato, e che le perdite maggiori di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$  riguardino le zone sporgenti. Dall'altro lato però indebolisce l'idea che la differenza tra aggregati ramificati ed aggregati massivi sia attribuibile al fatto che le perdite differenziate di  $\text{CO}_2$  nel liquido possano o meno influenzare il solido. Anche negli aggregati massivi infatti le perdite differenziate di  $\text{CO}_2$  hanno luogo ed il conseguente frazionamento nel liquido ha il tempo di trasmettersi al solido precipitato. Questo significa che anche la differente velocità di crescita dovrebbe avere il tempo di realizzarsi nelle diverse parti del substrato. A questo proposito bisogna tuttavia ricordare che un'incremento di spessore sopra un substrato concavo richiede un quantitativo di deposito minore rispetto a quello richiesto per ottenere lo stesso spessore in un substrato convesso. Per la comparsa di aggregati ramificati, quindi, non è sufficiente una diversa velocità di crescita ma è necessaria una velocità di crescita abbastanza marcata da favorire un maggiore spessore nelle sporgenze. Infine si può dire che è stata provata l'esistenza del fenomeno inizialmente invocato come possibile causa per la genesi degli aggregati ramificati in luogo degli aggregati massivi. Non è stato ancora perfettamente provato invece che tale fenomeno possa rappresentare effettivamente la discriminante tra i due tipi di aggregati. È possibile infatti che la comparsa degli aggregati ramificati in luogo di aggregati massivi non sia tanto legata alla presenza di tale fenomeno, quanto alla sua intensità.

Tutti gli aggregati massivi di cui fosse conosciuta la direzione del moto dell'acqua che li ha generati (IZ70, IZ52 e BTW1) hanno evidenziato un trend di arricchimento in isotopi pesanti in quella direzione. Ciò dimostra che l'acqua da cui precipitano si muove e nel frattempo deposita. L'acqua infatti, man mano che avanza si arricchisce in isotopi pesanti, per degassamento e per evaporazione, depositando così un solido sempre più arricchito in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$ . Questi *trend* dimostrano che a Is Zuddas i fenomeni di degassamento ed evaporazione all'interno della cavità rappresentano un potente meccanismo di arricchimento in isotopi pesanti durante i periodi di bassa portata. Minore è la portata, più lentamente si muove l'acqua

e, a parità di percorso, maggiore risulta il tempo durante il quale la soluzione può degassare e/o evaporare.

I fattori che controllano la composizione isotopica sono quindi la morfologia del substrato e la distanza del punto di deposito dalla sorgente idrica. Ciò suggerisce una duplice modalità di deposito per ogni impulso idrico che alimenta un aggregato massivo. Ogni evento deposizionale può essere infatti suddiviso in due periodi: un primo periodo durante il quale l'acqua che deposita si muove per gravità, ed un secondo periodo in cui, a seguito della cessazione dell'alimentazione, il deposito avviene da un film d'acqua capillare in evaporazione. L'arricchimento in  $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$  in funzione della distanza dalla sorgente (trend di fondo in fig. 5-22) si deve al primo periodo. I massimi relativi di frazionamento in corrispondenza dei rilievi del substrato si devono invece al contributo del secondo periodo. L'analisi isotopica include infatti uno spessore che corrisponde ad un gran numero di impulsi nel tempo. Se gli impulsi idrici sono lunghi e poco distanziati (portata mediamente elevata) la lunghezza del secondo periodo si accorcia a vantaggio del primo. In tal caso il controllo del substrato sul frazionamento e sulla velocità di crescita potrebbe anche scomparire. Se invece gli impulsi sono corti e molto distanziati (portata scarsa), l'effetto del substrato diventa sempre più importante ed il deposito potrebbe evolvere verso un aggregato ramificato. Passaggi tra aggregati massivi ed aggregati ramificati si osservano in vari campioni, a suggerire variazioni di alimentazione. Tali transizioni in singoli campioni (SB12 e IZ52) indicano in effetti un'evoluzione verso minore disponibilità d'acqua. Questo emerge chiaramente anche come tendenza generale in fig. 5-41, dove si nota che tutti gli aggregati ramificati si caratterizzano per maggiori valori del  $\delta^{18}\text{O}$  e del  $\delta^{13}\text{C}$  rispetto a quelli massivi.

In conclusione i risultati di questo studio non permettono di individuare con certezza la discriminante genetica tra aggregati ramificati ed aggregati massivi. Tuttavia vari indizi portano a ritenere che nel caso degli aggregati ramificati le perdite differenziate di  $\text{CO}_2$  nel liquido possano esaltare più efficacemente i differenti tassi di crescita del solido. Se gli aggregati ramificati precipitano da soluzioni più lente è infatti logico pensare che tali soluzioni abbiano più tempo per differenziarsi in funzione della morfologia del substrato e di favorire velocità di crescita diverse nei vari punti di questo. La comparsa della forma ramificata sarebbe in tal caso la conseguenza di un più rapido degassamento nelle protrusioni, cosa che in questo studio è stata evidenziata dalle analisi isotopiche. A tale proposito infine, acquistano notevole importanza le immagini della fig. 3-39 e della fig. 3.41. Nella prima si nota uno strato di aragonite, sopra il quale si è formato un deposito di hemimorphite che s'interrompe in corrispondenza di una sporgenza del substrato, dove al suo posto si è formata

calcite. Nella seconda, cristalli sferulitici di aragonite crescono contemporaneamente a minuscoli cristalli di hemimorphite. Questi ultimi si formano però solo nelle depressioni. In entrambi i casi quindi, l'hemimorphite risulta sfavorita nelle sporgenze, rispetto al carbonato di calcio. Lungo il fronte di crescita sembrerebbero quindi comparire dei subambienti diversi, dipendenti dalla forma del substrato e in grado di avvantaggiare fasi diverse. Bisogna considerare che l'hemimorphite, a differenza del carbonato di calcio, non precipita in risposta al degassamento di CO<sub>2</sub>. Il fatto che l'hemimorphite sia avvantaggiata nelle depressioni ma svantaggiata rispetto a calcite ed aragonite nelle protrusioni è quindi un'ulteriore prova del fatto che il degassamento risulta maggiore nelle sporgenze del fronte di crescita.

Tali osservazioni petrografiche sembrano confermare quanto ricavato dalle analisi isotopiche. Lo studio degli isotopi stabili si è rivelato un efficace strumento per studiare gli speleotemi anche dal punto di vista morfologico.



## BIBLIOGRAFIA

Alonso-Zarza & Martín-Peres, (2008) – Dolomite in caves: Recent dolomite formation in oxic, non-sulfate environments. Castañar Cave, Spain. *Sedimentary Geology*, Volume 205, Issues 3-4, p 160-164.

Ayalon A., Bar-Matthews M. and Kaufman A. (1999) – Petrography, strontium, barium and uranium concentrations, and strontium and uranium isotope ratios in speleothems as palaeoclimatic proxies: Soreq cave, Israel. *The Holocene* 9 (6), 715-722.

Baker P.A., Gieskes J.M. and Elderfield H. (1982) – Diagenesis of carbonates in deep-sea sediments – Evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolved Sr<sup>2+</sup> data: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 52 p. 71-82.

Baldini J.U.L., McDermott F., Baker A., Baldini L.M., Matthey D.P. and Railsback, L.B. (2005) – Biomass effects on stalagmite growth and isotope ratios: A 20th century analogue from Wiltshire, England: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 240, p. 486–494.

Bar-Matthews M., Ayalon A., Kaufman A. and Wasserburg J. (1999) – The Eastern Mediterranean paleoclimate as a reflection of regional events: Soreq cave Israel. *Earth and Planetary Science Letters* 166, 85-95.

Bar-Matthews M., Ayalon, A., Matthews A., Sass E., and Halicz L. (1996) – Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 337–347.

Bar-Matthews M., Matthews A., Ayalon A. (1991) – Environmental controls of speleothem mineralogy in a karstic dolomitic terrain (Soreq Cave, Israel): *Jour. Geol.*, v. 99, p. 189-207.

Bechstadt T. & Boni M. (1996) – Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro-Ordovician of Southwestern Sardinia. *Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia*, 48: 390 pp.

Berner, R.A. (1975) – The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 39, p. 489–504.

Berner R. A. (1980) – *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton: Princeton University Press. 241 pp.

Bischoff W.D., Bishop F.C. and Mackenzie F.T. (1983) - Biogenically produced magnesian calcite: Inhomogeneities in chemical and physical properties; Comparison with synthetic phases. *American Mineralogist*, 68, 1 183- 1 188.

Bischoff, J.L., 1968, Kinetics of calcite nucleation: magnesium ion inhibition and ionic strength catalysis: *Journal of Geophysical Research*, v. 73, p. 3315–3322.

Bischoff, J.L., And Fyfe, W.S., 1968, Catalysis, inhibition, and the calcite–aragonite problem: [Part] 1, The aragonite–calcite transformation: *American Journal of Science*, v. 266, p.65–79.

Bodine M.W., Holland H.D. and Borcsik M. (1965) – Coprecipitation of manganese and strontium with calcite: *Symposium on problems of Postmagmatic Ore Deposits*, v. 2. Prague, p. 401-406.

Boni M, Albert Gilg H., Aversa G., Balassone G. (2003) - The “Calamine” of Southwest Sardinia: Geology, Mineralogy, and Stable Isotope Geochemistry of Supergene Zn Mineralization. *Economic Geology* Vol. 98, 2003, pp. 731-748.

Broughton (1974) – Protodolomite and hydromagnesite in cave deposits of Sumidero Tenejapa, Chiapas, Mexico: *Bol. Soc. Venez. Espeleo*, v.5, no.1, p.19-25.

Broughton, P.L., 1983a, Lattice deformation and curvature in stalactitic carbonate: *International Journal of Speleology*, v. 13, n. 1-4, p. 19-30.

Broughton, P.L., 1983b, Environmental implications of competitive growth fabrics in stalactitic carbonate: *International Journal of Speleology*, v. 13, n. 1-4, p. 31-42.

Broughton, P.L., 1983c, Secondary origin of the radial fabric in stalactitic carbonate: *International Journal of Speleology*, v. 13, n. 1-4, p. 43-66. Broughton, 1983;

Budd D.A. & Hiatt E.E. (1993) – Mineralogical stabilization of high-magnesium calcite: geochemical evidence for intracrystal recrystallization within Holocene porcellaneous foraminifera: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 63, p. 261-274.

Burton E.A., and Walter L.M. (1987) - Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: temperature or carbonate ion control?: *Geology*, v. 15, p.111–114.

Burton E. A. and Walter L. M. (1991) The effects of PCO<sub>2</sub> and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 777–785.

Cabrol P. (1978) – contribution à l'étude du concrétionnement carbonate des grottes du Sud de la France, morphologie, génèse, diagenèse. *Memoires du Centre d'études et de recherches géologiques et hydrogéologiques* 12.

Cabrol P. (1997). - The Blue Cave, France. In: Hill, C. and Forti, P., 1997. *Cave Minerals of the World*. Second Edition, National Speleological Society, pp 312-316.

Caddeo G., Caredda A.M., De Waele J., Frau F. (2008). Il ricco patrimonio speleotemico della Grotta di Is Zuddas (Santadi, Sardegna sud-occidentale). *Atti del XX Congresso Nazionale di Speleologia*, 27-30 Aprile 2007, Iglesias (Italia), *Memorie dell'Istituto Italiano di Speleologia*, s.II, vol. XXI, 296-307.

Carlson W.D. (1983) – The polymorphs of CaCO<sub>3</sub> and the aragonite-calcite transformation, in R. J. Reeder, ed., “Carbonates: Mineralogy and Chemistry”, *Mineralogical Society of America*.

Carmignani L., Oggiano G., Barca S., Conti P., Eltrudis A., Funedda A. & Pasci S. (1998) – *Geologia della Sardegna (note illustrative della carta geologica della Sardegna a scala 1:200000)*. Mem. Des. Della Carta geol. D'It.

Cervellati R., Forti P., e Zavatti R. 1971 – L'aragonite azzurra sarda. *Speleol. Emiliana* (Bologna) 3, 7. pp 43-60.

Cerling T.E. (1984) – The stable isotope composition of modern soil carbonate and its relationship to climate: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 71, p. 229–240.

Cidu R. & Frau F. (2009) – Distribution of trace elements in filtered and non filtered aqueous fractions: Insight from rivers and streams of Sardinia (Italy). *Applied Geochemistry*, 24, 611-623.

Clark I. D. & Fritz P. (1997) – *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, New York.

Curl R.L. (1962) – The aragonite - calcite problem. *Bulletin of the National Speleological Society* 24 (1), 57-73.

Davis K.J., Dove P.M. and De Yoreo J.J. (2000) – The role of Mg<sup>2+</sup> as an impurity in calcite growth: *Science*, v. 290, p. 1134–1137.

Dawkins W.B. (1874) – Cave hunting. III. The caves of Yorkshire: *Macmillan's Mag.*, v. 24, no. 5, p. 357-366.

De Choudens-Sanchez V., & Gonzales L.A. (2003) – Instantaneous supersaturation experiments: investigating the role of CO<sub>2</sub> controlled supersaturation on high magnesium calcite and aragonite precipitation: *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, v. 35, p. 598–599.

De Choudens-Sanchez V. & Gonzales L.A. (2009) – Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of CaCO<sub>3</sub> Saturation State and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism. *Journal of Sedimentary Research*, v. 79, 363–376.

De Waele J., Frau F., Lorrai M. (2001) – Geochimica delle acque e minerogenesi nella grotta di Is Zuddas (Santadi, Sardegna sud- occidentale). Atti del Convegno: Il Carsismo e la Ricerca Speleologica in Sardegna.

Denniston R.F., Gonzalez L.A., Asmerom Y., Baker R.G., Reagan M.K., Bettis III E.A. (1999a) – Evidence for increased cool season moisture during the middle-Holocene. *Geology* 27, 815–818.

Dorale J.A. & Liu Z. (2009) – Limitations of hendy test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication. *Journal of Cave and Karst Studies*, v. 71, no. 1, p. 73–80.

Drever J.I. (1982) – *Geochemistry of natural waters*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 388 p.

Dreybrodt W. (1980) – Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems: *Chemical Geology*, v. 29, p. 89–105.

Dreybrodt, W. (2008) – Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 4712–4724.

Dreybrodt, W. & Scholz, D. (2008) – Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, p. 734–752.

Dublyansky Y.V. & Pachenko S.E. (1997) – Cave Popcorn – an aerosol speleothems? *Proc. 12th Int. Cong. Speleol.*, La Chaux-de-Fonds, Vol.1, p. 271-274.

Eugster H.P. & Hardie L.A. (1978) - Saline lakes, In: Lerman A. (ed), *Lakes, Chemistry, Geology and Physics*. Springer –Verlag, pp 237-293.

Fairchild et al. (1999). Interactions of calcareous suspended sediment with glacial meltwater: a field test of dissolution behaviour: *Chemical Geology*, v. 155, p. 243–263..

Fairchild I. J., Borsato A., Tooth A. F., Frisia S., Hawkesworth C. J., Huang Y., McDermott F., and Spiro B. (2000). Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. *Chem. Geol.* 166, 255–269.

Fairchild I.J., Smith C.L., Baker, A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott, F. and E.I.M.F. (2006) – Modification and preservation of environmental signals in speleothems: *Earth Science Reviews* 75,105-153.

Fernandez-Diaz L., Putnis A., Prieto M. and Putnis C.V. (1996). The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium: *Journal of Sedimentary Research*, v. A66, p. 482–491.

Fersman A.E. (1935) – Achievements of Soviet mineralogy and geochemistry during recent years, 1929-1934: Moscow-Leningrad, Izdatel'stvo A. N. S. S.S.R. In Russian.

Filipov A. F. (1990) – Formation conditions of aragonite in some caves from Pestera karst region, W. Rhodopes: *Ann. Sofia Univ., Geol. Geogr.*, v. 79, no. 1.

Finlayson B.L. & Web J.A. (1988) – Evolution of ground water in Californian granites: evidence from speleothems: *Cave Sci.*, v.12, no. 1, p. 3-8.

Fischbeck R. & Muller G., 1971 – Monohydrocalcite, hydromagnesite, nesqueonite, dolomite, aragonite and calcite in speleothems of the Frankische Schweiz, Western Germany: *Contrib. Min. Petrol.*, v. 33.

Fisher J.R. & White W.B., 1962 – On the formation of calcite and aragonite: a review: *Netherworld News*, v. 10, no. 7, p. 103-114.

Friedman I., O'Neil J. and Cebula G. (1982) – Two new carbonate stable isotope standards. *Geostandards Newsletter* 6, 11-12.

Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I.J., McDermott, F., And Selmo, E.M., (2002) - Aragonite–calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France); environment, fabrics, and carbonate geochemistry: *Journal of Sedimentary Research*, v. 72, p. 687–699.

Folk R.L. & Assereto R. (1976) – comparative fabrics of length-slow and length-fast calcite and calcitized aragonite in a olocene speleothem, Carlsbad Cavers, New Mexico: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 46, n. 3, p. 486-496.

Folk R.L. (1965). Some aspects of recrystallization in ancient limestones, in Pray, L.C., &

Murray, R.C. (eds.), *Dolomitization and limestone diagenesis*: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 13, p. 14-48.

Ford D.C. & Williams P.W. (1989) – *Karst Geomorphology and Hydrology*. Chapman & Hall, London, 601 pp.

Forti P. (2010) - Peculiar minerogenetic mechanisms occurring in the cavern environment. IMA 2010 Abstracts.

Forti P. & Perna G (1983) – Concrezioni e cristallizzazioni nei Karst dell'Iglesiente (Sardegna SW). XIV Congr. Naz. Speleol., *Le grotte d'Italia*, 11, pp 421-430, Bologna.

Forti P. & Perna G (1985) – L'ipercarsismo (con particolare riguardo all'Iglesiente, Sardegna Sud-Occidentale). *Natura Alpina* 36 (2-3), 85-99, Trento.

Forti P. & Perna G. (1982) – Orientazione dei cristalli di calcite nelle crevasse della miniera di Nebida (Sardegna Sud-occidentale). *Periodico di mineralogia*, 51, pp. 155-160, Roma.

Forti P. & Perna G. (1983) – Studio morfologico e genetico delle pisoliti di aragonite rinvenute in due gallerie minerarie presso Iglesias (Sardegna SW): *Atti XIV cong. Naz. Speleol.*, 1982.

Gafford E.L. (1969) – Experimental determination of partition coefficient for calcium, strontium and barium in aragonite precipitated from sea water at low temperature. Ph D. Dissertation, University of Oklahoma, 81 p.

Gascoyne M. (1977) – Trace element geochemistry of speleothems. Proceedings of the 7th Intern. Speleol. Congress, Sheffield, England, 205-207.

Gascoyne M. (1983) – Trace element partition coefficient in the calcite water system and their paleoclimatic significance in cave studies: *Journal of Hydrology*, v. 61, p. 213-222.

Given, R.K. & Wilkinson, B.H. (1985). Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 55, p. 109–119.

Gonfiantini, R. (1978) – Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature* 271, 534-536.

Gonzales 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*: New York, Springer-Verlag, p. 81–101.

Gonzalez L.A., Carpenter S.J. and Lohmann K.C. (1992) - Inorganic calcite morphology: roles of fluid chemistry and fluid flow: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 62, p. 382–399.

Goto M. (1961). – Some mineralo-chemical problems concerning calcite and aragonite, with special reference to the genesis of aragonite. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser IV Geol. Mineral.* 10, 571 – 640.

Grigor'ev, D.P.& Zhabin, A.G. (1975). *Ontogeny of minerals. Individuals*: Nauka, Moscow, 200 p. In Russian.

Grigor'ev D.P. (1961) - *Ontogeny of minerals*: Lvov, Izdatel'stvo L'vovskogo Univ. In Russian. English translation 1965, Israel Program for Scientific Translations, 250 p.

Hill C. & Forti P. (1997) – *Cave Minerals of the World, Second Edition*: Huntsville, Alabama, National Speleological Society, 463 p.



Hendy C.H. (1971) – The isotopic geochemistry of speleothems-I: The calculations of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimate indicators: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 35, p. 801–824.

Holland H.D., Kirsipuu T.V., Huebner J.S. and Oxburgh U.M. (1964). On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *Journal of Geology* 72, 36-67.

Howson M.R. Pethybridge A.D. and House W.A. (1987) – Synthesis and distribution coefficient of low-magnesium calcite: *Chemical Geology*, v. 64, p. 79-87.

Huang Y. & Fairchild I.J. (2001). - Partitioning of Sr<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (1), 47-62.

Huang Y., Fairchild I.J., Borsato A., Frisia S., Cassidy N.J., McDermott F. And Hawkesworth C.J. (2001) - Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology* 175, 429-448.

Huff L. C. (1940) – Artificial helictites and gypsum flowers: *Jour. Geol.*, v. 48, no. 6, p. 641-659.

Jimenez-Lopez C., Romanek C.S., Huertas F.J., Ohmoto H., Caballero E. (2004). Oxygen isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (16), 3367–3377.

Jimenez-Lopez C., Romanek C.S., Caballero E. (2006). Carbon isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (16), 1163–1171.

Jones B., & Kahle C.F. (1993) - Morphology, relationship, and origin of fiber and dendrite calcite crystals: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 63, n. 6, p. 1018-1031.

Kantor, B.Z., (1997) – Besedi o mineralakh (Discussions about minerals): Nazran, Astrel, 136 p. In Russian. Republished in English 2003, as *Crystal growth and development interpreted from a mineral's present form: Mineralogical Almanac*, v. 6.

Katz A. (1973a) – Interaction of aqueous  $Mg^{2+}$  with growing calcite crystals and its effect on the aragonite–calcite transformation between 25 and 90 degrees Celsius: American Association of Petroleum Geologists, Bulletin, v. 57, p. 787.

Katz A. (1973b) – The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90° C and one atmosphere: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 37, p. 1563–1586.

I.J.Kelleher & S.A.T. Redfern (2002) – Hydrous calcium magnesium carbonate, a possible precursor to the formation of sedimentary dolomite. *Molecular Simulation*, Vol. 28, (6-7), pp. 557-572.

Kendall A. C. & Broughton, P.L.(1978) – Origin of fabrics in speleothems composed of columnar calcite crystals: *Journal of Sedimentary Petrology*, v, 48 n. 2, p. 519- 538.

Kendall A. C. & Broughton, P.L. (1977) – Discussion : Calcite and aragonite fabrics, Carlsbad Caverns: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 47, n. 3, p. 1397-1400.

Kendall A. C. (1977) – Fascicular-optic calcite:a replacement of bundled acicular carbonate cements: *Journal of Sedimentary Petrology*, v.47, n. 3, p.1056-1062.

Kendall A.C. (1985) – Radial fibrous calcite: Areappraisal, in Schneiderman, N., and Harris, P.M. (eds.); *Carbonate Cements*, Society of Economic Petrologists and Mineralogists Special Publication no. 36, p. 59-77.

Kendall A. C. (1993) – Discussion: Columnar calcite in speleothems: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 63, n. 3, p. 550-552.

Kitano Y. & Kanamori N. (1966) – Synthesis of magnesian calcite at low temperatures and pressures. *Geochem. J. (Japan)* 1,1 – 10.

Kitano Y. & Kawasaki N. (1958) – Behavior of strontium ion in the process of calcium carbonate separation from bicarbonate solution. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 6, 63-74.

Kitano Y., Kanamori N., Oomori T. (1971) – Measurements of distribution coefficients of strontium and barium between carbonate precipitate and solution – abnormally high values of distribution coefficients at early stages of carbonate formation: *Geochemical Journal*, v. 4, p. 183-206.

Kolo K., Keppens E., Preat A., Philippe C. (2007) – Experimental observations on fungal diagenesis of carbonate substrates. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, G01007, doi:10.1029/2006JG000203.

Korshunov V.V. & Shavrina E.V. (1998) – Gypsum speleothems of freezing origin: *Journal of Cave and Karst Studies*, v. 60, n. 3, p. 146-150.

Last W.M., (1982) – Holocene carbonate sedimentation in Lake Manitoba, Canada: *Sedimentology*, v. 29, p. 691–704.

Lauritzen S.E., Ford D.C. and Schwarcz H.P. (1986) – Humic substances in speleothems matrix- paleoclimatic significance: *Proc. 9th Int. Cong. Speleol.*, Barcelona, v.2, p. 77-79.

Lippmann F. (1973) – *Sedimentary Carbonate Minerals*: New York, Springer-Verlag, 228 p.

Longinelli & Deganello (1999) – *Introduzione alla Geochimica*, UTET, 460 pp.

Lorens R.B. (1981) – Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, 533-561.

Maleev M.N., (1971) – Properties and genesis of natural filamentary crystals and their aggregates: Nauka, Moscow, 180 p.

Maleev M.N., (1972) – Diagnostic features of spherulites formed by splitting of a single crystal nucleus. Growth mechanism of chalcedony: *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, v. 18, p. 1-16.

Maltsev V.A., (1989) – The influence of season changes of the cave microclimate to the gypsum genesis: Proceedings of the 10th International Congress of Speleology, Budapest, v. 3, p. 813-814.

Maltsev V.A., (1993) – Minerals of the Cupp Coutunn karst cave system, southeast Turkmenistan: World of Stones, Moscow, v. 1, p. 5-30.

Maltsev V.A., (1996) – New levels in the minor mineral bodies hierarchy: Journal of Cave and Karst Studies, v. 58, n. 3, p. 204-205.

Maltsev V.A., (1997) – Stalactites, crstlactites, corlactites, tuflactites – 4 types of stalactite like formations, generated from crystallization environments with different physical properties: Proceedings of the 12th International Congress of Speleology, La Chaux-de-Fonds, Switzerland, v.1,p. 267-270.

Maltsev V.A., (1997) – Speleothems of aerosol origin: discussion. Journal of Cave and Karst Studies, p. 43-44.

Maltsev V.A., (1998) – Stalactites with internal and external feeding: Proceedings of the University of Bristol Speleological Society, v. 21, n.2, p. 149-158.

Martini J.E. (1987) – Contribution to the mineralogy of the Cango caves. South African Speleol. Assoc. Bull., v. 28, p. 18-28.

Mayer H.G. (1984) – The influence of impurities on the growth rate of calcite: Journal of Crystal Growth, v. 66, p. 639–646.

McCrea J.M. (1950) – The isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale - J. Chem. Phys., 18, 849.

McDermott F. (2004) – Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review: Quaternary Science Reviews, v. 23, p. 901–918

Moore G. W. (1952) – Speleothem-a new cave term: National. Speleological. Society. News, v. 10, no. 6.

Moroshkin V. V. (1976) – On the genesis of aggregates of cristallite type. In: New data on minerals of the USSR, 25. Nauka, Moscow.

Moroshkin V. V. (1986) – Karstotypic mineralization: Mineralogicheskii Journal, Kiev, v. 8, no. 5, p. 10-20.

Morse & Bender, 1990; Morse, J.W. & M.L. Bender (1990) – Distribution coefficients in calcite: an examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology*, 82, 265-277.

Morse J.W. & Mackenzie F.T. (1990) – *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*: Amsterdam, Elsevier, *Developments in Sedimentology* 48, Elsevier, 696 p.

Morse J.W. (1983) – The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation, in Reeder, R.J., ed., *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, p. 227–264.

Morse J.W., Wang Q. and Tsio M.Y. (1997) – Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO<sub>3</sub> precipitates from seawater: *Geology*, V. 25, P. 85–87

Mucci A. & Morse J.W. (1983) – The incorporation of Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> into calcite overgrowths: influence of growth rate and solution composition: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 47, p. 217–233.

Mucci A. (1986) – Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: quantitative influence of orthophosphate ions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, p. 2255–2265.

Mucci, A. (1987) – Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 1977–1984.

Mucci, A. (1988) – Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahrite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1859-1868.

Murray J. W. (1954) – The deposition of calcite and aragonite in caves: *jour. Geol.*, v. 62.

Onac B. (1997) - Crystallography of Speleothems, in Hill, C., and Forti, P., eds., *Cave Minerals of the World, Second Edition*: Huntsville, Alabama, National Speleological Society, p. 230–235.

Nordstrom D.K. (1977) – Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41. pp. 1835-1841.

Osborne R.A.L. (1978) – Structure, Sediments and Speleogenesis at Cliefden Caves, New South Wales, *Helictite*, 16(1), 3-32.

Parkhurst D.L. (1995) – User's guide to PHREEQC – A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water-Resources Investigations Report 95-4227, 143 pp.

Pillola G.L. (1991) – Trilobites du Cambrien inférieur du SW de la Sardaigne, Italie. *Paleontol. It.*: 78, 1-173, Pisa.

Pillola et al. (1995) – The Lower Cambrian Nebida Group of Sardinia. In: Cherchi A. (Ed.), 6<sup>th</sup> Paleobenthos International Symposium, Guide-Book. Cagliari, October 25-31, 1995. *Rend. Sem. Fac. Univ. Cagliari (suppl. Vol. 65,1995)*: 27-62, Cagliari.

Paquette J., Reeder R.J. (1990) – Single – crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals. *American Mineralogist*, Volume 75, pages 1151-1158.

Perna G. (1989) – Genesi delle concrezioni coralloidi e dei cristalli: *Speleologia*, no. 20, p.40-45.

Pingitore N.E., Eastman M.P. (1985) – Barium partitioning during the transformation of corals from aragonite to calcite: *Chemical Geology*, v. 48, p. 183-187.

Polyak V.J. (1992) – The mineralogy, petrography and diagenesis of carbonate speleothems from caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico. Unpub. M.S. Thesis, Texas Tech. University, Texas, USA, 165 pp.

Railsback L.B., Fleisher C.J., Brook G.A., Jian C. and Kalin R. (1994) – Environmental controls on the petrology of a late Holocene speleothem from Botswana with annual layers of aragonite and calcite: *Journal of Sedimentary Research*, v. 64, p. 147–155.

Railsback L.B. (1999) – Patterns in the compositions, properties, and geochemistry of carbonate minerals: *Carbonates and Evaporites*, v. 14, p. 1-20.

Roberts N., Smart P.L. and Baker A. (1998) – Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* 154, 237-246.

Romanek C., Grossman E., Morse J. (1992) – Carbon isotopic fractionation in synthetic calcite, effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 419–430.

Roques H. (1965) – Sur la genèse des formations aragonitiques naturelles: *Ann. de Spéléol.*, v. 20, no. 1.

Rowling J. (2004) – Studies on Aragonite and its Occurrence in Caves, including New South Wales Caves. *Journal & Proceedings of the Royal Society of New South Wales*, Vol. 137, p. 123-149.

Self C. A. & Hill C. A. (2003) – How speleothems grow: an introduction to the ontogeny of cave minerals. *Journal of Cave and Karst Studies* 65(2): 130-151.

Shcherban M., Fiman M., Koman D. (1961) – Caves of Romania. Meridiany, Bucharest.

Siegal F.R. & Reams M. W. (1966) – Temperature effect on precipitation of calcium carbonate from calcium bicarbonate solutions and its application to cavern environments. *Journal of Sedimentology*, vol. 7, 241-248.

Slyotov V.A. (1985) – Concerning the ontogeny of crystallicite and helictite aggregates of calcite and aragonite from the karst caves of southern Fergana: *Novye Dannye o Mineralakh CCCP (New Data on Minerals)*, Nauka, Moscow, v. 32, p. 119-127. In Russian. English translation 1999, *Cave geology*, v. 2, no. 4, p. 196-208.

Sommer M.A. & Rye M. (1978) – Oxygen and carbon isotope internal thermometry using benthic calcite and aragonite foraminifera pairs. In *Short Papers 4th International Conference, Geochronology, Cosmochemistry, Isotope Geology*; USGS Open-File Rept. 78-701, 408-410.

Stepanov V.I., (1965) – Exploration de la succession de cristallisation des agregats mineraux comme l'une des facon d'etude de l'histoire de la formation des grottes a concretions calcaires (abst.): *4th International Congress of Speleology, Ljubljana, Yugoslavia. Summaries of lectures*, p. 54-55. In French.

Stepanov V.I. (1970) – On the genesis of so-named “collomorphic” mineral aggregates, in *Ontogenetic methods of studying minerals*: Nauka, Moscow, p. 198-206. In Russian.

Stepanov V.I. (1971) – Crystallization processes periodicity in karst caves: *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya imini A.E. Fersmana*, Moscow, n. 20, p. 198-206. In Russian. English translation, 1999, *Cave Geology*, v. 2, no. 4, p. 209-220.

Stepanov V.I. (1973) – On aims and methods when studying crystallization sequences in ore mineral aggregates; in *Issledovaniya voblasty prikladney mineralogii i kristalokimii*: Institute of Geology, Geochemistry, and Crystallography of Rare Elements, Moscow, p. 3-10. In Russian.

Stepanov V.I. (1997) – Notes on mineral growth from the archive of V. I. Stepanov (1924-1988): *Proceedings of the University of Bristol Speleological Society*, v. 21, n. 1, p. 25-42.



Tarutani T., Clayton R. N., and Mayeda T. K. (1969) – The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 987-996.

Terada J. (1953) – Crystal structure of the Ba, Sr and Ca triple carbonate. *J. Phys. Soc. Japan* 8, 158 – 164.

Tesoriero A. J. & Pankow J. F. (1996) – Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(6), 1053–1063.

Thrailkill J.V. (1968) – Dolomite cave deposits from Carlsbad Caverns. *Journal of Sedimentary Petrology* 38 (1), 141–145.

Thrailkill J.V. (1971) – Carbonate deposition in Carlsbad Caverns. *Journal of Geology*, 79, 683-695.

Turner K. (2002) – Chromophores Producing Blue Speleothems at Cliefden, NSW. *Helictite* 38(1): pp. 3-6.

Turner J. V. (1982) – Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1183-1191.

Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S. and McKinney C.R. (1951) – Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and Southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* 62, 399-416.

Urbani P.F.& Delgado E. (1995) – Una ocurrencia de sepiolita en la Cueva Ricardo Zuloaga, Penon de las Guacas, Mirando. 45° Conv. Annual. Aso VAC, USB, *Acta Cient. Venez.*, v. 46, supl. 1 p. 68-69.

Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E. and Griffin W.L. (2001) – Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester P (ed) *Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences: principles and applications*. Mineralog. Assoc. Can., Short Course, 29, 239-243.

Veizer J. et al. (1999) –  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology* 161, 59-88.

Verheyden S. (2004) – Trace elements in speleothems: a short review of the state of the art. *International Journal of Speleology*, 33 (1/4), 97-104.

White W.B. (1981) – Reflectance spectra and color in speleothems: *Natl. Speleol. Soc. Bull.*, v. 43, no. 1, p. 20-26.

White W.B. (1997) – Color of speleothems. In: Hill C.A. and Forti P. *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, ed., 239-244.

Zeller E.J. & Wray J.L. (1956) – Factors influencing precipitation of calcium carbonate. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* 40, 140-152.

Zhabin A. G. (1979) – *Ontogeny of minerals. Aggregates*: Nauka, Moscow, 300 p.

## **Ringraziamenti**

*Innanzitutto vorrei ringraziare il mio tutor, Franco Frau, per la sua costante presenza e disponibilità durante i 3 anni di questa ricerca.*

*Un grande ringraziamento va poi a Bruce Railsback, che mi ha accolto come un figlio nel periodo trascorso all'estero, contribuendo in maniera rilevante alla realizzazione di quest'opera. Grazie anche a Jo De Waele per l'aiuto prestatomi durante la ricerca bibliografica, i campionamenti ed in tante altre occasioni. Grazie a Giovanni Zanchetta per i suggerimenti e la revisione del testo.*

*Un ringraziamento è rivolto inoltre a tutti i tecnici e ricercatori che mi hanno assistito durante le analisi di laboratorio ed in particolare a Francesca Podda, Julie Cox, Chris Fleisher, Claudia D'Oriano, Gabriele Cruciani ed Elodia Musu.*

*Ringrazio infine tutti i miei compagni di avventura in grotta, senza i quali questo lavoro non sarebbe stato possibile. Grazie in particolare a Stefano Diana, Giorgio Sulas, Emilio Secci, Mauro Messina, Ubaldo Sanna, Silvestro Papinuto e soprattutto a Carlo Sulas.*